



SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DEPOSITADAS EM KNbO_3 E A AVALIAÇÃO DO EFEITO CATALÍTICO NA EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO A PARTIR DO NaBH_4

SYNTHESIS OF TRANSITION METAL NANOPARTICLES DEPOSITED IN KNbO_3 AND THE EVALUATION OF THE CATALYTIC EFFECT ON THE EVOLUTION OF HYDROGEN FROM NaBH_4

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE METALES DE TRANSICIÓN DEPOSITADAS EN KNbO_3 Y EVALUACIÓN DEL EFECTO CATALÍTICO SOBRE LA EVOLUCIÓN DEL HIDRÓGENO A PARTIR DE NaBH_4

Tulho Martins dos Reis^{1*}, **Aléxia Caroline de Castro**², **Victor Nogueira da Silva**³, & **Renata Pereira Lopes Moreira**⁴

^{1 2 3 4} Universidade Federal de Viçosa, Viçosa

^{1*} tulho.reis@ufv.br ² alexia.alves@ufv.br ³ victor.n.silva@ufv.br ⁴ renata.plopes@ufv.br

PALAVRAS-CHAVE: Evolução de Hidrogênio, Niobato de Potássio, Nanopartículas, Boro-Hidreto de Sódio.

KEYWORDS: *Hydrogen Evolution, Potassium Niobate, Nanoparticles, Sodium Borohydride.*

PALABRAS CLAVE: *Desprendimiento de Hidrógeno, Niobato de Potasio, Nanopartículas, Borohidruro de Sodio.*

*Autor Correspondente: Reis, T. M, dos.

RESUMO

A partir da hidrólise do NaBH_4 , tem-se a evolução do H_2 , que é um processo espontâneo e cineticamente lento. Sendo assim, nanopartículas (NPs) de metais de transição depositadas KNbO_3 podem ser utilizadas como catalisadores. Assim, os objetivos do presente trabalho foram o desenvolvimento de catalisadores pela deposição de NPs de metais de transição em KNbO_3 e a avaliação da influência na evolução do H_2 a partir do NaBH_4 . A síntese do suporte ocorreu pela via hidrotérmica, enquanto que a das NPs pela redução em solução sais precursores. Em relação às NPs monometálicas avaliadas (Pt, Pd, Ni, Au e Co), as melhores atividades catalíticas foram para Pt e Ni. Em relação à composição bimetálica, foi para a composição 1:3 (Ni:Pt, mol/mol). Conclui-se que foi possível desenvolver materiais promissores à base de nióbio, cuja maior reserva mundial se encontra no Brasil, para emprego catalítico na evolução do hidrogênio.

ABSTRACT

From the hydrolysis of NaBH_4 , there is the evolution of H_2 , which is a spontaneous and kinetically slow process. Therefore, transition metal nanoparticles (NPs) deposited in KNbO_3 can be used as catalysts. Thus, the objectives of the present work were the development of catalysts for the deposition of transition metal NPs in KNbO_3 and the evaluation of the influence on the evolution of H_2 from NaBH_4 . The synthesis of the support occurred via the hydrothermal route, while that of the NPs occurred via reduction of the precursor salt solution. Regarding the NPs evaluated (Pt, Pd, Ni, Au and Co), the best effects observed were for Pt and Ni. Regarding the bimetallic composition, the best effect was for the 1:3 composition (Ni:Pt, mol/mol). The process efficiency increased with increasing support dosage and temperature. It is concluded that it was

possible to develop promising materials based on niobium, the largest world reserve of which is found in Brazil, for use in the evolution of hydrogen.

RESUMEN

A partir de la hidrólisis del NaBH_4 se produce el desprendimiento de H_2 , que es un proceso espontáneo y cinéticamente lento. Por lo tanto, las nanopartículas de metales de transición (NP) depositadas en KNbO_3 pueden usarse como catalizadores. Así, los objetivos del presente trabajo fueron el desarrollo de catalizadores para la deposición de NPs de metales de transición en KNbO_3 y la evaluación de la influencia en la evolución de H_2 a partir de NaBH_4 . La síntesis del soporte se produjo por vía hidrotérmica, mientras que la de las NP se produjo mediante la reducción de la solución salina precursora. Respecto a las NP evaluadas (Pt, Pd, Ni, Au y Co), los mejores efectos observados fueron para Pt y Ni. En cuanto a la composición bimetálica, el mejor efecto fue para la composición 1:3 (Ni:Pt, mol/mol). La eficiencia del proceso aumentó al aumentar la dosis y la temperatura del soporte. Se concluye que fue posible desarrollar materiales prometedores a base de niobio, cuya mayor reserva mundial se encuentra en Brasil, para su uso en la evolución de hidrógeno.



INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de energia que sejam renováveis e ambientalmente benignas tem-se intensificado nos últimos anos. Como fonte alternativa de energia, destaca-se o gás hidrogênio (H₂), porque apresenta uma elevada densidade energética, se comparada à dos demais combustíveis, além da combustão liberar somente vapores de água. No entanto, a sua implementação efetiva como fonte de energia tem sido um desafio no que tange ao seu armazenamento e transporte seguros (Fu et al., 2018).

Como alternativa, pode-se empregar armazenadores de hidrogênio no estado sólido, como o boro-hidreto de sódio (NaBH₄). Nesse caso, o H₂ pode ser produzido através da hidrólise ou termólise desses armazenadores, em um processo denominado evolução do hidrogênio (Min et al., 2023). A sua utilização se deve à elevada capacidade de armazenamento de hidrogênio (10,8 %, m/m), além de ser não tóxico e nem explosivo.

Através da sua hidrólise do NaBH₄, ocorre a evolução espontânea do hidrogênio nas condições ambientes, mas a cinética do processo é lenta (Fu et al, 2018). A cinética pode ser aumentada através do emprego de catalisadores. Embora a catálise homogênea possa ser empregada (meio ácido), tem-se uma melhor eficiência quando se emprega a catálise heterogênea (Tignol & Demirci, 2019). Na catálise heterogênea, o aumento da área superficial dos catalisadores torna o processo mais eficiente. Por isso, pode-se empregar nanopartículas que, devido às suas elevadas áreas superficiais, podem apresentar ótimos efeitos catalíticos (Rodríguez-Álvarez et al., 2023).

Devido ao fato das nanopartículas apresentarem uma tendência espontânea a se aglomerarem, podem ser depositadas sobre um material sólido que se disperse no meio reacional (suporte). Como suporte, pode-se empregar o niobato de potássio (KNbO₃), que é um sólido cristalino de coloração branca, cuja obtenção pode ocorrer pela via hidrotérmica através da reação entre o óxido de nióbio (V) e o hidróxido de potássio (Piskin et al., 2021). Dessa forma, é possível explorar a Química do nióbio, já que o Brasil detém a maior parte da reserva mundial (98%).

METODOLOGIA

Na síntese do KNbO₃, pela via hidrotérmica, empregou-se um reator hidrotérmal (tubo de teflon cilíndrico (100 cm³) e um cilindro espesso de aço). Os reagentes empregados foram óxido de nióbio (V), hidróxido de potássio (razão molar 1:60) e água do tipo II. O sistema foi mantido por 250 °C, durante 24 h. Fez-se a lavagem do material com água do tipo II, seguida de centrifugação (3x, 4000rpm/10min). Por fim, após secagem em estufa por 12 h, a 100 °C, obteve-se o material de interesse.

Na síntese das nanopartículas suportadas, ocorreu a dissolução de uma dada massa do sal precursor do metal de transição de interesse em água, em um béquer. A massa adicionada foi tal que a dosagem do catalisador (metal de transição) fosse 6,89mmol% em relação ao NaBH₄ (0,5 mmol); simultaneamente, ocorreu a dispersão de 25,0 mg suporte (KNbO₃) no meio. Em seguida, o sistema foi agitado (15 min), e, na sequência, injetou-se 1,0 mL de solução de NaBH₄



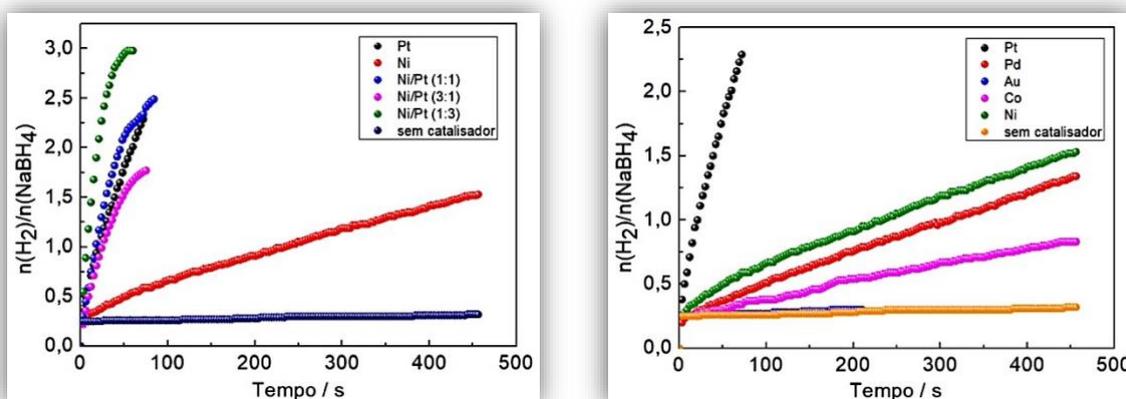
(1,0 mol/L) mantendo-se a agitação. Após lavagem e centrifugação (3 x, água do tipo II, 4000 rpm/10 min), obteve-se o material desejado.

Na geração de hidrogênio, empregou-se um sistema formado por um reator hermeticamente fechado, através de um septor, acoplado a uma bureta, através de mangueiras. Dentro do reator, adicionou-se as nanopartículas suportadas em KNbO₃ recém-sintetizadas em 5,0 mL de água do tipo II. Na sequência, injetou-se 1,0 mL de solução de NaBH₄ (0,5 mmol/mL) com o auxílio de uma seringa, através do septor. Por fim, o deslocamento da coluna de água na bureta foi relacionado à quantidade de hidrogênio produzida em volume. Os experimentos foram realizados apenas uma vez, mantendo-se controlada a temperatura (à temperatura ambiente).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme apresentado na Figura 1 (a), em relação às NPs, apenas as de Au (NPs) não apresentaram efeito cinético, uma vez que a sua curva (em azul) se sobrepõe à curva do processo sem nenhuma influência externa (curva laranja), que é cineticamente desfavorável. O melhor efeito cinético apresentado foi para Pt (NPs), que é um dos melhores catalisadores para esse tipo de reação (Beheshti et al., 2023).

Figura 1(a). Avaliação do efeito cinético das nanopartículas monometálicas de metais de transição decoradas em KNbO₃ na hidrólise da solução de NaBH₄. (b) Avaliação do efeito cinético da composição Ni/Pt de nanopartículas bimetálicas NiPt decoradas em KNbO₃ na hidrólise da solução de NaBH₄.



Fonte: Autores (2023)

Como as NPs monometálicas de Pt e de Ni apresentaram os melhores efeitos cinéticos em termos de taxa de reação e rendimento (fig.1 (a)), avaliou-se o efeito da proporção Ni:Pt na composição de NPs bimetálicas. A dosagem do catalisador/substrato foi mantida em 6,89 mmol%, alterando-se apenas a proporção Ni:Pt, a saber: 1:1; 1:3 e 3:1 (mol/mol).

Em relação à composição (Ni:Pt) das NPs bimetálicas NiPt depositadas em KNbO₃, o melhor efeito catalítico em termos de taxa de reação e rendimento foi obtido quando se empregou 1:3, Ni:Pt (mol/mol), conforme apresentado na Fig. 1 (b) (curva em verde). Logo, é possível inferir que há um efeito sinérgico entre as NPs de Ni e de Pt.



Citação (APA): Reis, T. M. dos, Alves, A. C. de C., Silva, V. N. da, & Lopes, R. P. M. (2023). Síntese de nanopartículas de metais de transição depositadas em KNBO₃ e a avaliação do efeito catalítico na evolução do hidrogênio a partir do NABH₄. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 9(6), Edição Especial "Semana de Química do Norte do Espírito Santo (SEQUINES)", 55-58.

O comportamento das curvas associadas à presença de NPs de Pt na atividade catalítica da evolução do hidrogênio se assemelha a um sigmoide, conforme observado por Tignol e Demirci (2019), na ocasião para catalisadores à base de complexos de nitrato de hidrazina de níquel. Conforme discussão apresentadas por esses autores, porção inicial da curva se refere ao aumento na taxa de geração de hidrogênio, seguida por uma porção linear associada à taxa de geração uniforme e, por fim, à parte constante que se refere ao final da reação (todo NaBH₄ foi consumido).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que NPs de Pt e Ni, depositadas em KNbO₃, apresentam atividade catalítica na na evolução do hidrogênio a partir da solução aquosa de NaBH₄. Para as composições monometálicas, os melhores resultados obtidos foram para a NPs de Pt e Ni, enquanto que, para as bimetálicas, foi para Ni:Pt (1:3, mol/mol) devido à sinergia apresentada entre ambos as NPs desses metais. Em perspectiva futura, será feita as caracterizações dos materiais desenvolvidos ao longo deste trabalho, visando, dentre outros parâmetros, avaliar o tamanho das nanopartículas (MET) e como elas se dispersam ao longo do suporte.

REFERÊNCIAS

Beheshti, A. K., Rezaei, M., Alavi, S. M., Akbari, E., & Varbar, M. (2023). Cobalt nanoparticle synthesis through the mechanochemical and chemical reduction method as a highly active and reusable catalyst for H₂ production via sodium borohydride hydrolysis process. *International Journal of Hydrogen Energy*.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.168>

Fu, F., Wang, C., Wang, Q., Martinez-Villacorta, M. A., Escobar, A., Chong, H., Wang, X., Moya, S., Salmon, L., Fouquet, E., Ruiz, J., & Astruc, D. (2018). Highly Selective and Sharp Volcano-type Synergistic Ni₂Pt@ZIF-8-Catalyzed Hydrogen Evolution from Ammonia Borane Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society* - 140 (31), 10034-10042.

<https://doi.org/10.1021/jacs.8b06511>

Min, X., Chai, D., Ding, K., Li, R., & Zhan, X. (2023). Hydrogen generation by hydrolysis of solid sodium borohydride for portable PEMFC applications. *Fuel* - 350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128777>

Piskin, C., Karacasulu, L., Bortolotti, M., & Vakifahmetoglu, C. (2021). Synthesis of potassium-sodium niobate (KNN) from NbO₂. *Open Ceramics* - 7, 100159.

<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100159>

Rodríguez-Álvarez, M. J., García-Garrido, S. E., García-Álvarez, S. P. J., & Capriati, V. (2023). Deep eutectic solvents and heterogeneous catalysis with metallic nanoparticles: A powerful partnership in sustainable synthesis. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 39, 100723

<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100723>

Tignol, P. & Demirci, U. B. (2019). Nickel-based catalysts for hydrogen evolution by hydrolysis of sodium borohydride: from structured nickel hydrazine nitrate complexes to reduced counterparts. *International Journal of Hydrogen Energy* - 44(27), 14207-14216. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.147>

