

Produção de Hidrogênio via Hidrólise de Ácido Fórmico Utilizando Nanopartículas de Paládio Suportadas em Nanofolhas de Carbono Funcionalizadas

Lucas M. P. do Nascimento¹, Maria A. de Oliveira², Joyce dos S. Farias², Davi V. Correia², Joanna K. Barros³, Bráulio S. Barros^{4*}

¹Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Anibal Fernandes, Cidade Universitária, 50740-560, Recife/PE, Brazil

²Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Anibal Fernandes, Cidade Universitária, 50740-560, Recife/PE, Brazil.

³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Anibal Fernandes, Cidade Universitária, 50740-560, Recife/PE, Brazil.

⁴Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Anibal Fernandes, Cidade Universitária, 50740-560, Recife/PE, Brazil

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho apresenta a síntese de um catalisador sustentável à base de nanopartículas de paládio (Pd) suportadas em nanofolhas de carbono obtidas a partir da biomassa da cana-de-açúcar. O material carbonáceo foi funcionalizado com arginina para a inserção de grupos amino. A amostra final, contendo 1% de Pd, foi caracterizada por MEV e DRX, revelando alta dispersão metálica e morfologia lamelar. O desempenho catalítico foi avaliado na desidrogenação do ácido fórmico, com destaque para a condição a 60 °C, na qual foram produzidos 110 mL de gás em aproximadamente 51 minutos, com um HGR de 107,84 mL g⁻¹ min⁻¹. Os resultados demonstram que o catalisador desenvolvido apresenta elevada atividade, seletividade e estabilidade, sendo uma boa alternativa para a produção de hidrogênio.

Palavras-chave: hidrogênio, ácido fórmico, nanofolhas de carbono, paládio, catálise heterogênea.

ABSTRACT - This study presents the development of a sustainable catalyst based on palladium (Pd) nanoparticles supported on carbon nanosheets derived from sugarcane biomass. The carbon material was functionalized with arginine to introduce amino groups, enhancing metal anchoring. The final sample, containing 1% Pd, was characterized by SEM and XRD, showing high metal dispersion and a lamellar morphology. Catalytic performance was evaluated in the formic acid dehydrogenation reaction, with the best result at 60 °C, where 110 mL of gas were produced in approximately 51 minutes, reaching an HGR of 107.84 mL g⁻¹ min⁻¹. The results demonstrate that the developed catalyst exhibits high activity, selectivity, and stability, representing a good alternative for hydrogen production.

Keywords: hydrogen, formic acid, carbon nanosheets, palladium, heterogeneous catalysis.

Introdução

A produção sustentável de hidrogênio é um dos pilares da transição energética, e a desidrogenação do ácido fórmico (HCOOH) surge como uma rota promissora devido à sua alta densidade de hidrogênio (~4,3 %) e segurança no manuseio. Essa reação ocorre sob condições brandas e gera apenas CO₂ como subproduto, sendo atrativa para células a combustível [1].

Catalisadores à base de paládio (Pd) suportados em materiais carbonáceos dopados com heteroátomos, como nitrogênio, têm apresentado elevado desempenho catalítico, promovendo maior dispersão do metal, estabilidade térmica e seletividade para a geração de H₂ com mínima formação de CO₂ [2,3]. Neste estudo, destaca-se o uso de um suporte carbonáceo obtido a partir de biomassa de cana-de-açúcar, uma rota sintética sustentável que valoriza resíduos agrícolas e confere ao material boa funcionalização e estrutura adequada à ancoragem do Pd.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver e avaliar um catalisador à base de Pd ancorado em nanofolhas de carbono funcionalizadas, visando à produção eficiente e seletiva de hidrogênio por meio da desidrogenação do ácido fórmico.

Experimental

Síntese das nanofolhas de carbono e preparação do catalisador

As nanofolhas de carbono foram obtidas a partir de biomassa de cana-de-açúcar, a qual passou por ativação química seguida de pirólise. Posteriormente, as nanofolhas foram funcionalizadas com arginina, promovendo a introdução de grupos amino em sua superfície. A etapa seguinte consistiu na impregnação de paládio, utilizando uma proporção de 1% de Pd e 99% de nanofolhas. O material final, denominado NFC-Pd100%, foi então empregado nas análises de caracterização e nos testes de produção de gás via desidrogenação do ácido fórmico.

Resultados e Discussão

A imagem obtida por MEV mostra estruturas lamelares e sobrepostas, características de nanofolhas de carbono, além de uma superfície rugosa e porosa, ideal para ancoragem de espécies metálicas (Figura 1).

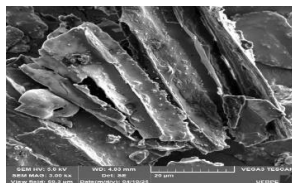


Figura 1 - Micrografia do material NFC-Pd_{100%}

Segundo Lin e colaboradores [2], a morfologia do suporte influencia significativamente na atividade catalítica do catalisador, uma vez que estruturas em folha favorecem a difusão de reagentes e a melhor exposição dos sítios ativos metálicos. Além disso, Kim e colaboradores [3] demonstraram que a dopagem com heteroátomos, especialmente nitrogênio, aumenta a afinidade entre o Pd e o suporte, evitando a migração e sinterização das nanopartículas mesmo após ciclos reacionais repetidos.

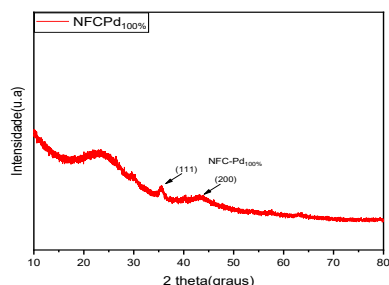


Figura 2 – Difratograma do material NFC-Pd_{100%}

O difratograma da amostra possui um padrão característico de carbono amorfo, com um halo largo centrado entre 20° e 30° (2θ) (Figura 2). Esse comportamento é típico de materiais carbonáceos com baixa cristalinidade, como nanofolhas de carbono preparadas por métodos hidrotermais ou pirolíticos. A ausência de picos intensos e bem definidos do paládio metálico (Pd⁰), normalmente localizados próximos a 40°, 46° e 68° (planos (111) e (200), respectivamente), pode ser atribuída à alta dispersão do Pd na matriz de carbono, resultando em partículas com tamanho inferior a 2 nm, ou mesmo na forma de átomos isolados (single atoms) [1,2].

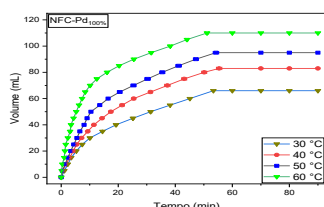


Figura 3 - Volume de gás produzido (CO₂ + H₂) em função do tempo durante a desidrogenação do AF, utilizando o NFC-Pd_{100%} como catalisador

A Figura 3 mostra que a maior produção de gás (H₂ + CO₂) ocorreu a 60 °C, com 110 mL gerados em

aproximadamente 51 minutos de reação, resultando em uma taxa de geração de hidrogênio (HGR) de 107,84 mL g⁻¹ min⁻¹. O aumento da temperatura contribuiu para uma cinética mais favorecida, o que explica o melhor desempenho observado nessa condição, como também reportado por [2], que destacam o efeito positivo da temperatura na velocidade da reação de desidrogenação do ácido fórmico.

A boa atividade catalítica observada pode estar relacionada à combinação entre a estrutura lamelar do suporte e a presença de paládio bem disperso, que tende a facilitar a adsorção de espécies reacionais [1–3], favorecendo a catálise. Estudos anteriores relataram HGRs entre 80 e 120 mLg⁻¹min⁻¹ para sistemas Pd/C dopados com N operando em condições similares, o que demonstra que o desempenho obtido neste trabalho está dentro da faixa esperada para catalisadores eficientes [3].

Conclusões

O catalisador NFC-Pd100, apresentou alta eficiência na desidrogenação do ácido fórmico. O sistema a 60 °C resultou no melhor desempenho, com alto HGR e produção rápida de gás. As análises confirmaram boa dispersão metálica e morfologia, indicando que o material é uma alternativa promissora e sustentável para a produção de hidrogênio em condições brandas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FACEPE e CAPES-Brasil. Os autores também agradecem à Central Analítica do DQF-UFPE e à Central Multiusuário do DF-UFPE.

Referências

1. Li, H.; Zhang, J.; Gui, Y.; Li, J. Pore Expansion of N-Doped Carbon as Support of Pd Catalyst for Formic Acid Dehydrogenation. *Energy & Fuels*, **2024**, 38, 23836–23846. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04038>
2. Lin, Z.; Liu, O.; Guan, S.; et al. Self-crosslinked N-doped carbon dot supported Pd as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at room temperature. *Sustainable Energy & Fuels*, **2023**, 7, 3096–3105. <https://doi.org/10.1039/D3SE00407D>
3. Kim, Y.; Kim, D. H. Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over a Pd supported on N-doped mesoporous carbon catalyst: A role of nitrogen dopant. *Applied Catalysis A: General*, **2020**, 608, 117887. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117887>