



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DA NATUREZA – CCEN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL – DQF**

MARIA ALAIDE DE OLIVEIRA

Nanocatalisadores de Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC: da síntese e caracterização à aplicação na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio.

Recife

2021

MARIA ALAIDE DE OLIVEIRA

Nanocatalisadores de Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC: da síntese e caracterização à aplicação na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Profa. Dra. Joanna Elzbieta Kulesza

Coorientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

Recife

2021

Catalogação na fonte

Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

O48n Oliveira, Maria Alaide de

Nanocatalisadores de Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC: da síntese e caracterização à aplicação na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio / Maria Alaide de Oliveira. – 2021.

99 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Joanna Elzbieta Kulesza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2021.

Inclui referências e anexos.

1. Química inorgânica. 2. Redes metalorgânicas. 3. Co-BDC. 4. NaBH₄. 5. Catálise. I. Kulesza, Joanna Elzbieta (orientadora). II. Título.

546

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2022 - 38

MARIA ALAIDE DE OLIVEIRA

Nanocatalisadores de Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC: da síntese e caracterização à aplicação na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 26/07/2021

BANCA EXAMINADORA

Profa. Joanna Elzbieta Kulesza (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Nathália Bezerra de Lima
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Renata Martins Braga

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

Ao Programa de Pós-graduação em Química – PPGQ.

Ao Departamento de Química Fundamental – DQF.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Aos Laboratórios de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN/EC&T/UFRN e Laboratório de Terras Raras – BSTR/DQF/UFPE.

A Central Analítica do Departamento de Química Fundamental.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais – INTM.

Aos professores Joanna Elzbieta Kulesza e Bráulio Silva Barros pela orientação neste trabalho, e amizade durante os anos de aprendizado. Sou muito grata por ter excelentes orientadores, os quais posso chamar de amigos e obter sempre o apoio necessário.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa SupraMMat, pelo apoio, carinho, amizade e companheirismo. Todos eles me ajudaram a chegar até aqui.

E por último, aos meus pais, Alberto e Maria, meus eternos mentores da vida, tudo o que sou devo a eles.

RESUMO

As redes metalorgânicas são materiais híbridos, constituídos por *clusters* metálicos coordenados à ligantes orgânicos polifuncionais, com presença de poros/canais de dimensões nanométricas. Estes materiais apresentam comumente alta área superficial, sendo do ponto vista científico-tecnológico, interessantes na aplicação em catálise, adsorção, separação, estocagem de gases, entrega de fármacos, etc. Os materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC foram sintetizados via método solvotérmico a partir do ligante 1,4-H2BDC e nitratos hidratados dos metais ferro e/ou cobalto, com rendimento de 43,6, 42,9 e 63,1 %, respectivamente. As MOFs foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV-EDS e TGA. As análises de FTIR indicaram a formação de redes metalorgânicas possuindo os modos de coordenação do tipo quelato (Fe-BDC) e bidentado (Co-BDC e FeCo-BDC). Esses materiais foram testados como catalisadores na produção de hidrogênio via desidrogenação do NaBH4, utilizando a metodologia de deslocamento de volume de água, sendo avaliada a influência da temperatura do sistema na produção de hidrogênio. Os padrões de difração de Raios-X dos materiais Co-BDC e FeCo-BDC apresentaram boas correspondências com o padrão calculado para o (Co2(OH)2BDC) indicando o sucesso das sínteses. Os resultados indicaram que a introdução do ferro no FeCo-BDC não alterou sua estrutura cristalina. As análises de MEV/EDS mostraram que Co-BDC apresentou morfologia indefinida e irregular com tamanho médio de partículas de 2,86 μm . Adicionalmente, os materiais Fe-BDC e FeCo-BDC apresentaram morfologia regular, do tipo haste com tamanhos médios de 2,393 e 0,388 μm , respectivamente. As curvas termogravimétricas mostraram que os materiais Co-BDC e FeCo-BDC possuíram estabilidades semelhantes, apresentando temperaturas de decomposição de parte orgânica por volta de 330 °C. Já o material Fe-BDC possuiu menor estabilidade, apresentando a temperatura de decomposição da parte orgânica em 300 °C. Observou-se que a temperatura de 26 °C houve a produção de quantidades distintas de hidrogênio dependendo do catalisador usado: Fe-BDC - 35 mL em 20 min de reação – 33,8 %, Co-BDC - 60 mL em 14,4 min de reação – 58,3 %, FeCo-BDC - 40 mL em 15 min de reação - 38,9 %. O aumento da temperatura do sistema favoreceu a produção de hidrogênio em tempos mais curtos: 55 mL, 90 mL e 60 mL para Fe-BDC (7,0 min), Co-BDC (7,2 min) e FeCo-BDC (6,04 min), respectivamente a 46 °C. O material Co-BDC apresentou os melhores valores de taxa de formação de hidrogênio e TOF a temperatura de 26 °C (207,90 $\text{mLH}_2\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$; 3,47 $\text{molH}_2\text{molcatmin}^{-1}$) entre os três catalisadores testados, possuindo assim a maior atividade catalítica na reação de desidrogenação do NaBH4 nas condições testadas. Adicionalmente, a vida útil do catalisador Co-BDC foi avaliada, sendo observada a formação de 5 mL de hidrogênio no sexto ciclo.

Palavras-chave: redes metalorgânicas; Co-BDC; NaBH4; catálise; produção de hidrogênio.

ABSTRACT

Metal-Organic Frameworks – MOFs are hybrid materials consisting of metal clusters coordinated to polyfunctional organic ligands, with the presence of pores/channels of nanometric dimensions. These materials commonly have a high surface area, and from a scientific-technological point of view, they are interesting for application in catalysis, adsorption, separation, gas storage, drug delivery, etc. The materials Fe-BDC, Co-BDC, and FeCo-BDC were synthesized via solvothermal method starting from the ligand 1,4-H2BDC and hydrated nitrates of iron and/or cobalt, with yields of 43,6, 42,9 and 63,1 %, respectively. MOFs were characterized by XRD, FTIR, MEV-EDS, and TGA. The FTIR analyzes indicated the formation of metal-organic frameworks with chelate (Fe-BDC) and bidentate (Co-BDC and FeCo-BDC) coordination modes. These materials were tested as catalysts in hydrogen production via dehydrogenation of NaBH₄, using the water volume displacement methodology, and the influence of the system temperature on the hydrogen production was evaluated. The X-Ray diffraction patterns of Co-BDC and FeCo-BDC materials showed good correspondences with the calculated pattern for (Co₂(OH)₂BDC) indicating the success of the syntheses. The results indicated that the introduction of iron in FeCo-BDC did not change its crystal structure. SEM/EDS analysis showed that Co-BDC had undefined and irregular morphology with an average particle size of 2.86 µm. On the other hand, the Fe-BDC and FeCo-BDC materials showed regular rod-like morphology, with the average sizes of particles of 2.393 and 0.388 µm, respectively. The thermogravimetric curves showed that the materials Co-BDC and FeCo-BDC had similar stabilities, with decomposition temperatures of the organic part around 330 °C. The Fe-BDC material, on the other hand, was less stable, with the decomposition temperature of the organic part at 300 °C. It was observed that the temperature of 26 °C produced different amounts of hydrogen depending on the catalyst used: Fe-BDC - 35 mL in 20 min of reaction - 33.8 %, Co-BDC - 60 mL in 14.4 min reaction – 58.3 %, FeCo-BDC - 40 mL in 15 min reaction - 38.9 %. The increase in system temperature favored the production of hydrogen in shorter times: 55 mL, 90 mL, and 60 mL for Fe-BDC (7.0 min), Co-BDC (7.2 min), and FeCo-BDC (6.04 min), respectively at 46 °C. The material Co-BDC presented the best values of hydrogen formation rate and TOF at a temperature of 26 °C (207.90 mLH₂min⁻¹g⁻¹; 3.47 molH₂molcatmin⁻¹) among the three catalysts tested, thus having the highest catalytic activity in the NaBH₄ dehydrogenation reaction under the conditions tested. Additionally, the Co-BDC catalyst lifetime was evaluated, with the formation of 5 mL of hydrogen in the sixth cycle.

Keywords: metal-organic frameworks; Co-BDC; sodium borohydride; catalysis; hydrogen production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Curvas de polarização para dois pares das principais reações eletroquímicas relacionadas à energia e suas equações gerais de reação	23
Figura 2 -	Ilustração da configuração de um eletrolizador e suas respectivas reações HER em meio alcalino e ácido	25
Figura 3 -	Ilustração do princípio de Sabatier	31
Figura 4 -	Gráfico de vulcano para a decomposição de ácido fórmico em alguns heterocatalisadores metálicos	33
Figura 5 -	Exemplos de estruturas de MOFs: a) MIL-53-Al e b) Cu (1,3-BDC)	36
Figura 6 -	Histograma do número de estruturas de MOFs reportadas pelo CSD (Cambridge Structural Database) entre 1971 e 2019	37
Figura 7 -	Duas formas diferentes de representar algumas unidades de construção (SBUs, Secondary Building units) de MOFs baseadas em ligantes carboxilatos	38
Figura 8 -	Ligantes policarboxilatos, bipiridinas e poliazoheterocíclicas comumente utilizados na síntese de MOFs	39
Figura 9 -	Fase cataliticamente ativa de cobalto, $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ com uma estrutura de núcleo (cobalto)@casca (poliboratos)	44
Figura 10 -	Superfície do material $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ em sua forma de casca@núcleo	44
Figura 11 -	Modelos cinéticos propostos para a hidrólise do NaBH_4 na superfície do material $\text{CuO}@\text{C}$	45
Figura 12 -	Representação esquemática da metodologia de síntese das redes metalorgânicas (Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC)	49
Figura 13 -	Sistema adotado para a produção de hidrogênio	53
Figura 14 -	Visualização da bolha que é formada a partir do arraste do gás hidrogênio no sistema, destacada em vermelho	54
Figura 15 -	Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas comparados com o espectro do ligante de partida utilizado (1,4-H2BDC)	58
Figura 16 -	Difratogramas das amostras sintetizadas, do padrão de difração simulado para $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ bem como o padrão do ligante de partida (1,4-H2BDC)	60

	Modos de visualização para estrutura [Co ₂ (OH) ₂ BDC]: a) célula unitária da rede de coordenação com os octaedros do clusters metálicos mostrando em zoom os grupos OH livre; rede de coordenação parcialmente estendida nos eixos b (em b) e c (em c)	62
Figura 17 -		
	Micrografias da amostra Fe-BDC (a, b), bem como diagramas de distribuição de c) comprimento de partículas	63
Figura 18 -		
	Imagens de mapeamento de EDS/MEV de a) ferro e b) oxigênio na superfície da amostra Fe-BDC, c) imagem em camadas de EDS	64
Figura 19 -		
	Micrografias da amostra Co-BDC (a, b), bem como diagrama de distribuição de c) comprimento de partículas	65
Figura 20 -		
	Imagens de mapeamento de EDS/MEV de a) cobalto e b) oxigênio na superfície da amostra Co-BDC, c) imagem em camadas de EDS	66
Figura 21 -		
	Micrografias da amostra FeCo-BDC (a, b), bem como diagrama de distribuição de c) comprimento de partículas	66
Figura 22 -		
	Imagens de mapeamento de EDS/MEV de a) ferro, b) cobalto, c) oxigênio, e) imagem em camada de EDS da amostra FeCo-BDC	67
Figura 23 -		
	Análise termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA) das amostras a) Fe-BDC; b) Co-BDC e c) FeCo-BDC em atmosfera de ar comprimido a 10 °C/min	68
Figura 24 -		
	Curvas de quantidade de hidrogênio produzida pela hidrólise do NaBH ₄ a diferentes temperaturas, utilizando como catalisador os materiais: a) Fe-BDC; b) Co-BDC e c) FeCo-BDC	73
Figura 25 -		
	Comparação das taxas de reação (r), a temperatura ambiente, dos materiais sintetizados e materiais da literatura	77
Figura 26 -		
	Os gráficos de Arrhenius dos catalisadores, a) Fe-BDC; b) Co-BDC e c) FeCo-BDC	79
Figura 27 -		
	Reação das amostras (A) Fe-BDC, (B) Co-BDC e (C) FeCo-BDC em contato com ímã de neodímio, antes (A1/B1/C1) e após (A1/B2/C2) a reação de desidrogenação do NaBH ₄	81
Figura 28 -		
	Curvas de produção de hidrogênio pela hidrólise do NaBH ₄ , em diferentes ciclos a 26 °C, usando como catalisador o Co-BDC	83
Figura 29 -		
	Difratogramas calculados para o polímero [Co ₂ (OH) ₂ BDC], mostrando resultado experimental, simulado ajustado e simulado sem ajuste	94
Figura 30 -		

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de produção de hidrogênio a partir das três principais matérias-primas utilizadas: combustíveis fósseis, água e biomassa	21
Tabela 2 - Reagentes e solventes utilizados neste trabalho	47
Tabela 3 - Dados de análise de decomposição térmica dos materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC	70
Tabela 4 - Resultado de ICP-OES das amostras	71
Tabela 5 - Tempo médio de deslocamento de água e desvio padrão da reação no experimento de produção de hidrogênio a 26 °C, usando os materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC como catalisadores	72
Tabela 6 - Tempos de formação de primeira bolha nos ensaios realizados a diferentes temperaturas em todos os catalisadores utilizados	74
Tabela 7 - Valores de rendimento, para a quantidade de gás hidrogênio formado, utilizando os catalisadores Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC, nos ensaios a diferentes temperaturas	75
Tabela 8 - Valores de taxa de formação de hidrogênio, na reação de desidrogenação do NaBH ₄ a diferentes temperaturas, usando como catalisador Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC	75
Tabela 9 - Valores de TOF na desidrogenação do NaBH ₄ a diferentes temperaturas, usando como catalisador Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC	78
Tabela 10 - Tempo de deslocamento de água e volume de hidrogênio produzido nos ciclos realizados, usando o Co-BDC como catalisador	82
Tabela 11 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 26 °C, utilizando como catalisador a amostra Fe-BDC	95
Tabela 12 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 36 °C, utilizando como catalisador a amostra Fe-BDC,	95
Tabela 13 - Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 46 °C, utilizando como catalisador a amostra Fe-BDC,	96

Tabela 14 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 26 °C, utilizando como catalisador a amostra Co-BDC,	96
Tabela 15 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 36 °C, utilizando como catalisador a amostra Co-BDC	97
Tabela 16 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 46 °C, utilizando como catalisador a amostra Co-BDC	97
Tabela 17 -	Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 26 °C, utilizando como catalisador a amostra FeCo-BDC	98
Tabela 18 -	Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 36 °C, utilizando como catalisador a amostra FeCo-BDC	99
Tabela 19 -	Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 46 °C, utilizando como catalisador a amostra FeCo-BDC	99

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BSTR	Laboratório de Terras Raras da UFPE
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
Co-BDC	MOF à base de cobalto e 1,4-BDC
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DMF	N,N'-dimetilformamida
DRX	Difratometria de raios-X
DTA	análise térmica diferencial
DTG	termogravimetria derivada
Fe-BDC	MOF à base de ferro e 1,4-BDC
FeCo-BDC	MOF à base de ferro, cobalto e 1,4-BDC
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	<i>full width at half maximum</i>
GLP	gás liquefeito de petróleo
HER	<i>hydrogen evolution reaction</i>
HOR	<i>hydrogen oxidation reaction</i>
ICP-OES	espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
MIL-53	<i>Material of Institute Lavousier 53</i>
MOF	<i>Metal - Organic Framework</i>
OER	<i>oxygen evolution reaction</i>
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i>
TGA	análise termogravimétrica
TOF	<i>turnover frequency</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

1,4-H ₂ BDC	ácido 1,4-benzenodicarboxílico
β	valor de FWHM expresso em radianos
δ	modo de vibração tipo deformação angular no FTIR
θ_B	ângulo de Bragg
μm	micrômetro
ν	modo de vibração tipo estiramento no FTIR
k	forma do material
KJ	Kilo Joule
MJ	Mega Joule
U ₀	potencial de equilíbrio
ΔH	variação de entalpia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	Objetivos gerais	19
1.1.2	Objetivos específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	IMPORTÂNCIA DO HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL LIMPO	20
2.1.1	Métodos de produção de hidrogênio	21
2.1.1.1	<i>Produção de hidrogênio via reforma a vapor do gás natural</i>	21
2.1.1.2	<i>Produção de hidrogênio via método eletroquímico</i>	22
2.1.1.3	<i>Produção de hidrogênio via hidrólise de pequenas moléculas</i>	26
2.2	CATALISADORES HETEROGÊNEOS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS BORANOS	30
2.3	REDES METALORGÂNICAS (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS, MOFS)....	35
2.3.1	Definição e terminologia	35
2.3.2	Propriedades físico-químicas e aplicações das MOFs.....	38
2.3.3	MOFs como catalisadores heterogêneos e mecanismos de catálise do NaBH₄.....	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	MATERIAIS	47
3.2	SÍNTESE DE REDE METALORGÂNICAS FE-BDC, CO-BDC E FECO-BDC ...	47
3.3	CARACTERIZAÇÕES	49
3.3.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3.2	Difração de raios-X (DRX)	50
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	51
3.3.4	Análise termogravimétrica (TGA)	51
3.3.5	ICP-OES	52
3.4	TESTES CATALÍTICOS.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	57
4.2.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	57
4.2.2	Difração de raios-X em pó.....	59
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	63
4.2.4	Análise termogravimétrica	68
4.2.5	ICP-OES	71
4.3	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DO NABH ₄	71
5	PERSPECTIVAS	84
6	CONCLUSÕES.....	85

REFERÊNCIAS	86
ANEXO A	94
ANEXO B	95

1 INTRODUÇÃO

O esgotamento de combustíveis fósseis e as poluições ambientais são dois desafios globais da sociedade humana do século XXI. A insegurança energética e o aumento dos preços das fontes de energias convencionais são também grandes ameaças à estabilidade política e econômica (Jacobson 2009). Muito se têm falado sobre a utilização de novas fontes de energia, e tanto a comunidade acadêmica quanto a indústria têm estudado e aperfeiçoado essas tecnologias, que são utilizadas para suplementar as fontes de combustíveis fósseis convencionais, são elas: energia eólica (Díaz-González et al. 2012), energia solar (Khan and Arsalan 2016) e fusão nuclear (Sovacool 2008), por exemplo. Apesar de serem fontes energéticas capazes de suprirem as fontes de energias convencionais, todas essas tecnologias citadas enfrentam desafios de utilização, tais como, como a dependência do clima, custo para a execução, necessidade de uma localização adequada e baixa eficiência energética.

Estudos recentes mostram que as tecnologias como a produção de hidrogênio (Holladay et al. 2009; Yu et al. 2016) e o uso das células a combustível na produção de energia (Stassi et al. 2006; Wendt et al. 2005), que são promessas de energia limpa, sendo renováveis e sustentáveis, capazes de fornecer a eficiência energética que tanto necessitamos. Vale ressaltar que o Brasil possui um programa de implementação de estratégias para produção do hidrogênio no país, existindo em prática desde 2002-2005, chamado de “Roteiro para a Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil (Governo Federal de Minas e Energia 2021). Este programa tem como finalidade consolidar e formalizar planos de ações específicas do governo federal neste tema, e estabelece um cronograma de 20 anos para o alcance das suas metas. Atualmente, em 2021, este plano foi implementado novamente, a fim de realizar um panorama da indústria do hidrogênio, incluindo os mais recentes documentos sobre evolução tecnológica, de custos e das estratégias nacionais, bem como do levantamento do histórico de iniciativas no Brasil relativas ao Hidrogênio (Governo Federal de Minas e Energia 2021).

Com relação às células de combustível em específico, elas representam um dos dispositivos de conversão de energia mais promissores, com emissões completamente limpas e boa eficiência de conversão de energia (Li et al. 2019). De um modo geral, as células a combustível são dispositivos que convertem a energia de Gibbs, gerada através de uma reação química, em energia elétrica, gerando água, hidrogênio e/ou oxigênio

como subprodutos (Santos and Santos 2004). Deste modo, as células a combustível são mais uma forma de obtenção de hidrogênio.

O hidrogênio é também apresentado como uma das alternativas sustentáveis em potencial aos combustíveis fósseis, por possuir a maior energia por massa (142 MJ kg^{-1} vs. $55,6 \text{ MJ kg}^{-1}$ do metano, por exemplo). Além disso, o hidrogênio pode ser produzido a partir de fontes renováveis como água, biomassa, de maneira eficiente e ser efetivamente convertido para transformar sua energia química em energia elétrica (Demirci 2018). No entanto, há muitos desafios no desenvolvimento de uma “economia de hidrogênio” no futuro próximo, relacionados principalmente ao armazenamento e transporte do hidrogênio.

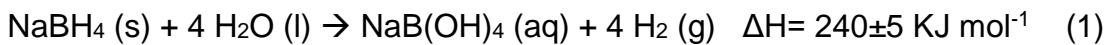
Com relação aos desafios do uso do hidrogênio, o armazenamento do gás hidrogênio é particularmente problemático, porque nas condições normais de temperatura e pressão, o gás hidrogênio possui baixa energia por volume ($12,7 \text{ MJ m}^{-3}$ vs 40 MJ m^{-3} para o metano). O método tradicional de armazenamento do gás hidrogênio leva em consideração a lei dos gases ideais ($PV = nRT$), onde há um aprisionamento do gás em tanques a alta pressão (800 bar) ou baixas temperaturas (-253 °C), sendo um método inseguro e custoso. Por conseguinte, métodos avançados de armazenamento de hidrogênio, que permitem o aprisionamento de um maior volume de gás hidrogênio por densidade de energia, foram exploradas nas últimas duas décadas (Lai et al. 2015).

Atualmente, o método mais investigado, é o armazenamento químico do hidrogênio. Este método é baseado em ligações químicas entre um elemento, de preferência leve, e o hidrogênio atômico e na quebra dessa ligação para a formação de hidrogênio gasoso através de reações intramoleculares ou intermoleculares (Kalidindi, Sanyal, and Jagirdar 2011).

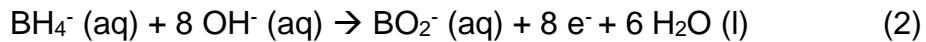
Os melhores materiais portadores de hidrogênio são os materiais de estado líquido ou sólido que possuem ligações de hidrogênio entre os hetero elementos como boro, carbono, nitrogênio, magnésio e alumínio (Jiang et al. 2010). Tais portadores de hidrogênio são capazes de desidrogenar em temperatura ambiente ou em condições parcialmente reversíveis com a ajuda de um catalisador, resultando na formação do hidrogênio gasoso como subproduto da reação. Desde o início dos anos 2000, a produção de hidrogênio via desidrogenação de materiais à base de boro, têm recebido uma atenção considerável, dentre eles estão os sais de borohidreto ($M(BH_4)_n$, $(M^+=Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}$, etc) (Kanturk, Sari, and Piskin 2008).

O borohidreto de sódio (NaBH_4) é um agente redutor muito conhecido, utilizado comumente em reações orgânicas, capaz de reduzir seletivamente aldeídos e cetonas em seus álcoois correspondentes. Desde o final da década de 90, ele tem sido usado como combustível para células a combustível de baixa temperatura (Demirci et al. 2010).

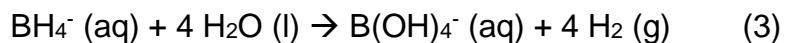
O borohidreto de sódio possui uma densidade gravimétrica de hidrogênio de 10,7% em peso (Demirci 2018), e é um dos principais materiais utilizados para a produção de hidrogênio devido sua segurança, tendo em vista que sua solução em água é quimicamente estável a temperatura ambiente (Amendola et al. 2000), além da produção de hidrogênio como único subproduto gasoso da reação. A reação de desidrogenação do borohidreto de sódio é mostrada abaixo:



As soluções alcalinas aquosas de borohidreto de sódio têm se tornado atraentes no campo do armazenamento do hidrogênio em fase líquida, principalmente para aplicações de células a combustível de baixa temperatura. A solução pode ser usada diretamente como um combustível líquido para a célula de combustível de borohidreto, que é uma tecnologia baseada na eletro-oxidação anódica dos ânions de borohidreto (Demirci and Miele 2014).



Ou a solução pode ser usada como combustível indireta na célula de combustível, sendo um transportador de hidrogênio. Neste caso, o par $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ é desidrogenado por hidrólise na presença de um catalisador metálico, e o hidrogênio gerado é oxidado no ânodo na presença de uma célula de combustível (Demirci and Miele 2014).



No entanto, o uso de borohidreto como armazenamento de hidrogênio por meio de sua hidrólise enfrenta problemas relacionados ao alto preço dos borohidretos, dificultando seu uso em larga escala.

Devido a reação de hidrólise ocorrer nas áreas ativas da superfície do catalisador, os catalisadores selecionados são geralmente materiais porosos com uma grande área de superfície por grama. O número de sítios ativos na superfície do catalisador determinará sua atividade catalítica, proporcionando assim, uma maior rapidez na reação. Sabe-se

também que a presença de defeitos e irregularidades na superfície do catalisador podem proporcionar o surgimento de centros ativos para a catálise, desse modo, um material com um número maior de sítios ativos disponíveis para catálise será um melhor catalisador.

Alguns materiais são comumente utilizados como catalisadores na hidrólise do borohidreto de sódio, como os metais nobres ou suas ligas (Amendola et al. 2000) que são utilizados devido a sua alta atividade catalítica e estabilidade química. Em virtude ao alto custo destes catalisadores, há o desenvolvimento de materiais catalíticos tendo como base metais não-nobres, que são mais baratos e possuem um boa relação de custo/benefício, como por exemplo as nano partículas de cobalto, cobre e níquel (Liu et al. 2014; Lu et al. 2013), os carbonáceos em geral (Chen et al. 2019), as zeólicas (Zahmakiran, Durap, and Özkar 2010) e os derivados de redes metalorgânicas (MOFs) (Zhou et al. 2017).

Entre os metais de transição usados para a preparação de catalisadores, o cobalto tem demonstrado ser uma boa escolha em termos de atividade catalítica e custo benefício (Demirci and Miele 2014a), sendo um dos metais mais utilizados hoje em dia para a produção de H₂ via desidrogenação do borohidreto de sódio (Simagina, Ozerova, and Komova 2021).

Com relação ao uso de catalisadores para a hidrólise do borohidreto de sódio, a grande maioria deles perde a sua atividade catalítica ao longo dos ciclos de utilização. Segundo estudos, isso ocorre devido ao envenenamento dos sítios catalíticos do catalisador, ocorrido através da adsorção de intermediários e/ou produtos da reação de hidrólise do borohidreto de sódio na superfície do catalisador. Amendola e colaboradores relataram a precipitação de boratos na superfície de um catalisador testado na hidrólise de borohidreto de sódio (Amendola et al. 2000), indicando que os produtos da reação de hidrólise podem facilmente envenenar a superfície do catalisador.

Diante deste problema, o desenvolvimento de diferentes tipos de catalisadores que sejam estáveis e eficientes, têm interessado vários pesquisadores. O uso de catalisadores baseados em MOFs estão crescendo e ganhando a atenção de pesquisadores e empresas, pois suas redes cristalinas definidas, porosidades e diversidade estrutural tornam as MOFs catalisadores propícios na produção de H₂ (Batten et al. 2012; Dantas Ramos, Tanase, and Rothenberg 2014; Zhu, Xia, and Zou 2018). Além disso, as MOFs podem ser utilizadas como suporte para a hospedagem de

unidades ativas adicionais, aliando dois ou mais metais no sítio catalítico, aumentando assim a atividade catalítica do material (Kassem et al. 2019).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

O objetivo principal deste trabalho é a síntese e caracterização de redes metalorgânicas, à base de metais como o cobalto e ferro, para a produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio (NaBH_4).

1.1.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos podemos destacar:

- ❖ Sintetizar as redes metalorgânicas Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC via método solvotérmico;
- ❖ Caracterizar os materiais por métodos como FTIR, DRX, MEV-EDS e TG.
- ❖ Testar os materiais como catalisadores na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio;
- ❖ Efetuar o estudo cinético da reação de desidrogenação do borohidreto de sódio a temperaturas de 26 °C, 36 °C e 46 °C com finalidade de determinar os valores de energia de ativação, além de rendimentos, taxa de formação e TOF na presença dos catalisadores desenvolvidos;
- ❖ Avaliar o reuso do material a fim de determinar sua atividade catalítica em diversos ciclos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPORTÂNCIA DO HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL LIMPO

Hoje calcula-se que existem, no mundo, cerca de 1 bilhão de veículos nas estradas, e há previsões recentes de que esse número pode subir para cerca de 1,5 bilhões de veículos (Lage 2019). Esse crescimento significativo é causado principalmente pela impressionante expansão econômica em andamento e desenvolvimento industrial de países como China e Índia, havendo uma alta demanda de combustível e um aumento no consumo de petróleo e seus derivados (Vieira and Veríssimo 2009).

Com o aumento no uso dos combustíveis derivados do petróleo há uma alta preocupação com os problemas ambientais gerados a partir da queima desses combustíveis fósseis (Eberle, Müller, and Von Helmolt 2012), gerando uma busca pelo desenvolvimento de novos materiais e de novos dispositivos geradores de energia.

Neste contexto destacam-se as células combustível, baterias de metal ar e produção de hidrogênio como propostas para produção de energia limpa e renovável (Zhu et al. 2018). Dentre estas propostas, o uso do hidrogênio como combustível possui um alto potencial de se tornar um importante combustível para um futuro de energia limpa. O hidrogênio é o combustível ecologicamente limpo, sendo produzido a partir de fontes renováveis e tendo subprodutos que não são danosos à saúde (Yüksel Alpaydın, Gülbay, and Ozgur Colpan 2019). Apesar de parecer algo relativamente novo, a ideia de operar sistemas de energia com hidrogênio apareceu por volta de 1874 e o conceito de “economia de hidrogênio” foi introduzida em 1923 (Lai et al. 2015). O hidrogênio é frequentemente apresentado como uma das alternativas sustentáveis em potencial aos combustíveis fósseis por possuir a maior energia por massa (142 MJ kg^{-1} vs, por exemplo, $55,6 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o metano), além de possuir diversos meios de produção e ter um consumo ecologicamente verde (Demirci 2018).

Existem diversos métodos para a produção do hidrogênio, que são classificados normalmente de acordo com a matéria-prima utilizada, mostrados na tabela 1 (De, Cammarota, and Viridiana S. Ferreira-Leitão 2014).

Tabela 1 - *Métodos de produção de hidrogênio a partir das três principais matérias-primas utilizadas: combustíveis fósseis, água e biomassa.*

Matéria-prima	Método
Combustíveis fósseis	Reforma a vapor do gás natural
	Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados
	Gaseificação do carvão
Água	Eletrólise da água
	Processos foto-eletroquímicos
	Processos termoquímicos
Biomassa	Processos biológicos
	Gaseificação da biomassa
	Reforma a vapor do etanol
	Reforma em fase líquida

Fonte: Adaptado de (De et al. 2014)

Entre os métodos citados na tabela 1, estima-se que a reforma do gás natural contribui com cerca de 40 % do hidrogênio produzido, seguido pela oxidação de hidrocarbonetos pesados (30 %), gaseificação do carvão (18 %) e eletrólise da água (5 %) (De et al. 2014). Os processos biológicos não são comumente utilizados em grande escala devido a dificuldades de engenharia com relação a separação dos subprodutos das reações de produção de hidrogênio além do alto controle reacional para que não haja a morte dos microrganismos. Além desses métodos tradicionais, podemos destacar outras técnicas utilizadas para a produção do hidrogênio através de reações de hidrólise de alguns materiais chamados de transporadores de hidrogênio.

A seguir serão abordados alguns métodos de produção do hidrogênio.

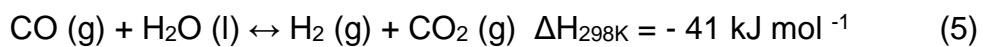
2.1.1 Métodos de produção de hidrogênio

2.1.1.1 Produção de hidrogênio via reforma a vapor do gás natural

O processo de reforma a vapor converte hidrocarbonetos em misturas de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. A reação de conversão do gás natural, representado pelo seu principal constituinte o gás metano, é altamente

endotérmica (De Souza 2011). Normalmente neste processo é utilizado um catalisador de níquel.

O processo consiste em adicionar uma carga de hidrocarbonetos leves no reator, que consiste essencialmente de tubos contendo catalisadores em seu interior que passam através de um forno. O sistema é aquecido a temperaturas de 540-580 °C, passando pela seção de conversão do forno, e convertida para gás de síntese, mostrada na reação 4. Quando acontece o resfriamento da mistura gasosa, uma reação conhecida como deslocamento de gás-água ocorre, apresentada na reação 5.



Como podemos perceber, ocorrem duas reações de equilíbrio no mesmo ambiente reacional, sendo uma endotérmica e outra exotérmica, além da produção de mais de um produto gasoso, havendo então a necessidade de uma separação dos produtos após a síntese.

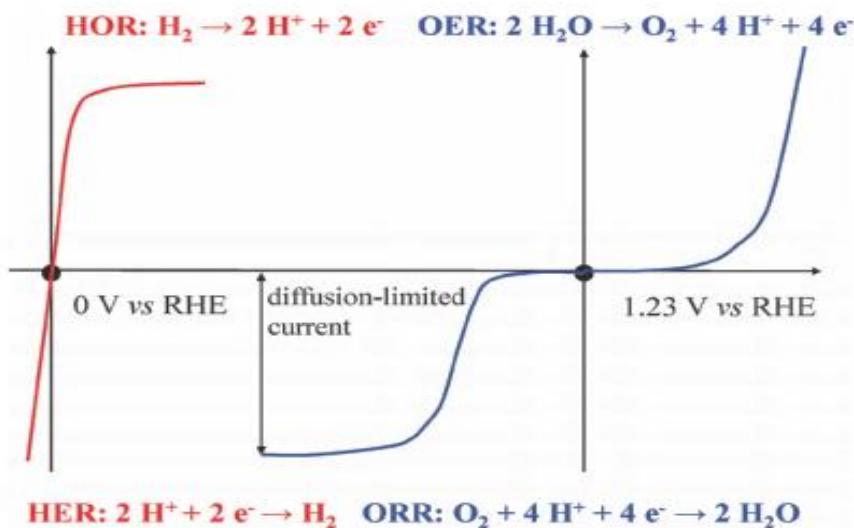
Diversas matéria-primas podem ser utilizadas no processo de reforma a vapor, tais como: gás natural, GLP, nafta ou gás de refinaria, sendo que o gás natural o mais utilizado. Compostos com peso molecular mais alto que o metano aumentam a tendência à formação de coque, dificultando ainda mais o processo de separação dos produtos. Assim, vários parâmetros devem ser monitorados para que haja a reforma a vapor num bom rendimento, produzindo boas quantidades de hidrogênio de alta pureza. Alguns desses fatores são: alta temperatura de reação e baixa pressão no meio reacional. Todos esses fatores fazem com o que o processo exija uma quantidade de energia considerável.

2.1.1.2 *Produção de hidrogênio via método eletroquímico*

Um dos diversos meios de produção de hidrogênio é a partir do método eletroquímico, via a HER- *Hydrogen Evolution Reaction*. A reação HER gera hidrogênio através da separação eletrocatalítica da água, essa é uma reação fundamental para as células de combustível de hidrogênio que ocorre no cátodo (Jiao et al. 2015).

A Fig. 1 apresenta as equações de reação de meia célula, bem como as curvas típicas de polarização em estado estacionário, para os processos que podem ocorrer numa célula a combustível. Um deles é da HER, o qual envolve produção e decomposição de hidrogênio e possuem potencial de equilíbrio (U_0) de 0 Volts.

Figura 1 - Curvas de polarização para dois pares das principais reações eletroquímicas relacionadas à energia e suas equações gerais de reação.



Fonte: Jiao et al (2015)

As quatro reações mostradas na figura 1 podem ser agrupadas em dois pares de reações reversíveis. Um deles envolve as reações de produção de hidrogênio (hydrogen evolution reaction – HER) e reação de oxidação de hidrogênio (hydrogen oxidation reaction – HOR), envolvendo hidrogênio ilustrado por uma curva vermelha com o potencial de equilíbrio (U_0) de 0 V vs. eletrodo de hidrogênio reversível. O outro envolve as reações de redução de oxigênio (oxygen reduction reaction – ORR) e reação de produção de oxigênio (oxygen evolution reaction – OER), as quais envolvem oxigênio, sendo ilustradas por uma curva azul com U_0 de 1,23 V. Embora essas reações sejam reversíveis, as formas das curvas de polarização para quatro reações de meia-célula longe do U_0 não são as mesmas: HER e OER geralmente obedecem ao modelo Butler-Volmer mesmo com sobrepotenciais muito altos, enquanto as correntes aparentes para HOR e ORR aproximam-se de um valor constante em sobrepotenciais elevados devido à limitação na taxa de transferência de massa. Estas reações foram investigadas extensivamente nos últimos anos e podem ser consideradas pedras angulares para

exploração de processos mais complicados de transferência de vários elétrons. HER – HOR podem ser vistos como as reações mais simples em eletrocatalise, devido à simplicidade dos reagentes, produtos e a definição do eletrodo de hidrogênio padrão, que faz com que os potenciais químicos do reagente e do produto sejam os mesmos. Aparentemente, a cinética desses quatro processos eletroquímicas influenciam significativamente o desempenho de saída dos dispositivos de conversão de energia limpa. O problema crítico mais discutível é como catalisar efetivamente essas reações em cada superfície do eletrodo para atingir o mais baixo potencial e alta densidade de corrente possíveis, sendo então um processo extensamente estudado (Jiao et al. 2015).

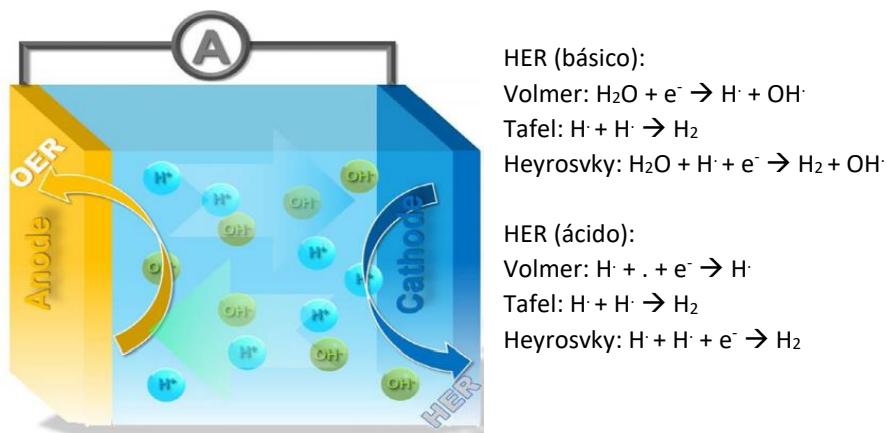
Vale salientar que os potenciais observados experimentalmente são diferentes dos valores determinados teoricamente. Essas diferenças são chamadas de superpotenciais, e podem ser atribuídas à natureza das reações redox. Geralmente, as reações eletroquímicas necessitam de um excesso de potencial para que haja o início das reações, e exibem taxas de reações baixas, resultando num alto consumo de energia elétrica. Com isso, os eletrocatalisadores são utilizados para diminuir as barreiras de reação e melhorar a cinética de reação (Kuang and Zheng 2016). Uma vez que a eficiência de operação é determinada pelas meias reações correspondentes acopladas, é importante otimizar o desempenho dos catalisadores em ambas as meias reações, a fim de obter um material bifuncional com uma alta capacidade catalítica.

A reação eletroquímica OER é considerada uma das reações, relacionadas à energia, mais importante em sistemas energéticos limpos e sustentáveis. O desenvolvimento de catalisadores bifuncionais eficientes para essas reações tornou-se um ponto de acesso neste campo. No entanto, o desempenho da OER é bastante prejudicado por possuir uma cinética lenta, e consequentemente exigir um alto potencial para conduzir as reações eletroquímicas de evolução de oxigênio. Sua cinética lenta pode ser explicada pela aparição da etapa lenta na reação, a qual é a etapa determinante pela taxa de desenvolvimento da reação total. A etapa lenta para a OER envolve reações do tipo equilíbrio químico e formação de radicais (Kuang and Zheng 2016).

Já a HER é mais simplificada e compreendida, por não possuir cinética lenta, nem reações contendo etapas de equilíbrio químico (Figura 2) . Além disso, o seu produto, é um material altamente propício a ser utilizado como combustível, por ser bastante limpo e eficiente. A semi-reação da HER pode ser realizada em meio ácido ou alcalino, utilizando geralmente 0,5 M de H_2SO_4 e 1 M de KOH, respectivamente. Entretanto, as

reações catalíticas seguem diferentes mecanismos, havendo duas possíveis vias de reação, apresentadas na Figura 2:

Figura 2 - Ilustração da configuração de um eletrolizador e suas respectivas reações HER em meio alcalino e ácido.



Fonte: Adaptado de Kuang and Zheng (2016)

No caminho Volmer-Tafel, a reação é iniciada com a combinação de um íon H^+ e um elétron para formar um átomo de hidrogênio adsorvido no sítio ativo, seguido pela combinação com um átomo de hidrogênio próximo para formar hidrogênio molecular. Já no caminho Volmer-Heyrovsky, a reação segue o mesmo estágio inicial do Volmer-Tafel, no entanto em vez de reagir com um átomo de hidrogênio existente, a molécula de hidrogênio é gerada pela reação de combinação entre o hidrogênio adsorvido, outro próton e elétron (Kuang and Zheng 2016).

A obtenção do hidrogênio via HER através da eletrólise da água é favorecida, devido aos seguintes motivos: 1) a separação da água pode ser realizada em temperatura ambiente e pressão ambiente, não requerendo uma infraestrutura complexa; 2) oxigênio e o hidrogênio podem ser produzidos separadamente ou seletivamente, o que elimina a necessidade de separação de gases produzidos e 3) tanto a fonte de hidrogênio (H_2O) quanto os produtos (O_2 e H_2) são ambientalmente preferidos, cumprindo o conceito de tecnologia limpa (Xiao, Chen, and Wang 2015).

Entretanto, apesar das vantagens citadas acima, o alto gasto de energia elétrica no processo é ainda um grande obstáculo a ser ultrapassado, para a utilização da eletrólise

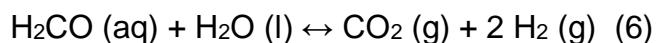
de água em produção em massa, bem como o desenvolvimento de sistemas eficazes e seguros.

2.1.1.3 *Produção de hidrogênio via hidrólise de pequenas moléculas*

Outro método conhecido para a produção de hidrogênio é através de reações de hidrólise de alguns compostos. Dentre os materiais utilizados como fonte de hidrogênio, temos os compostos líquidos de baixo peso molecular. Aqui, os chamados transportadores de hidrogênio líquido (LOHCs) são de especial interesse devido ao seu manuseio conveniente, sendo de fácil armazenamento e transporte (Jiang et al. 2010). Um exemplo desses compostos são os formaldeído, ácido fórmico e álcoois em geral.

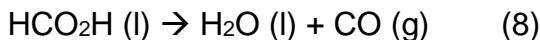
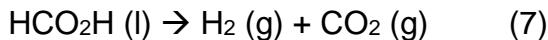
O formaldeído, conhecido popularmente como formol, é o aldeído mais simples existente. Ele é amplamente utilizado como agente conservante, impedindo o crescimento de microrganismos em diversos produtos. O formaldeído possui uma porcentagem de hidrogênio de 6,7 % em peso. A importância deste substrato para a produção de hidrogênio é devido a sua reação em água ser bastante exotérmica, podendo fornecer uma maior força motriz no processo de produção de hidrogênio (Chen et al. 2019).

Na desidrogenação completa do formaldeído em água, ocorre a liberação de H₂ e CO₂, a presença da água no sistema melhora o conteúdo efetivo de hidrogênio em peso de 6,7 %, contendo apenas o formaldeído, para 8,4 %, sistema contendo formaldeído e água, na proporção 1:1 (Trincado et al. 2017).



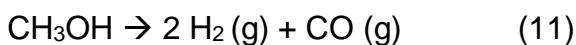
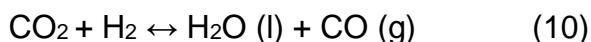
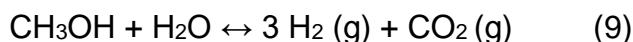
O processo de produção de hidrogênio via formaldeído envolve uma etapa de equilíbrio, além da formação de mais de um gás como produto da reação, fazendo com que o processo seja mais desafiador.

O ácido fórmico, ou ácido metanoico, é o mais simples dos ácidos orgânicos, ele possui várias características que o tornam interessante para o seu uso na produção de hidrogênio. Uma dessas características é a sua elevada disponibilidade, sendo um importante subproduto na indústria química, tornando então barato de ser adquirido (Crable et al. 2011). Entretanto, sua estabilidade físico-química não é boa sendo facilmente hidrolisado a temperatura ambiente. Deste modo, se faz necessário a utilização de estabilizantes nos ácidos fórmicos vendidos industrialmente.



As reações 7 e 8 mostram que o hidrogênio não é o único produto gasoso formado, requerendo um processo de separação dos gases, além disso o teor de hidrogênio é baixo, o ácido fórmico possui apenas 4,4% de hidrogênio em peso em sua molécula. A adição de uma etapa de separação e purificação dos produtos obtidos encarece a utilização do ácido fórmico para a produção de hidrogênio em um grau de pureza adequado. Além disso, a reação 7 mostra que a quantidade em mol de hidrogênio formado está relacionada ao HCO_2H numa relação de 1:1 ($n \text{ HCO}_2\text{H}:n\text{H}_2$), esta relação é baixa em comparado a outros materiais transportadores de hidrogênio.

O metanol também pode ser utilizado como fonte de produção de hidrogênio (Christensen 1996). Os catalisadores mais utilizados em escala industrial são os que possuem níquel em sua composição. Os esquemas de reação propostos para reforma catalítica de metanol estão mostrados abaixo:



O processo de produção de hidrogênio via hidrólise de metanol envolve etapas de equilíbrio, equações 9 e 10, além da formação de mais de um gás como produto da reação, fazendo com que o processo seja mais custoso.

Com o advento de estudos, os compostos de boro atraíram a atenção na produção de hidrogênio, uma vez que eles são conhecidos como materiais sólidos que contêm uma alta densidade de hidrogênio em peso que podem ser liberados (Lai et al. 2015), além de terem uma alta solubilidade em água.

A hidrólise dos compostos boranos resulta na produção de gás hidrogênio e subprodutos que não são ofensivos ao meio ambiente, sendo outro ponto importante para a utilização dos compostos à base de boro para esta finalidade. Os compostos de boro testados para a produção de hidrogênio são normalmente os sais de borohidreto: LiBH_4 , KBH_4 , NaBH_4 , CaBH_4 e AlBH_4 , amônia borano: NH_3BH_3 e hidrazina borano: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (Starink 2018).

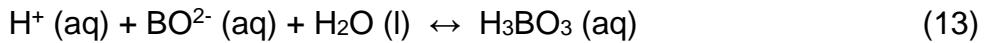
Dentre os sais de borohidreto, o borohidreto de sódio (NaBH_4) é o mais utilizado, devido a sua facilidade de manuseio e fácil hidrólise. Além disso, a hidrólise de borohidreto de sódio leva a formação dos subprodutos menos ofensivos à saúde dentre os demais boranos. Dentre os compostos amônia boranos, a amônia borana, ou borazana (NH_3BH_3) é o mais utilizado, porque a hidrazina borana ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) tem como subproduto indesejável de sua hidrólise componentes à base de hidrazina, altamente reativos (Sanyal et al. 2011).

A utilização do NH_3BH_3 é a mais vantajosa devida à sua alta densidade de hidrogênio (19,6% em peso de hidrogênio), armazenamento e manuseio seguro, boa solubilidade em água, estabilidade a longo prazo em solução aquosa e baixa temperatura de desidrogenação (Kalidindi et al. 2011), se comparado ao borohidreto de sódio. Entretanto, o NH_3BH_3 é mais caro que o NaBH_4 , com isso o hidrogênio formado num sistema utilizando o NH_3BH_3 como matéria-prima é caro, devido ao alto custo do reagente. Além disso, na desidrogenação do NH_3BH_3 ocorre a liberação de produtos amoníacos, quando utilizado NH_3BH_3 em quantidade acima de 15 % em peso de solução. Os produtos amoníacos, derivados de amônia, são nocivos à saúde.

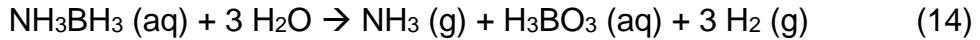
A reação de produção de hidrogênio a partir da hidrólise da amônia borana é mostrada a seguir:



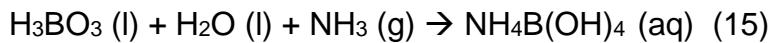
O ácido bórico apresenta uma reação de equilíbrio:



Devido a sua instabilidade, o NH_4^+ libera hidrogênio, formando amônia gasosa. As reações 12 e 13 quando combinadas, formam a seguinte reação.



Para que haja a completa eliminação da amônia gasosa, é comumente adicionado uma molécula de água ao sistema. Com isso, há uma reação entre o H_3BO_3 , NH_3 e H_2O adicionado, havendo a formação do $\text{NH}_4\text{B}(\text{OH})_4$ (reação 15), que é mais estável e menos tóxico.



Entretanto, foi reportado que a formação da amônia só é bastante significativa quando é utilizado quantidades acima de 15% em peso de solução de NH_3BH_3 (Ramachandran and Gagare 2007).

Com a adição de água ao sistema, após reação de eliminação da amônia, temos a seguinte equação global:



A reação 16 mostra que a quantidade em mol de hidrogênio formado está relacionado ao NH_3BH_3 numa relação de 1:3 (n NH_3BH_3 :n H_2) (Alves et al. 2013).

A reação de produção de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio é mostrada a seguir (Jiang et al. 2010):



A hidrólise de borohidreto de sódio é espontânea e exotérmica, no entanto sua cinética é bastante lenta quando o valor do pH é aumentado, devido a formação de subprodutos básicos. A hidrólise total requer, então, o uso de um acelerador, seja acidificando o meio, usando um catalisador homogêneo, ou utilizando um catalisador heterogêneo, sem que haja a mudança de pH do meio (Demirci 2018). Entretanto, o uso de catalisadores heterogêneos é mais vantajoso, uma vez que eles podem ser retirados do meio reacional de uma forma mais simplificada, utilizando normalmente métodos físicos de separação.

De acordo com a reação 17, o produto é o tetra-hidroxiborato de sódio NaB(OH)_4 , sendo também representado pela fórmula $(\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, metaborato de sódio dihidratado. Durante anos foi afirmado que o subproduto da hidrólise do borohidreto seria então o NaBO_2 , sendo obtido através da estequiometria da equação 13. Entretanto, o NaBO_2 anidro existe apenas a temperaturas maiores que 100 °C. Portanto a forma termodinamicamente estável nas condições de hidrólise do borohidreto de sódio a temperaturas abaixo de 100 °C é o composto hidratado mostrado nas equações 1 e 17, respectivamente.

Para que a reação ocorra mais rapidamente, são utilizados normalmente catalisadores metálicos, a fim de diminuir a energia de ativação (E_a) da reação. Devido à reação de hidrólise ocorrer na área superficial do catalisador, os catalisadores selecionados são geralmente materiais porosos que contêm uma grande área superficial por grama.

2.2 CATALISADORES HETEROGÊNEOS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS BORANOS

Catalisadores são espécies químicas que diminuem a energia de ativação das reações, e consequentemente, aumentam a velocidade da reação, sem interferir na composição e na quantidade do produto final, podendo também ser reaproveitado ao fim da reação (Martins and Ronconi 2017).

Os catalisadores são comumente classificados em dois tipos: homogêneos e heterogêneos (Ribeiro 2005). Os catalisadores homogêneos são aqueles que estão na mesma fase dos reagentes, formando um sistema monofásico. Nesses sistemas homogêneos, a taxa de reação depende da composição, temperatura e pressão do sistema. Já os catalisadores heterogêneos são aqueles que estão numa fase diferente dos reagentes no sistema, e a taxa de reação dependerá grandemente do número de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador, pois a reação de catálise ocorrerá na superfície do catalisador.

Normalmente, entre os tipos de catalisadores homogêneos estão as soluções de ácidos e bases fortes, que são utilizadas comumente em reações orgânicas. Já os catalisadores heterogêneos, são utilizados os átomos metálicos em geral, estando na forma de óxidos metálicos básicos (ex: MgO, CaO), anfóteros (ex: TiO₂, CeO₂) ou neutros (ex: MgAl₂O₄, ZrCrO₄), sulfetos metálicos (ex: Ni₂S₂), íons suportados (ex: Ni²⁺, Ti³⁺), além de nanopartículas metálicas (suportadas ou não) (Ribeiro 2005).

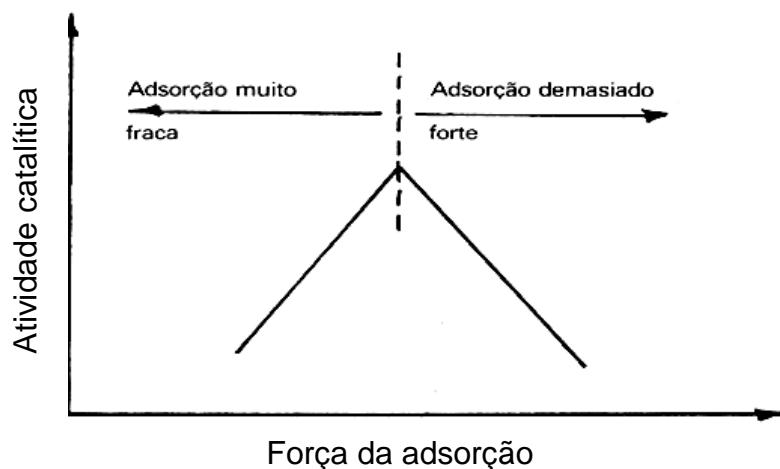
A grande vantagem no uso de catalisadores heterogêneos é a facilidade de regeneração do catalisador, devido a simplicidade de retirada do catalisador no sistema, podendo ser separado até por métodos físicos de separação. Já os catalisadores homogêneos requerem uma separação mais complexa, demandando o uso de solventes no processo.

Com relação aos catalisadores conhecidos, a platina é um dos mais utilizados. A platina vem sido empregada como catalisador desde o século XVI, quando a platina preta foi utilizada como catalisador na ignição do hidrogênio. A platina, quando combinada, exibe vários estados de oxidação que vão de 0 a +6, embora os estados +2 e +4 sejam os mais comuns (Zhang 2008). Devido ao seu alto custo e escassez, o uso da platina como catalisador vem diminuindo, impulsionando estudos sobre o uso de outros metais menos custosos, também chamados de “metais não preciosos” (Zhang et al. 2018) como

o cobre (Chen et al. 2019); níquel (Lu et al. 2013); cobalto (Ozerova et al. 2012; Yang et al. 2017); nanopartícula de cobre e cobalto (Feng et al. 2016), etc.

A interação entre catalisador e reagentes deve ser bastante específica, não sendo nem muito forte nem muito fraca, seguindo o princípio de Sabatier (Laursen et al. 2012), mostrado na figura 3.

Figura 3 - Ilustração do princípio de Sabatier.



Fonte: Adaptado de Laursen et al (2012)

Na catálise, quando duas moléculas colidem, ocorre a formação de ligações entre essas moléculas e a superfície do catalisador, formando intermediários e dividindo as colisões em várias etapas sequenciais. Ou seja, quando a primeira molécula colide com a superfície do catalisador é gerado um intermediário e a segunda molécula colidirá com este intermediário, sendo então um processo sequencial. A medida que isto ocorre, as ligações internas dos reagentes podem ser enfraquecidas devido à interação com o catalisador, diminuindo assim a barreira energética da reação.

Portanto, um catalisador deve se ligar aos reagentes e intermediários, para que eles sejam adsorvidos pela superfície, permitindo que a reação ocorra (Laursen et al. 2012). No entanto, se o catalisador se ligar aos intermediários ou produtos com muita força, os produtos formados no catalisador não poderão desorver, deixando o catalisador inibido, diminuindo assim sua atividade catalítica. Assim, o princípio de Sabatier afirma que o catalisador ideal deve se ligar um intermediário com força suficiente para que os

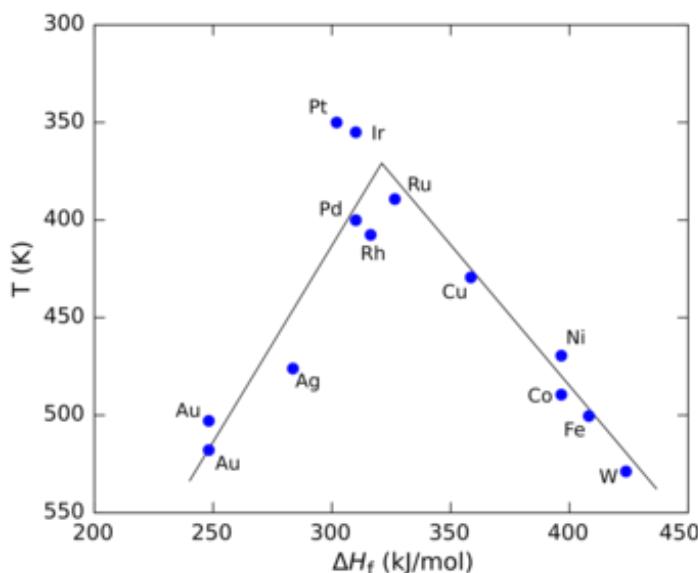
reagentes se liguem e reajam, mas com fraqueza suficiente para que o produto seja facilmente dessorvido (Laursen et al. 2012).

Até agora, muitos catalisadores metálicos foram testados na produção de hidrogênio a partir da hidrólise do NH_3BH_3 e NaBH_4 , principalmente. Estudos mostram que catalisadores contendo metais nobres como Pt, Pd, Ru e Rh geralmente exibem alta atividade catalítica e baixa energia de ativação (Yüksel Alpaydın et al. 2019). Entretanto, por se tratarem de metais caros, e possuírem baixa disponibilidade, o uso de catalisadores à base desses metais se torna inviável economicamente, limitando seu uso em aplicações comerciais. Por esse motivo, há diversos estudos sobre a utilização de metais não-nobres como catalisadores (Kalidindi, Vernekar, and Jagirdar 2009).

Metais não-nobres de baixo custo, como Fe, Cu, Co e Ni, não possuem uma grande atividade catalítica, se comparado aos metais nobres, e são instáveis a longo prazo (Du et al. 2013). Para superar esses problemas, dois processos diferentes são adotados na literatura: aumentar a área superficial e zona ativa do catalisador, alterando as propriedades geométricas dos catalisadores, como tamanho e forma das partículas; além de produzir catalisadores com mais de um metal em sua estrutura, sendo chamados de catalisadores bimetálicos, aliando as capacidades catalíticas de ambos os sítios ativos.

A figura 4 abaixo mostra o gráfico de vulcano para a decomposição de ácido fórmico quando utilizado diferentes sais metálicos como heterocatalisadores.

Figura 4 - Gráfico de vulcano para a decomposição de ácido fórmico em alguns heterocatalisadores metálicos.



Fonte: Deutschmann et al (2011)

Em valores baixos de ΔH_f , a reação é lenta sendo requerida o aumento da temperatura para que ocorra a reação. Em altos valores de ΔH_f , a dessorção torna-se a etapa limitadora da taxa (Deutschmann et al. 2011). Apesar de se tratar de um caso isolado da decomposição do ácido fórmico, percebemos que os metais nobres, como Pt, Pd, Rh, Ru e Ir estão mais localizados no cume do gráfico vulcano, indicando que possuem força de adsorção com subprodutos ideal e alta atividade catalítica, no sistema avaliado. Os metais não nobres como Co, Fe e Ni estão mais abaixo e à direita no gráfico vulcano, indicando que possuem forte adsorção com os subprodutos e baixa atividade catalítica, em relação aos metais nobres, no sistema avaliado. Dependendo do sistema estudado, a interação entre metal-substrato é modificada influenciando diretamente na atividade catalítica do catalisador utilizado no sistema.

O conhecimento a cerca das propriedades físico-químicas dos metais no sítio ativo do catalisador, será importante para o melhor entendimento dos resultados obtidos durante a catálise heterogênea. O raio iônico, definido como a distância entre o centro do núcleo do átomo até o elétron estável mais afastado do mesmo, influenciará a força da ligação química formada entre metal-substrato. Metais que possuem menor raio iônico tendem a formar ligações mais fortes entre heteroelementos. (Coelho 2015).

A eletronegatividade entre os átomos durante a ligação metal-substrato, e quantidade de elétrons desemparelhados entre esses átomos também irão influenciar no maior fortalecimento ou enfraquecimento da ligação metal-substrato. O conceito de eletrogenatividade diz respeito a capacidade que um átomo possui de atrair para si o par de elétron compartilhado com outro átomo durante a formação da ligação química (Coelho 2015). Átomos que possuem eletronegatividades muito distintas entre si, contendo poucos elétrons desemparelhados, tendem a formar ligações mais fortes.

Assim, as propriedades físico-químicas do metal no catalisador serão relevantes para as explicações da melhor ou pior atividade catalítica do material. Todas as informações a cerca dessas propriedades físico-químicas serão de extrema importância para a análise dos resultados obtidos durante uma catálise heterogênea.

Vários compostos vêm sendo utilizados como catalisadores heterogêneos, sendo realizados estudos a cerca de sua estrutura química e física.

Os compostos metálicos não-nobres mais promissores investigados até agora para catálise heterogênea são os catalisadores de metal–N₄ (M – N₄, M = Co, Fe) com ou sem suporte de carbono e metais acoplados a materiais de carbono contendo nitrogênio (M – Nx / C, M = Co, Fe, Ni, Mn e normalmente x = 2 ou 4) (Jiao et al. 2015). A descoberta da atividade catalítica da ftalocianina de cobalto estimulou extensas investigações sobre o uso de macromoléculas Co–N₄ ou Fe–N₄ como precursores para a preparação de catalisadores à base de metais de transição (Jasinki 1964; Ma et al. 2011). Jasinki e colaboradores em 1964, observaram que a atividade catalítica do composto cobalto-polipirrol, que possui um cobalto ligado por nitrogênio pirrólico no sítio ativo, foi aumentada através da pirólise do material em atmosfera inerte. Ou seja, a formação de ligações do tipo Co-N₄ aumenta a capacidade catalítica do catalisador.

Diversos estudos abordam a boa atividade catalítica que o cobalto exerce na produção de hidrogênio. Muitos materiais à base de cobalto estão sendo desenvolvidos e testados para a produção de hidrogênio, tais como as Co-MOFs (Zhang et al. 2018); nanopartículas de cobalto (Kaur, Gangacharyulu, and Bajpai 2019) e cobalto sendo incorporado a outros materiais (Feng et al. 2016).

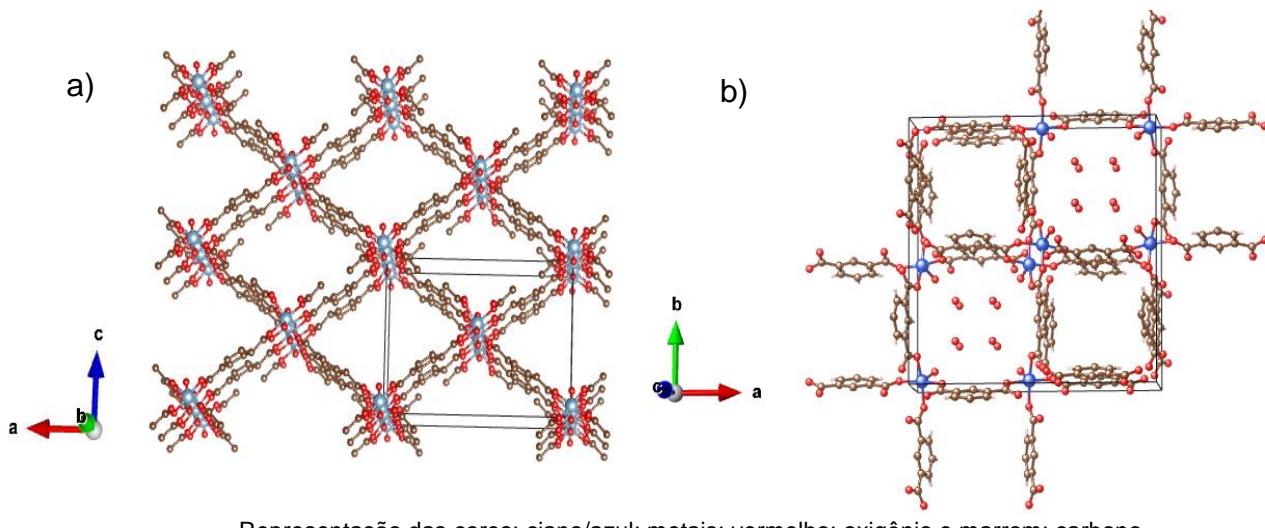
2.3 REDES METALORGÂNICAS (*METAL-ORGANIC FRAMEWORKS, MOFs*)

2.3.1 Definição e terminologia

Redes metalorgânicas (do inglês *Metal-Organic Frameworks*, MOFs), são materiais cristalinos que, em geral, possuem tamanhos de poros numa faixa de 20 a 500 Å, sendo classificado como um material microposoro ou mesoporoso (Batten et al. 2012; Li et al. 2019). As MOFs pertencem a uma nova classe de polímeros de coordenação que alia duas características importantes: cristalinidade e alta porosidade.

Os materiais com características semelhantes a estas foram denominados de diversas maneiras, tais como: polímeros de coordenação, híbridos de coordenação, MOFs, redes de coordenação, etc. Isto gerou ambiguidade e dúvidas em torno da comunidade científica, que não conseguia classificar os materiais sintetizados e utilizavam diversas denominações de maneira aleatória. Em 2013, a IUPAC, fez uma classificação para estes materiais. Assim, as redes de coordenação são caracterizadas como sendo “compostos de coordenação estendidos, através de repetidas entidades de coordenação unidimensionais, porém com retículos entre duas ou mais cadeias individuais”, já as MOFs são “redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo potenciais espaços vazios” enquanto que polímeros de coordenação são aqueles materiais, que de uma forma mais ampla, são caracterizados por serem “compostos de coordenação com repetidas entidades de coordenação estendidas uni, bi ou tridimensionalmente” (Figura 5), ou seja, polímero de coordenação é um conceito mais amplo para a classe desses materiais (Batten et al. 2013) .

Figura 5 - Exemplos de estruturas de MOFs: a) MIL-53-Al e b) Cu(1,3-BDC).

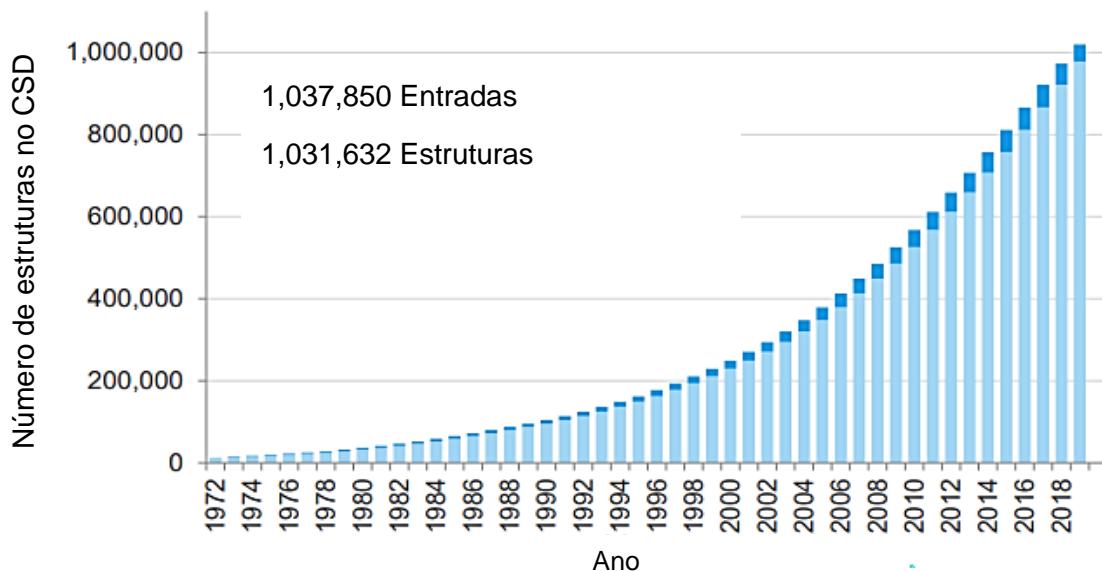


Fonte: A Autora (2021)

Há também uma outra denominação utilizada para algumas classes de MOFs em relação a sua estrutura. São estas: IRMOFs (isoreticular MOFs), MMOFs (microporous MOFs), ZIFs (Zeolitic Imidazole Framework) e LOFs (Viana et al. 2017) (*Lanthanide-Organic Frameworks*, MOFs luminescentes com a presença de lantanídeos) (Batten et al. 2012).

Em um contexto geral, materiais constituídos por metais e ligantes multifuncionais, já vêm sendo reportados desde os anos de 1980. Contudo, nas duas últimas décadas houve um grande aumento no número de trabalhos direcionados à área de redes metalorgânicas, visando a síntese e aplicação, bem como a formulação de uma definição concreta e uma possível sistematização de terminologia (Figura 6). Até o presente momento, no ano de 2021, 21 mil novas estruturas de MOFs foram reportadas no CSD, do inglês *Cambridge Structural Database*, que é uma base de dados estruturais de materiais orgânicos, inorgânicos e metalorgânicos. (Gan, Yu et al. 2020).

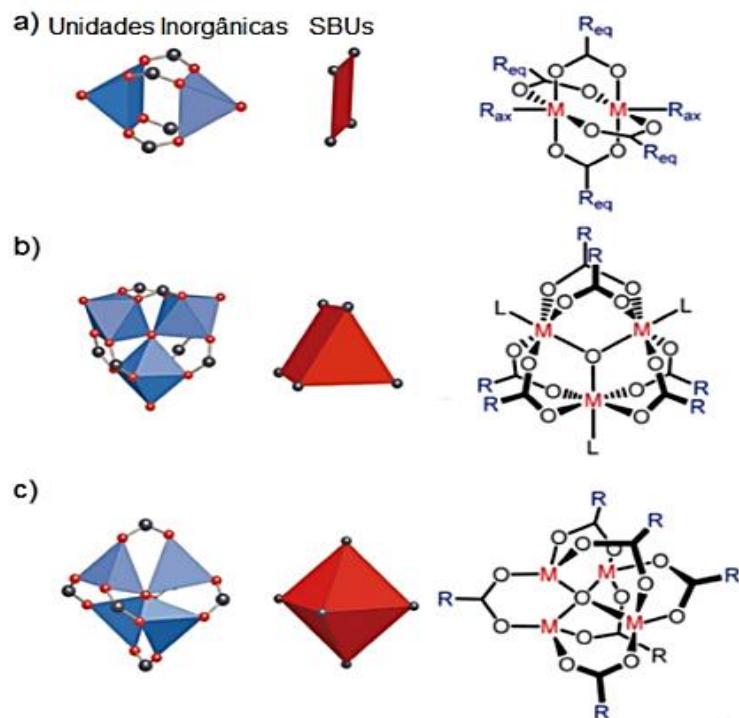
Figura 6 - Histograma do número de estruturas de MOFs reportadas pelo CSD (Cambridge Structural Database) entre 1971 e 2019.



Fonte: Adaptado de Gan, Yu et al (2020)

Para a formação de uma MOF, podem ser utilizados diferentes sais metálicos, como também diversos ligantes orgânicos com vários grupos funcionais, como mostrado na figura 7. No entanto, para a formação de espaços vazios na estrutura, é importante que as unidades de construção secundárias (as SBUs) sejam posicionadas corretamente na estrutura do material, garantindo assim a formação de uma rede cristalina tridimensional, e para isso a geometria dos clusters metálicos desempenham um papel importante para este crescimento (Furukawa et al. 2013).

Figura 7 - Duas formas diferentes de representar algumas unidades de construção (SBUs, Secondary Building units) de MOFs baseadas em ligantes carboxilatos.



Fonte: Frem et al (2018)

Na figura 7, algumas SBUs são mostradas, onde os pontos de extensão correspondem aos átomos de carbono (em preto) em MOFs baseadas em grupos carboxilatos. No lado direito dessa mesma figura, pode ser vista uma representação química dos mesmos blocos de construção. As SBUs podem então serem definidas como “*complexos e clusters moleculares nos quais os modos de coordenação do ligante e as geometrias de coordenação do metal podem ser utilizados para a formação da estrutura do material*” (Frem et al. 2018).

2.3.2 Propriedades físico-químicas e aplicações das MOFs

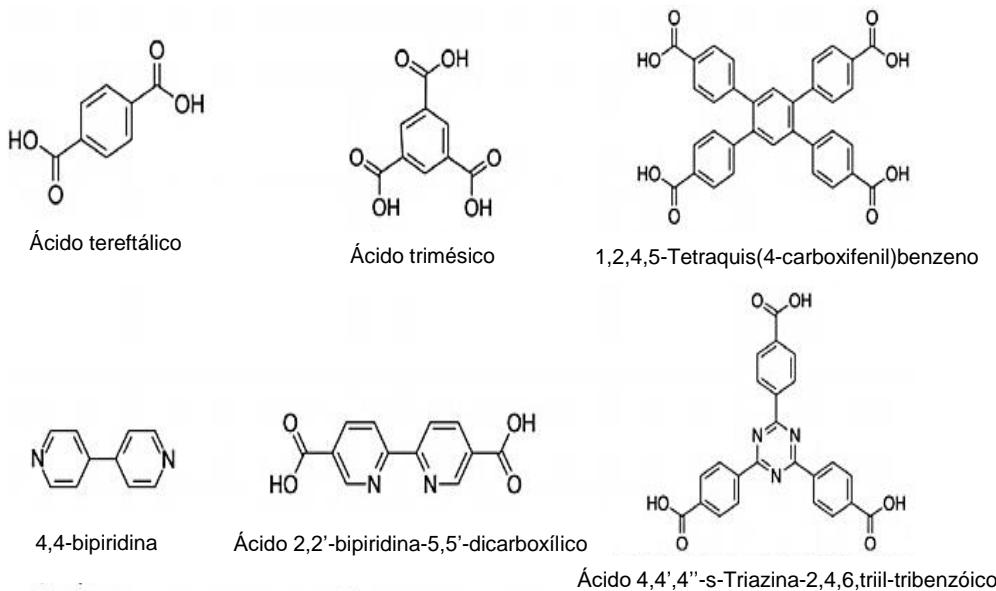
A porosidade permanente e diversidade estrutural são características que tornam as MOFs materiais relevantes para uma gama de aplicações, sendo utilizadas na área de biomedicina (Imaz et al. 2011), fotônica (Stavila, Talin, and Allendorf 2014), adsorção (de Oliveira Frós et al. 2019), catálise (Qin et al. 2015) entre outros. A maioria das MOFs

desenvolvidas até agora são microporosas e têm mostrado boa capacidade de adsorção de gases, incluindo hidrogênio (Zlotea et al. 2010) e dióxido de carbono (Simon et al. 2017).

Os metais utilizados para a síntese das MOFs, bem como os ligantes, desempenham um papel importante na formação e estabilidade físico-química das MOFs. Na química de coordenação, vários metais apresentam diversos números de coordenação, e como consequência, diversas formas geométricas as quais os seus compostos podem apresentar. Com isso, há uma infinidade de materiais constituídos por diversos metais e ligantes bi- ou polifuncionais, tendo em vista a quantidade de metais e ligantes orgânicos disponíveis (Dantas Ramos et al. 2014).

A respeito dos ligantes, estes são estruturas que fornecerem os pilares para a formação dos poros nas estruturas. Em geral, os ligantes utilizados na síntese das MOFs são compostos orgânicos com anéis aromáticos com átomos doadores de elétrons, bases de Lewis. Estes ligantes devem apresentar ao menos duas ramificações funcionalizadas, disponíveis para se ligarem em dois ou mais sítios metálicos na estrutura da MOF (Frem et al. 2018; Jiao et al. 2019) (Figura 8).

Figura 8 - Ligantes policarboxilatos, bipiridinas e poliazoheterocíclicas comumente utilizados na síntese de MOFs.



Fonte: Dantas Ramos et al (2014)

Experimentalmente, a síntese das MOFs é relativamente trivial, muitas vezes esta síntese pode ocorrer em condições de temperatura ambiente. Entretanto, a metodologia de síntese solvotérmica, a qual utiliza alta temperatura em um recipiente fechado, com solvente puro ou misturas, é a metodologia comumente empregada, pois a síntese a temperatura ambiente pode demorar meses para a formação da MOF. Caso temperaturas maiores sejam necessárias, comumente é utilizado recipientes de teflon inseridos em vasos de aço inoxidável, chamados de reator. O processo normalmente ocorre em recipiente único, sendo procedido de etapas de filtração e lavagem com solvente apropriado (Kulesza, Barros, and Alves 2013).

Contudo a grande questão do processo da síntese de MOFs é prever como ocorrerá o processo de auto-montagem (do inglês *self assembly*). Isso exige conhecimento de química de coordenação, química do estado sólido e uma exploração das condições reacionais da MOF em questão. Sendo assim, a escolha do ligante e do precursor metálico é fundamental para a obtenção de uma MOF com as características desejadas (Dantas Ramos et al. 2014).

Por outro lado, o processo de auto-montagem acontece pela formação de ligações coordenativas entre o metal e o ligante. Uma dada combinação metal-ligante também pode levar a várias estruturas diferentes. O processo de auto-montagem deve ocorrer com as moléculas se alinhando de uma forma que cada componente adota uma proximidade ideal e distâncias que levam à criação de cavidades, tão importantes para a utilização das MOFs e características principais desses materiais.

A escolha da metodologia, bem como dos reagentes precursores utilizados são fatores significativos na síntese das redes metalorgânicas. Esses fatores influenciam o crescimento da rede metalorgância de modo a obter materiais cristalinos com possibilidade de boa atividade catalítica. A utilização do ligante 1,4-H₂BDC (Figura 8) como precursor na obtenção de MOFs é bastante relatada na literatura (Martins and Ronconi 2017). O ligante 1,4-H₂BDC é utilizado na síntese des MOFs bastante versáteis, que podem possuir metais como o ferro (Liang et al. 2015); alumínio (Loiseau et al. 2004); titânio (Vermortele et al. 2011), entre outros em sua composição. A geometria da molécula do ligante 1,4-H₂BDC, o qual possui grupos tereftalatos nas extremidades da moléculas, ajuda para a interação do ligante com os clusters metálicos, colaborando para o crescimento da rede cristalina em duas direções distintas.

2.3.3 MOFs como catalisadores heterogêneos e mecanismos de catálise do NaBH₄

Conforme já discutido anteriormente, a elevada área superficial e existência de centros ativos para a catálise, tornam as MOFs materiais muito promissores para aplicações catalíticas.

Um dos primeiros artigos que abordaram a utilização de MOFs como catalisadores foi escrito por Fujita e colaboradores, em 1994 (Fujita et al. 1994). Neste artigo, Fujita sintetizou uma MOF a partir de nitrato de cádmio e 4,4'-bipiridina para catalisar a reação orgânica de cianossililação de aldeídos (etapa importante na preparação de compostos como β -aminoálcoois, a-hidroxiácidos, a-hidroxi-cetonas e a-aminoácidos, os quais são muito utilizados na preparação de fármacos e agroquímicos). Desde então, vem crescendo a utilização de MOFs como catalisadores em diversas reações químicas (Li et al. 2019).

As MOFs utilizadas em catálise heterogênea são divididas em 3 grupos: 1) MOFs com sítios metálicos ativos; 2) MOFs com grupos funcionais reativos e 3) MOFs como matrizes hospedeiras (Corma, García, and Llabrés I Xamena 2010). É de suma importância entender o local na MOF onde pode ocorrer a reação, para assim entender o processo de catálise.

Nas MOFs com sítios metálicos ativos, o centro ativo para a catálise é um íon metálico, e ele pode estar isolado ou agrupado em *clusters*, sendo conectado pelos ligantes orgânicos da MOF. Muitas vezes esses centros ativos estão disponíveis para a catálise através dos poros existentes na estrutura da MOF, e há vários estudos para a remoção de moléculas de solvente que podem estar ocupando este espaço no poro, tornando o um local de coordenação disponível (Araujo and Azevedo 2004).

Já em MOFs com grupos funcionais reativos, o sítio ativo para a catálise se encontra nos grupos funcionais do ligante orgânico, que devem estar livres e acessíveis para interagir com o substrato (Hasegawa et al. 2007; Uemura et al. 2006). A utilização de ligantes orgânicos que possuem grupos amida são interessantes para a síntese deste tipo de MOF, pois o grupo amida possui em sua estrutura uma porção doadora de elétrons (C=O) e outra porção receptora de elétron (-NH), havendo dois tipos de sítios ativos para catálise (Hasegawa et al. 2007).

Por outro lado, nas MOFs como matrizes hospedeiras, nenhum dos componentes da MOF (metal e ligante) é diretamente envolvido na catálise, mas sim a estrutura porosa

da MOF, a qual fornece o espaço físico onde a catálise ocorre, agindo como microrreatores (*nanometric reaction cavity*) ou servindo como abrigo onde os centros catalíticos estão encapsulados. No caso das matrizes hospedeiras, elas podem hospedar nanopartículas metálicas, de óxidos metálicos ou moléculas convidadas ativas (Dantas Ramos et al. 2014).

O tipo de MOF utilizada na catálise vai depender do tipo de reação catalítica estudada, bem como o produto obtido nesta reação.

Muitos metais podem ser utilizados na síntese de MOFs para a catálise heterogênea, mas o cobalto tem sido amplamente utilizado como o principal componente dos catalisadores para a hidrólise do borohidreto de sódio e, em menor extensão, para a hidrólise da amônia borana. Entre os metais de transição e metais nobres usados para a preparação de catalisadores heterogêneos, o cobalto demonstrou ser uma escolha muito boa em termos de atividade catalítica e custo (Demirci and Miele 2014a). A atividade catalítica na reação de formação de hidrogênio via desidrogenação da amônia borana e metanol foi testada também em outros metais não nobres, como as nanopartículas de Cu, Cu@Cu₂O e Cu₂O (Kalidindi, Sanyal, and Jagirdar 2008). Entretanto os melhores resultados foram obtidos quando foram utilizados materiais contendo cobalto, como catalisador, em sua estrutura.

Jeong e colaboradores investigaram a produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio utilizando os cloretos de alguns de metais de transição, como o NiCl₂, CoCl₂, MnCl₂, RuCl₂ e FeCl₂. Avaliando os resultados obtidos, o catalisador contendo cobalto, obteve os melhores resultados de produção de hidrogênio, se comparado aos demais metais não nobres utilizados, indicando a importância da utilização dos catalisadores contendo cobalto em sua estrutura para a obtenção de bons resultados de produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio (Jeong et al. 2005).

Netskina e colaboradores também utilizaram o cloreto de cobalto como catalisador, para a produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio. Entretanto o método de síntese do catalisador e metodologia de produção de hidrogênio foi bastante diferente dos demais trabalhos relatados, até então, na literatura (Netskina et al. 2019). Ela e seus colaboradores produziram uma pastilha contendo uma mistura solida do cloreto de cobalto hexahidratado e o borohidreto de sódio. Após a produção dessas pastilhas, foi adicionada água a um meio reacional contendo as pastilhas dos

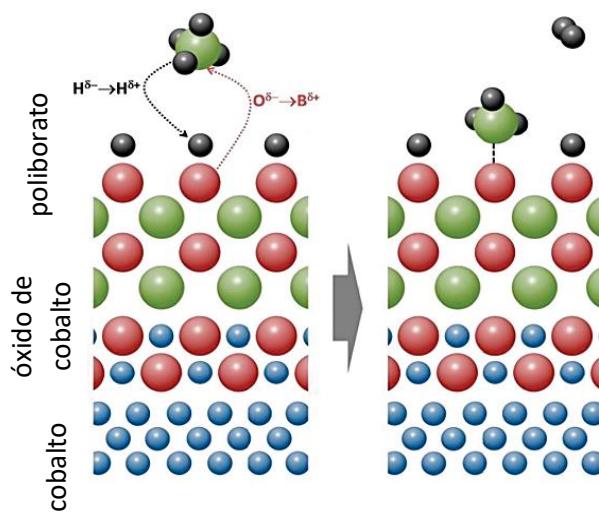
catalisadores, havendo então a produção de hidrogêneo. A aplicação de diferentes magnetudes de forças para a produção das pastilhas foram avaliadas, os resultados mostraram que as pastilhas formadas pela aplicação de maior força tiveram melhores atividades catalíticas para a formação de hidrogêneo.

Há diversos estudos tentando desvendar como se dá o processo de catálise do NaBH_4 pelo cobalto, para assim melhorar a performance do catalisador. Grupos de pesquisa no mundo todo vêm tentando solucionar a seguinte questão: Qual o mecanismo de catálise do NaBH_4 ?

A hidrólise do NaBH_4 foi inicialmente estudada em 1971 por Hoolbrock e Twist (Holbrook, K.A.; Twist 1971). Eles utilizaram uma solução alcalina em água deuterada de NaBH_4 em presença de catalisadores baseados em cobalto e níquel. A partir de análise de espectrometria de massa do gás formado, eles descobriram que a formação do gás era advindo de um átomo de hidrogênio do NaBH_4 , e outro átomo advindo da água deuterada. Os autores propuseram mecanismos que incluem etapas de quimissorção dissociativa, transferência de carga e decomposição eletroquímica da água como as etapas principais. Os estudos de Hollbrock e Twist deram início ao melhor entendimento dos mecanismos que envolvem a hidrólise do NaBH_4 na formação do hidrogênio gasoso.

Com o melhoramento das técnicas espectrométricas e o avanço da tecnologia, melhores estudos puderam ser realizados a fim de entender os mecanismos envolvidos na desidrogenação do NaBH_4 . Os resultados obtidos por Dermici e colaboradores (Demirci and Miele 2014a), Arzac e colaboradores (Arzac, Rojas, and Fernández 2011) e Ozerova e colaboradores (Ozerova et al. 2012) forneceram informações que permitiram obter conhecimento sobre a superfície do catalisador de cobalto. Segundo eles, a fase cataliticamente ativa pode ser considerada como um núcleo núcleo/casca (*core@shell*), onde a estrutura do núcleo é constituída de cobalto e a casca de boratos (Figura 9).

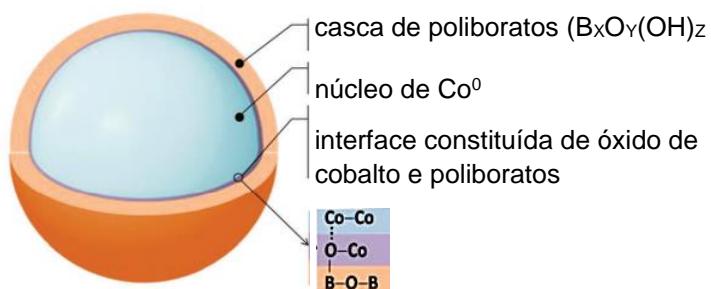
Figura 9 - Fase cataliticamente ativa de cobalto, $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ com uma estrutura de núcleo (cobalto) @casca (poliboratos).



Fonte: Adaptado de Demirci and Miele (2014b)

Ainda que não exista uma estrutura definitiva, análises a cerca da morfologia da fase cataliticamente ativa dos catalisadores à base de cobalto realizadas nos materiais pós catálise. Foi demonstrado que a fase cataliticamente ativa do catalisador possui uma forma esférica (Figura 10) e geralmente estão no estado agregado (Simagina et al. 2021). Segundo estudos, esta fase descrita como $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, representada nas figuras 9 e 10, é a responsável pela catálise do NaBH_4 , sendo uma mistura entre óxido de cobalto e cobalto-borana, a qual interage com a superfície dos ânions borohidreto, que se encontram na superfície do substrato.

Figura 10 - Superfície do material $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ em sua forma de casca @núcleo.

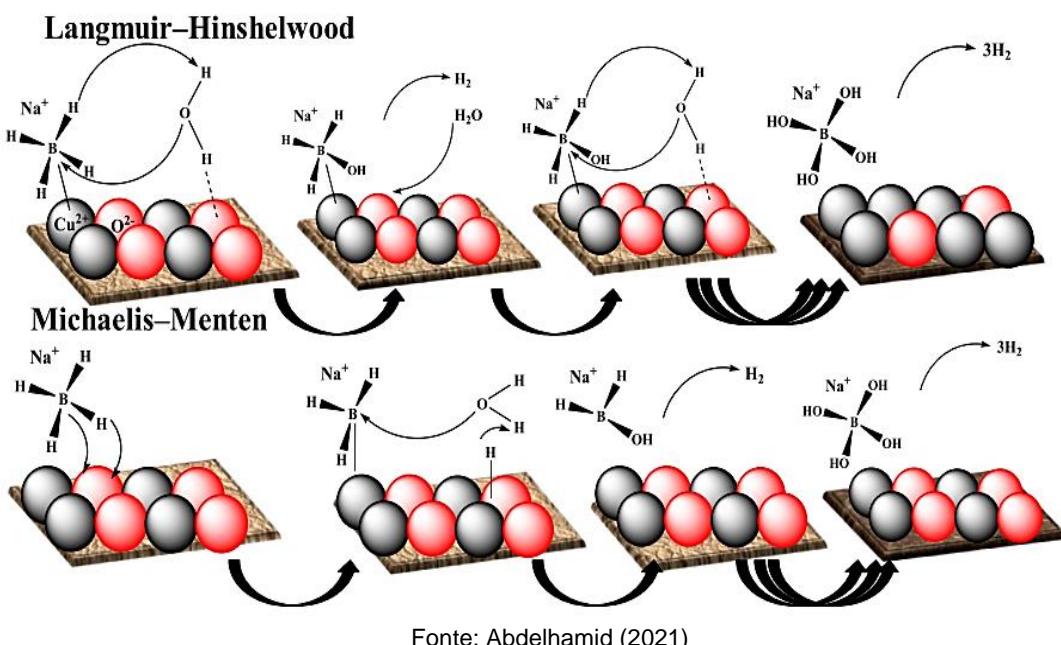


Fonte: Demirci and Miele (2014a)

Os autores citados anteriormente (Arzac et al. 2011; Demirci and Miele 2014a; Ozerova et al. 2012) ainda propuseram que a reação de hidrólise ocorre sobre as espécies B–O–H na interface entre substrato e catalisador, cuja atividade é auxiliada por compostos de cobalto subjacentes por meio de efeitos eletrônicos. Neste processo há a formação de ligação metal-hidrogênio a qual reage com moléculas de água, levando a liberação de H₂. A hidrólise seria, portanto, uma reação ácido-base assistida pelo cobalto.

Com o aprimoramento dos estudos, dois modelos cinéticos, chamados de Langmuir-Hinshelwood e Michaelis-Menten, foram propostos por Abdelhamid e colaboradores para a hidrólise de NaBH₄ (Abdelhamid 2021) (Figura 11).

Figura 11 - Modelos cinéticos propostos para a hidrólise do NaBH₄ na superfície do material CuO @C.



No modelo de Langmuir-Hinshelwood, as moléculas de BH₄⁻ e H₂O são adsorvidas na superfície do catalisador, e reagem para formar H₂ e B(OH)₄⁻. Três etapas sucessivas para a hidrólise dos quatro hidretos de BH₄⁻ ocorrem por meio da reação com uma molécula de H₂O adsorvida. Finalmente, são formados o NaB(HO)₄ e quatro moléculas de H₂, para hidrólise em água. No modelo de Michaelis-Menten, ocorre uma adsorção

dissociativa de BH_4^- nos sítios do metal, então há uma quebra homolítica das ligações B-H, formando BH_3^- e $\text{H}_{\text{adsorvido}}$. Em seguida, BH_3^- e $\text{H}_{\text{adsorvido}}$ reagem com H_2O formando o intermediário $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ e H_2 . Posteriormente, $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ sofre hidrólise seguindo o mesmo procedimento por três etapas sucessivas discutidas no modelo Langmuir-Hinshelwood, produzindo três moléculas de H_2 e $\text{NaB}(\text{HO})_4$ (Abdelhamid 2021).

Entretanto, é conhecido que a presença de boratos em excesso na superfície do catalisador é prejudicial para a atividade catalítica, embora eles atuem como uma camada de passivação, impedindo a oxidação do metal. A perda da atividade catalítica ao longo dos ciclos, observada em vários artigos, pode ser devido a aglomeração e/ou adsorção desses boratos na superfície do catalisador (Demirci and Miele 2014a), impedindo que o BH_4^- seja adsorvido, dificultando assim o início de um novo ciclo catalítico.

Umegaki e colaboradores preparam partículas magnéticas a partir de CoCl_2 em uma mistura de NaBH_4 e NH_3BH_3 . O catalisador foi extraído, lavado e seco sob argônio, para então ser analisado por DRX. Os autores não observaram picos de difração óbvios de nenhum dos materiais iniciais, revelando então ser de uma nova fase amorfa. No entanto, uma análise cuidadosa do padrão publicado mostra um pico amplo, em cerca de $2\theta = 36^\circ$, que pode pertencer aos compostos $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , CoO ou $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$ (Umegaki et al. 2009), corroborando assim para a existência do material $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ citado anteriormente. Outros trabalhos informam a presença de um subproduto sólido de coloração negra, oriundo da reação de desidrogenação de borohidretos por materiais possuindo cobalto em sua estrutura (Kalidindi et al. 2009; Patel et al. 2008; Patel, Fernandes, and Miotello 2010). Este subproduto pode estar relacionado a formação da fase cataliticamente ativa, $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$.

A utilização cada vez mais crescente no uso de catalisadores à base de cobalto, se deu início em 1953, quando Schlesinger e colaboradores demonstraram que cloretos de cobalto possuem maior atividade catalítica na hidrólise do NaBH_4 se comparado a cloretos de níquel, ferro, cobre e manganês (Schlesinger et al. 1953). Os trabalhos que se seguiram confirmaram a alta atividade catalítica dos materiais contendo cobalto frente aos demais metais utilizados.

Portanto, os principais estudos sobre a produção de hidrogênio baseados na hidrólise catalítica do NaBH_4 , têm como objetivo desenvolver sistemas utilizando catalisadores de cobalto em sua estrutura (Simagina et al. 2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho está dividido em duas partes principais: a síntese e caracterização das redes metal-orgânicas à base de 1,4-benzenodicarboxilatos (1,4-BDC), e a aplicação desses materiais na produção de hidrogênio via reação com borohidreto de sódio (NaBH_4).

3.1 MATERIAIS

A tabela 2 apresenta os reagentes e solventes utilizados na síntese dos materiais e aplicação na produção de hidrogênio. Os mesmos foram usados como recebidos dos fabricantes, sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 2 - Reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
ácido 1,4-benzenodicarboxílico, ácido tereftálico, 1,4-H ₂ BDC	C ₈ H ₆ O ₄	98%	Sigma Aldrich
nitrato de ferro nonohidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	98%	Sigma Aldrich
nitrato de cobalto hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	98%	Sigma Aldrich
N,N-dimetilformamida, DMF	C ₃ H ₇ NO	P.A.	Dinâmica
Metanol, MeOH	CH ₃ OH	P.A.	Dinâmica
borohidreto de sódio	NaBH ₄	98%	Sigma Aldrich

Fonte: A autora (2021)

3.2 SÍNTESE DE REDE METALORGÂNICAS FE-BDC, CO-BDC E FECO-BDC

- Síntese do Fe-BDC

A MOF Fe-BDC foi obtida utilizando o procedimento adotado por Han e colaboradores (Han et al. 2016) e Horcajada e colaboradores (Horcajada et al. 2008), com algumas modificações. Para a obtenção do Fe-BDC foram utilizados nitrato de ferro nonohidratado (3,92 mmol; 1,5837 g) e 1,4-H₂BDC (3,92 mmol; 0,6512 g) dissolvidos em DMF (17 mL). A solução foi então transferida para um reator de teflon revestido com aço

inoxidável, e deixada sobre agitação durante 10 min. Em seguida, o reator foi fechado e levado a auto clave, onde a reação foi mantida a 150 °C durante 15h. Posteriormente, o reator foi esfriado a temperatura ambiente e o produto foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e metanol, nesta sequência. O material foi seco à vácuo a uma temperatura de 60 °C durante 6h. Após seco foi obtido 0,690 g (55,7 % de rendimento, em relação ao ligante) de um pó de coloração vermelho-tijolo.

- Síntese do Co-BDC

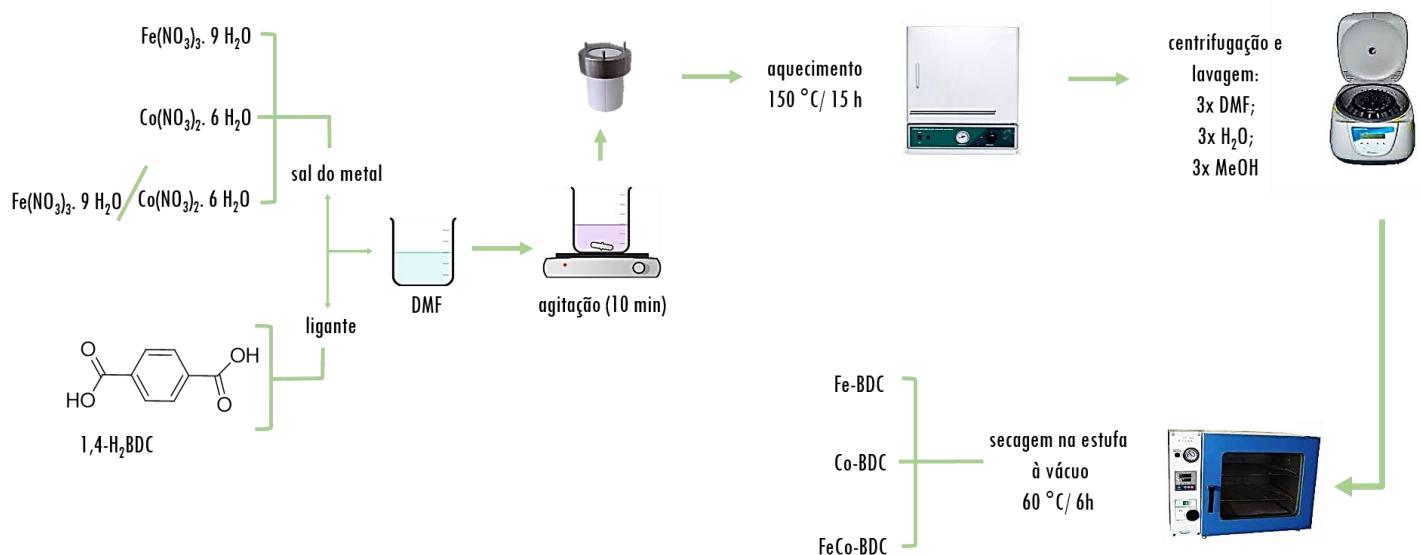
A MOF Co-BDC foi obtida utilizando o procedimento adotado por Huang e colaboradores (Huang et al. 2000), com algumas modificações. Para a obtenção do Co-BDC foram utilizados nitrato de cobalto hexahidratado (3,92 mmol; 1,14084 g) e 1,4-H₂BDC (3,92 mmol; 0,6512 g) dissolvidos em DMF (17 mL). Em seguida, foi adotado o procedimento de síntese semelhante do material Fe-BDC, seguido da lavagem e secagem para a obtenção do material final. Após seco foi obtido 0,490 g (rendimento de 39,8 %, em relação ao ligante) de um pó de coloração rosa.

- Síntese do FeCo-BDC

A MOF FeCo-BDC foi obtida utilizando o procedimento adotado por Huang e colaboradores (Huang et al. 2000), com algumas modificações. Para a obtenção do FeCo-BDC foram utilizados nitrato de ferro nonohidratado (3,92 mmol; 1,5837 g), nitrato de cobalto hexahidratado (11,7 mmol; 3,405 g) e 1,4-H₂BDC (3,92 mmol; 0,6512 g) dissolvidos em DMF (17 mL). Em seguida, foi adotado o procedimento de síntese semelhante do material Fe-BDC, seguido da lavagem e secagem para a obtenção do material final. Após seco foi obtido 1,0 g (rendimento de 81,3 %, em relação ao ligante) de um pó de coloração marrom escuro.

A figura 12 a seguir, mostra a representação esquemática da metodologia de síntese das redes metalorgânicas Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC.

Figura 12 - Representação esquemática da metodologia de síntese das redes metalorgânicas (Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC).



Fonte: A autora (2021)

3.3 CARACTERIZAÇÕES

As amostras preparadas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X método de pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) e análise termogravimétrica (TGA).

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Este método de caracterização teve como finalidade avaliar, qualitativamente, os modos vibracionais de ligações características presentes nas estruturas das amostras obtidas. Os espectros foram obtidos no espectrômetro Bruker FTIR na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, à temperatura ambiente em pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi disponibilizado pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE – DQF.

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X pelo método de pó foi utilizada para a identificação das fases presentes nas amostras. A análise foi realizada em um difratômetro da marca Rygaku, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406$ nm) com um filtro de níquel, com passo de $0,02^\circ$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e uma faixa de utilização entre 5° e 50° . A análise foi realizada no Departamento de Física da UFPE – DF.

A identificação das fases cristalinas foi realizada a partir da base de dados CSD (Cambridge Structural Database). A visualização, análise e preparação das imagens que representam as estruturas foi executada com o software VESTA 3.4.8, já a análise dos difratogramas foi feita com o auxílio do software Match! 3.11.5.

O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Marcus Aurélio Ribeiro Miranda 2013). A equação de Scherrer é uma das formas mais utilizadas para calcular o tamanho de partículas através da difração de raios-X. Esta equação está diretamente ligada a experimentos de difração de raios-X em materiais policristalinos. Nesses materiais, o tamanho obtido por essa equação não é o da amostra como um todo, e sim de uma pequena porção, chamada de cristalito, que pode ser considerada um cristal perfeito.

A fórmula utilizada relaciona vários parâmetros para o cálculo do tamanho cristalito (t): com a largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) do pico mais intenso expressa em radianos (β), o comprimento de onda da radiação incidente utilizada (λ), o parâmetro que depende da orientação relativa do vetor de espalhamento e a forma externa do cristal (k) e o ângulo de difração ou de Bragg (θ_β), por meio da seguinte equação:

$$t = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (18)$$

A largura do pico de difração é composta principalmente pela difração dos planos da amostra e pelo alargamento instrumental. O alargamento relacionado a amostra depende do tamanho de cristalitos. Já o alargamento instrumental advém da divergência do feixe incidente e das fendas de incidência e de divergência. Logo, sua contribuição para o cálculo de tamanho de cristalito foi levada em consideração de acordo com o

padrão de difração do monocrystal de referência do equipamento utilizado, através da equação (19) para o cálculo de tamanho de cristalito (Cullity 1978).

Para um k com valor igual a 0,94, assumido para cristalitos cúbicos e regulares, temos a seguinte equação:

$$t = \frac{0,94 \lambda}{\sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2 \cos \theta_\beta}} \quad (19)$$

O tamanho de cristalito das amostras obtidas foi calculado a partir dos picos localizados a $8,93^\circ$ e $17,8^\circ$ (2θ) para as amostras Co-BDC e FeCo-BDC.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada afim de determinar e estudar a morfologia das amostras. As imagens foram analisadas utilizando o *software* ImageJ, com o objetivo de plotar o histograma de tamanho de 100 partículas em cada amostra.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) tem como objetivo qualificar e quantificar a composição química das amostras.

As análises foram realizadas no equipamento Mira3 Tescan, de alta resolução, com tensão de aceleração de 15 kV, acoplado a um espectrômetro para análise microelementar (EDS) Oxford. Os pós das amostras foram colocados sobre um filme fino de carbono e metalizadas em equipamento para pulverização de ouro Quorum SC7620. Os programas utilizados na aquisição dos dados foram MiraTC (MEV) e AZtec (EDS). Os equipamentos utilizados foram disponibilizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) – UFPE.

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica, é uma técnica destrutiva no ramo de análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. A análise termogravimétrica tem como finalidade determinar os estágios de decomposição da amostra.

As curvas termogravimétricas foram obtidas na faixa de temperatura de 30°– 900 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min sob ar comprimido, com um fluxo ar de 100 mLmin⁻¹, utilizando uma termo-balança modelo TGA 50 da marca Shimadzu DTG-60H. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Laboratório de Terras Raras – BSTR do Departamento de Química Fundamental da UFPE- DQF.

3.3.5 ICP-OES

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), é uma técnica espectrométrica que possibilita uma ampla faixa de detecção e quantificação de diferentes elementos numa amostra. Para os resultados da ICP-OES, foi utilizado um espectrômetro Thermo Fisher Scientific (Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com visão axial e radial e detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Potência da fonte de radiofrequência, 1150 W, número de réplicas igual a 3, nebulizador e fluxo de gás auxiliar (0,5 Lmin⁻¹). Os comprimentos de onda para cada elemento analisado no ICP foram 259,8 nm (Fe) e 228,6 nm (Co).

3.4 TESTES CATALÍTCOS

As quantidades de borohidreto de sódio, catalisador e água, além do sistema utilizado para a produção de hidrogênio que foram empregados neste trabalho, foram adotados seguindo o procedimento usado por Zhou e colaboradores (Zhou et al. 2017) com algumas modificações.

Os experimentos de geração de hidrogênio foram realizados nas temperaturas de 26 °C, 36 °C e 46 °C, usando o método típico de deslocamento de água. A metodologia para a determinação de produção de hidrogênio através do arraste de uma superfície de água foi primeiramente desenvolvida por Zanchetta e colaboradores (Zanchetta et al. 2007), sendo um sistema eficiente e simples para a detecção da produção de hidrogênio sem a necessidade de um equipamento moderno acoplado ao sistema.

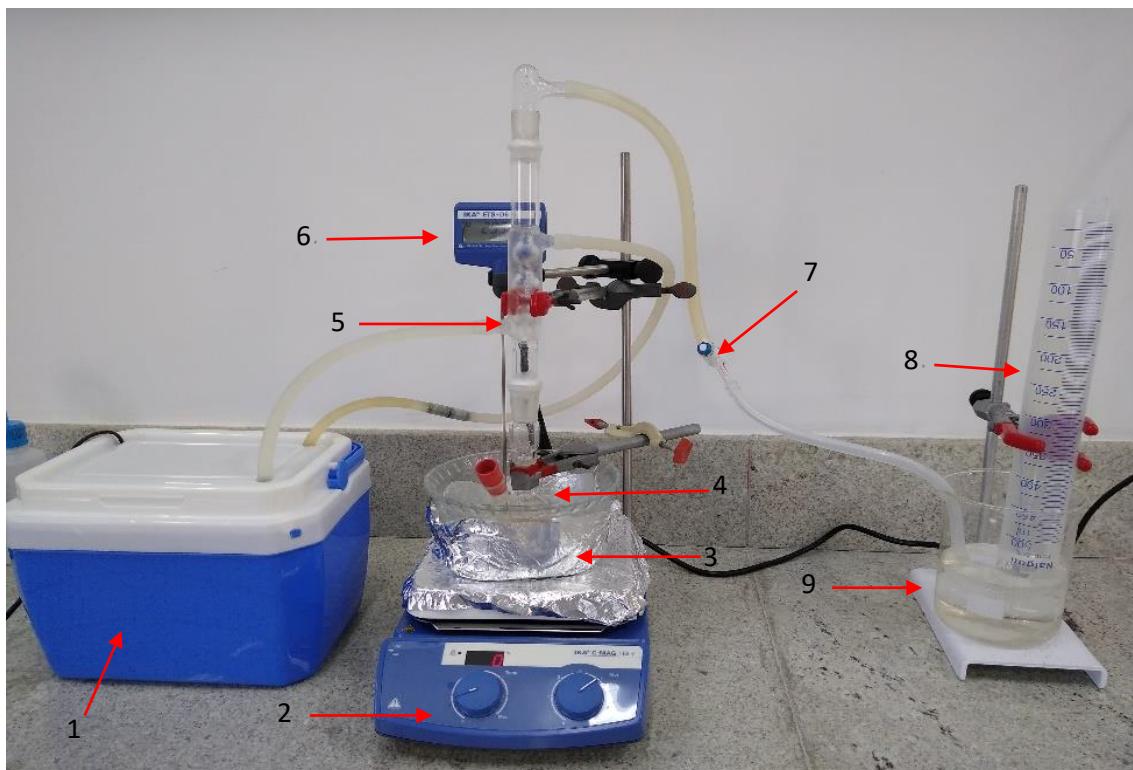
NaBH₄ (40 mg) foi adicionado em um balão de duas bocas dissolvido em 10 mL de água destilada. Após a solução ser agitada por alguns segundos foi adicionado o catalisador (20 mg).

O hidrogênio produzido foi quantificado através do deslocamento de água provocado pelo arraste do gás formado no sistema. A contabilização do volume de hidrogênio foi feita utilizando uma proveta graduada de 500 mL (Figura 13). A reação de hidrólise foi iniciada quando 20 mg do catalisador foi adicionado ao balão de duas bocas, com tempo total de cada análise de 30 min.

Todas as análises foram realizadas em triplicata, a fim de diminuir erros sistemáticos e determinar o desvio padrão dos valores obtidos. Além disso, foram feitas análises do branco em todas as temperaturas em que o sistema foi utilizado, a fim de avaliar a espontaneidade da reação. Este branco corresponde ao sistema borohidreto de sódio e água sem a presença do catalisador. Os testes sem o catalisador, branco, foram realizados para verificar se o hidrogênio produzido foi oriundo da ação do catalisador no sistema, e não através da auto-hidrólise do NaBH_4 .

Para determinar a estabilidade do catalisador, as reações catalíticas foram repetidas, através da realização de ciclos. Em cada um dos ciclos foi adicionando outro equivalente de NaBH_4 (40 mg) na mistura após o ciclo anterior, e determinando assim o volume de hidrogênio produzido após o tempo de 30 min de análise.

Figura 13 - Sistema adotado para a produção de hidrogênio.

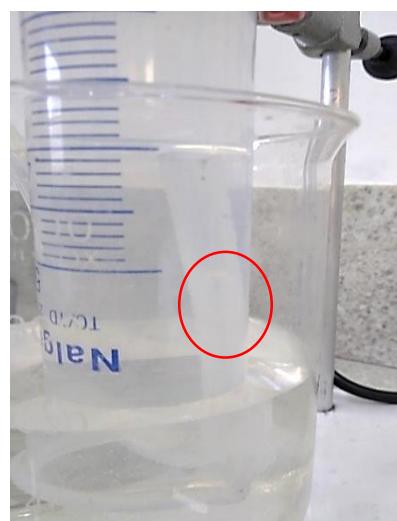


Fonte: A autora (2021)

Os números indicados na figura são, respectivamente: 1) *cooler* para fluxo contínuo de água com bomba de aquário; 2) placa aquecedora com agitação (IKA C-MAG HS 7); 3) recipiente de vidro para o banho de óleo; 4) balão de duas bocas de 25 mL; 5) condensador do tipo bola; 6) termômetro (IKA ETS-D5); 7) válvula para o controle do gás produzido; 8) proveta de 500 mL e 9) bêquer de 1000 mL contendo água.

O monitoramento da produção de hidrogênio foi feito através do tempo em que o volume de água na proveta diminuiu 5 mL, sendo o menor volume que pode ser verificado na proveta (Figura 14).

Figura 14 - Visualização da bolha que é formada a partir do arraste do gás hidrogênio no sistema, destacada em vermelho.



Fonte: A autora (2021)

Através dos dados obtidos nos experimentos foram calculados os valores importantes como a taxa de formação de hidrogênio, definido comumente como r , e a frequência de rotação em inglês *Turnover Frequency – TOF*.

O TOF é definido como a molécula que reage por unidade de área ativa do catalisador por unidade de tempo, de acordo com IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (Yüksel Alpaydın et al. 2019), sendo designado também como a constante de velocidade cinética da reação. Dados de TOF são comumente adquirido em catalise heterogênea (Boudart 1995), e sua definição vem da catálise enzimática, quando a taxa de reação era referida à quantidade de enzima e chamada de número de turnover. O TOF pode ser simplesmente definido como o número de revoluções do ciclo catalítico

por unidade de tempo. A unidade de tempo geralmente utilizada é o segundo, entretanto outras unidades de tempo podem ser utilizadas, como horas e minutos. Neste trabalho será utilizado o minuto como a unidade de tempo.

A fórmula para a determinação da taxa de formação de hidrogênio (r) é dada a seguir:

$$r = \frac{V \cdot H_2}{T \cdot M_{cat}} \quad (\text{unidade: } mL_{H_2} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}) \quad (20)$$

Onde: V_{H_2} = volume de água deslocado na bureta em mL;

T_{min} = tempo total de reação em minutos;

M_{cat} = massa de catalisador utilizado em grama.

A determinação do TOF é feita através da seguinte equação (Feng et al. 2016):

$$TOF = \frac{n_{H_2}}{n_{cat} \cdot t} \quad (\text{unidade: } n_{H_2} n_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1}) \quad (21)$$

Onde: n_{H_2} = número de mols de hidrogênio formado;

n_{cat} = número de mols de fase ativa no catalisador;

t = tempo total de reação em minutos.

Como foi dito anteriormente, o valor de TOF remete a constante de velocidade cinética da reação, e através de dados de TOF a diferentes temperaturas podemos determinar a energia de ativação (Ea) da reação. A determinação da energia de ativação é feita através do gráfico de Arrhenius, obtido a partir da modificação da equação de Arrhenius (equação 22). A seguir temos a equação de Arrhenius e a equação da reta de Arrhenius.

$$K = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (22)$$

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (23)$$

Os rendimentos teóricos dos testes catalíticos são mostrados a seguir.

A reação de produção de hidrogênio via hidrólise do borohidreto de sódio, é a seguinte:



Podemos ver que há uma relação 1:4, em número de mols, de NaBH_4 e H_2 . A quantidade utilizada de borohidreto foi de ($40 \text{ mg} = 1,57 \times 10^{-3} \text{ mol}$), deste modo, em teoria, teremos a produção de $4,23 \times 10^{-3} \text{ mols}$ de H_2 .

Para o cálculo da quantidade de hidrogênio produzida, utilizamos a equação dos gases ideais, $PV=nRT$. A temperatura utilizada nesta equação, será a temperatura do sistema analisado, sendo de 26, 36 ou 46 °C, pressão $P = 1 \text{ atm}$, a constante dos gases reais ($R = 8,314 \text{ J K mol}^{-1}$) e V o volume de hidrogênio produzido no sistema (em litros).

Estes valores foram utilizados para o cálculo do rendimento obtidos nos ensaios realizados durante o presente trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Os valores de rendimentos obtidos, 55,7, 39,8 e 81,3 % para os materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC respectivamente, são próximos a valores de rendimento de materiais que utilizam o ligante 1,4-H₂BDC, encontrados na literatura (Philippi 2017).

Para a determinação dos rendimentos de sínteses, foram utilizadas as quantidades em mol de ligante como agente limitante. As quantidades, em massa, de materiais obtidos foram suficientes para a realização das caracterizações e utilização nos testes catalíticos.

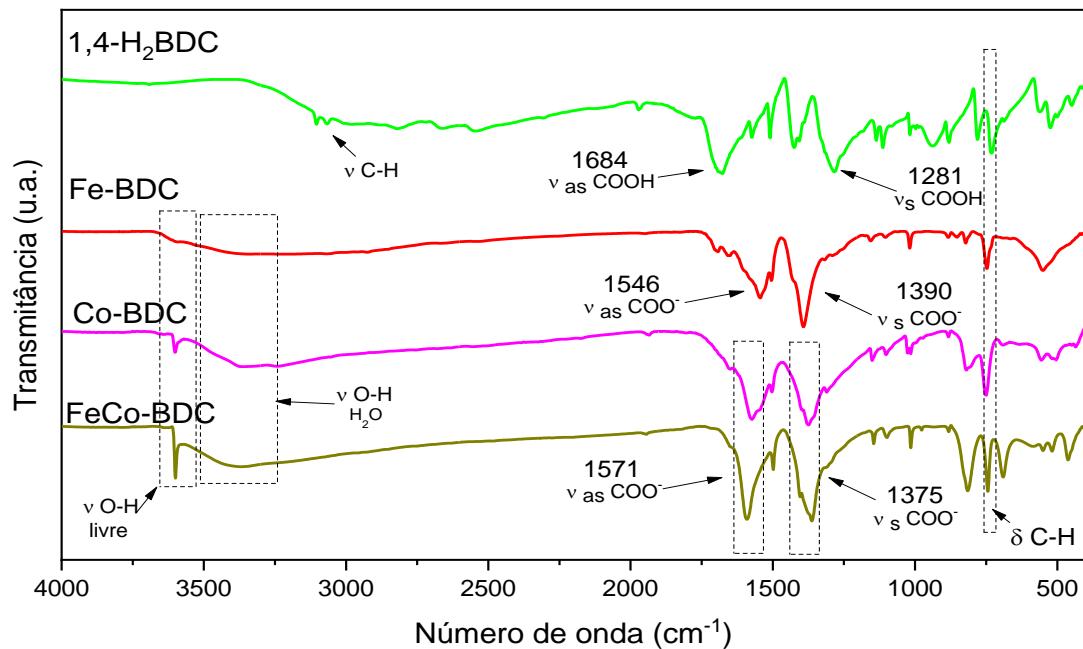
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras Fe-BDC, Co-BDC, FeCo-BDC e o ácido tereftálico (1,4-H₂BDC) estão dispostos na figura 15.

O espectro de infravermelho para o ligante 1,4- H₂BDC apresenta uma banda larga numa faixa de 3000-3100 cm⁻¹ referente a estiramentos ν O-H dos grupos carboxílicos. Além disso, verificamos também bandas, estreitas e pequenas, numa faixa de 3000-3087 cm⁻¹, referentes a estiramentos ν C-H do anel aromático (Silverstein, Webster, and Kiemle 2005). Observamos também estiramentos assimétricos ν_{as} C=O (COOH) em 1684 cm⁻¹ e estiramentos simétricos ν_s C=O (COOH) em 1281 cm⁻¹, como também ν C-O (COOH) em 1424 e 1284 cm⁻¹. O espectro de FTIR do ligante apresenta também bandas relativas aos anéis aromáticos como vibrações de grupos C-C em 1572, 1509 e 1019 cm⁻¹, deformações δ C-H (no plano) em 1284 e 1112 cm⁻¹ e dobramentos C-H (fora do plano) em 940 cm⁻¹. Abaixo de 1000 cm⁻¹ temos ainda δ C-H do anel aromático (Silverstein et al. 2005).

Figura 15 - Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas comparados com o espectro do ligante de partida utilizado (1,4-H₂BDC).



Fonte: A autora (2021)

No processo de formação das redes metalorgânicas ocorre a desprotonação dos ligantes com a sucessiva formação de grupos carboxilatos, os quais se coordenam aos centros metálicos. Assim sendo, nos espectros de FTIR, das rede metalorgânicas Co-BDC e FeCo-BDC, é possível notar duas bandas em 1571 e 1375 cm⁻¹, referentes aos estiramentos, assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos COO⁻, respectivamente. Já no espectro da amostra Fe-BDC, as bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétricos dos grupos carboxilatos COO⁻, estão em números de onda de 1546 e 1390 cm⁻¹, respectivamente. Reforça-se também o desaparecimento do estiramento da carbonila (COOH) no espectro dos três materiais sintetizados, o que indica total desprotonação do ligante e ausência de ligante não reagido.

Com relação aos espectros dos materiais, Co-BDC e FeCo-BDC, em 3606 cm⁻¹ há uma banda referente ao estiramento associada à ligação O-H livre, caracterizado pela banda fina (Silverstein et al. 2005). Já o material Fe-BDC, possui esta mesma banda referente ao estiramento O-H, entretanto não é muito bem evidenciada.

A banda do estiramento O-H normalmente possui aspecto mais arredondado e largo, como a banda visualizada em 3294 cm^{-1} , isto ocorre devido ao processo de dimerização que ela pode sofrer, através de interações de hidrogênio entre sí.

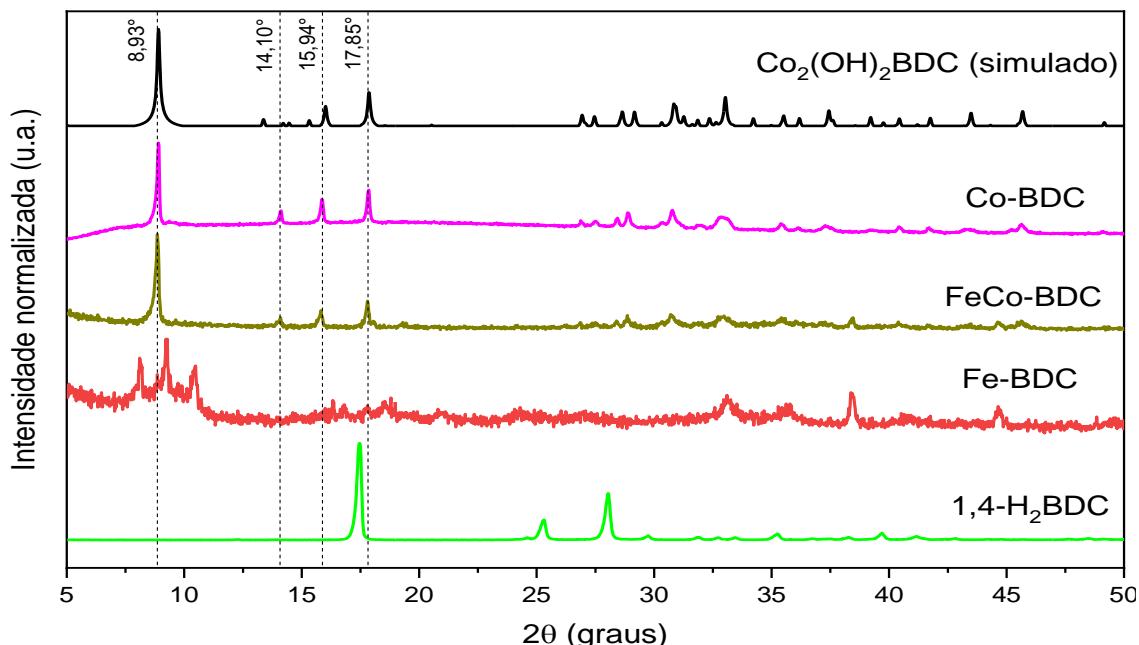
Os espectros das amostras Co-BDC e FeCo-BDC sintetizadas, mostrados na figura 15, apresentaram as mesmas bandas características do polímero $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ reportada na literatura (Huang et al. 2000). Este fato pode indicar que os materiais Co-BDC e FeCo-BDC possuem mesma estrutura que o material reportado na literatura.

Avaliando os estiramentos axiais (ν) simétricos e assimétricos do grupo carboxilato desprotonado pode-se determinar o modo de coordenação presente na estrutura de uma MOF, através da diferença entre o número de onda da banda referente ao estiramento assimétrico e simétrico deste grupo (Nakamoto 2009). Nas amostras Co-BDC e FeCo-BDC, essa diferença foi de $\Delta\nu = 196\text{ cm}^{-1}$. Este valor indica o modo de coordenação bidentado para estas amostras, com os dois oxigênios do grupo carboxila do 1,4-H₂BDC se ligando a dois átomos metálicos, seja o átomo de ferro e/ou cobalto. Já na amostra Fe-BDC, essa diferença foi de $\Delta\nu = 156\text{ cm}^{-1}$, indicando o modo de coordenação do tipo quelato (David Martnez 2010). No modo de coordenação do tipo quelato, os dois oxigênios do grupo carboxilato do 1,4-H₂BDC se ligam a um mesmo átomo metálico (Nakamoto 2009).

4.2.2 Difração de raios-X em pó

Os difratogramas das amostras Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC são apresentados na figura 16. Nesta mesma figura, são também mostrados os padrões de difração simulado para a estrutura reportada na literatura contendo cobalto [$\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$] (Huang et al. 2000), e do ligante puro (1,4-H₂BDC).

Figura 16 - Difratogramas das amostras sintetizadas, do padrão de difração simulado para $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ bem como o padrão do ligante de partida (1,4- H_2BDC).



Fonte: A autora (2021)

Os padrões de difração das amostras Co-BDC e FeCo-BDC exibem boas correspondências com o padrão calculado para a $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]_n$, com base na ficha cristalográfica Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC número 153067 (Huang et al. 2000). A similaridade entre os padrões de difração da amostra FeCo-BDC e $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ simulado, mostra o sucesso da síntese do material bimetálico.

A estrutura $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ com a massa molecular $\text{MM} = 315,86 \text{ g mol}^{-1}$ possui volume de célula unitária de $408,08 \text{ \AA}^3$ e parâmetros de rede: $a = 19,94 \text{ \AA}$; $b = 3,28 \text{ \AA}$; $c = 6,25 \text{ \AA}$.

Vale salientar que a ficha cristalográfica do material $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ passou por uma etapa de ajuste. O seu grupo espacial $\text{C } 2/\text{m}$, observado antes do ajuste, ocasionava o aparecimento de moléculas do ligante 1,4- H_2BDC sobrepostas às moléculas originais, resultando em alterações nas intensidade dos picos de difração nos ângulos de $8,93^\circ$, $14,10^\circ$, $15,94^\circ$ e $17,85^\circ$. Assim, após o ajuste, houve uma redução da intensidade dos picos localizados nestes ângulos, ocorrendo também a mudança do grupo espacial da rede cristalina, de $\text{C } 2/\text{m}$ para $\text{P}1$ (Ver Anexo 1).

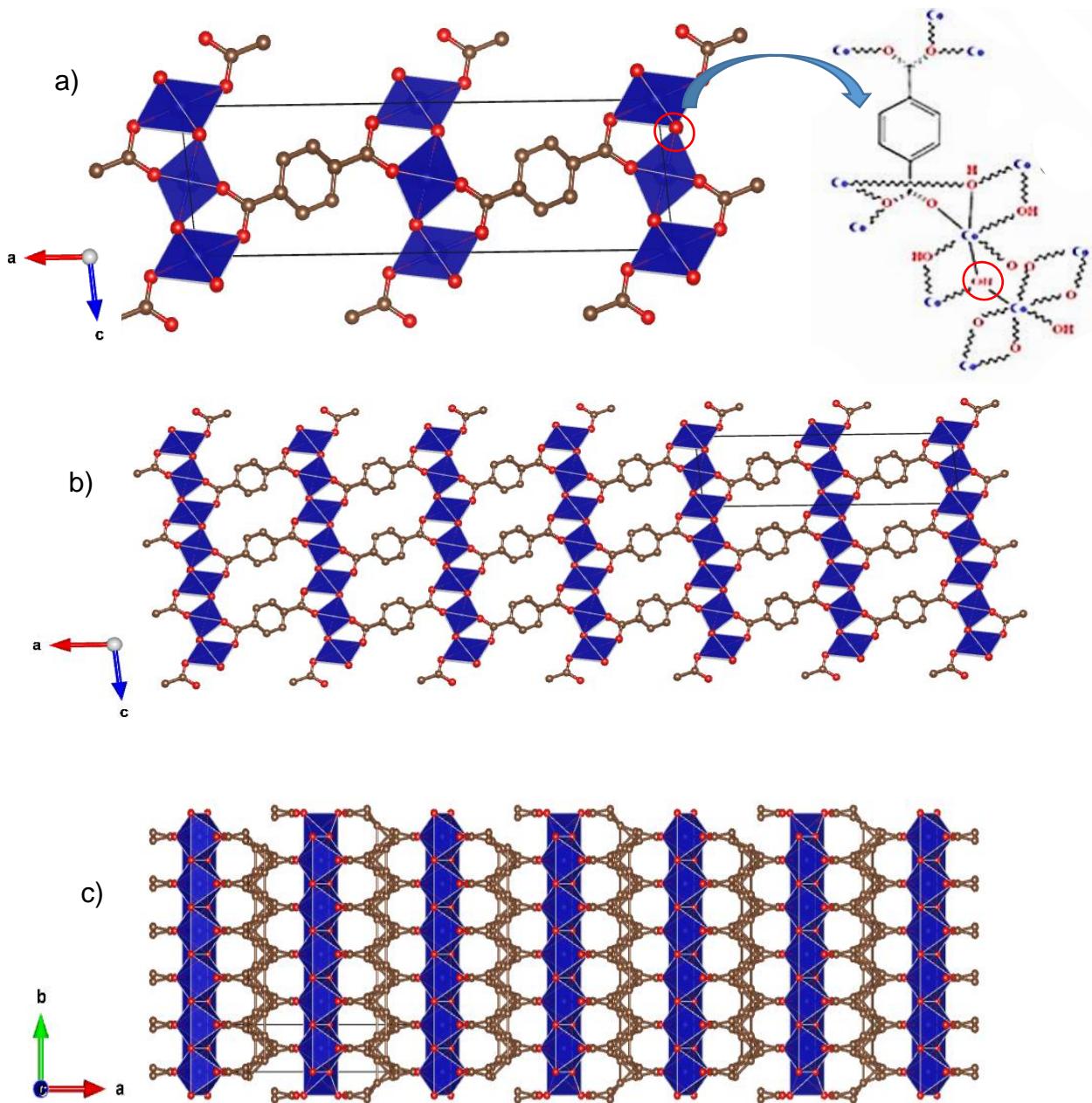
A fase da amostra Fe-BDC não foi identificada e provavelmente não apresenta a estrutura semelhante às demais amostras, pois seus picos de difração não condizem com os difratogramas do Co-BDC ou FeCo-BDC. Este fato corrobora com os resultados de FTIR, onde a amostra Fe-BDC não possuiu em seu espectro de FTIR bandas semelhantes às amostras Co-BDC e FeCo-BDC.

O padrão de difração da estrutura $[Co_2(OH)_2BDC]_n$ possui um pico significativamente mais intenso que os outros, localizado a aproximadamente $8,93^\circ$. Este pico também é observado nos difratogramas experimentais das amostras Co-BDC e FeCo-BDC com uma elevada relação sinal/ruído, o que indica boa cristalinidade das amostras.

Utilizando o método de Scherrer, o tamanho médio do cristalito das amostras foi determinado, utilizando os valores médios calculados para os ângulos $8,9^\circ$ e $17,8^\circ$, sendo de 38,1 nm para o Co-BDC e 33,97 nm para o FeCo-BDC. Diversos parâmetros sintéticos possuem influência no valor do tamanho de cristalito da amostra, atuando nos mecanismos de nucleação e crescimento das partículas e no crescimento das redes cristalinas (Barros et al. 2018). O tamanho de cristalito está intimamente ligado ao valor de FWHM, sendo inversamente proporcionais, como visto na fórmula 19. O tamanho diminuto das partículas da amostra FeCo-BDC, em relação ao Co-BDC, aparentemente está ligado a inserção do ferro na estrutura da MOF. Isto corrobora para a importância da síntese das MOFs bimétálicas, as quais apresentam características físico-químicas distintas das MOFs unimetálicas (Han et al. 2016).

Na figura 17 está representada a célula unitária, bem como a estrutura tridimensional do Co-BDC nos eixos b e c, mostrando seus canais.

Figura 17 - Modos de visualização para estrutura $[Co_2(OH)_2BDC]$: a) célula unitária da rede de coordenação com os octaedros do clusters metálicos mostrando em zoom os grupos OH livre; rede de coordenação parcialmente estendida nos eixos b (em b) e c (em c).



Fonte: A autora (2021)

Átomos de cobalto (cor azul), oxigênio (cor vermelha), carbono (cor marrom).

Observando a estrutura apresentada na figura 17, sob a perspectiva do eixo **b**, observamos que cada um dos átomos de oxigênio, dos grupos carboxilatos do ligante tereftalato (em vermelho), está coordenado a um átomo de cobalto, em azul. Através

dessa interação há a formação do modo de coordenação bidentado em ponte entre os grupos carboxilatos do ligante e os clusters metálicos do cobalto.

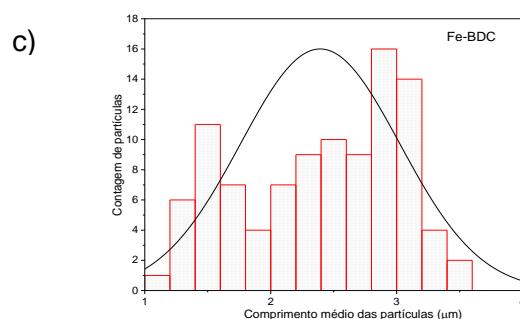
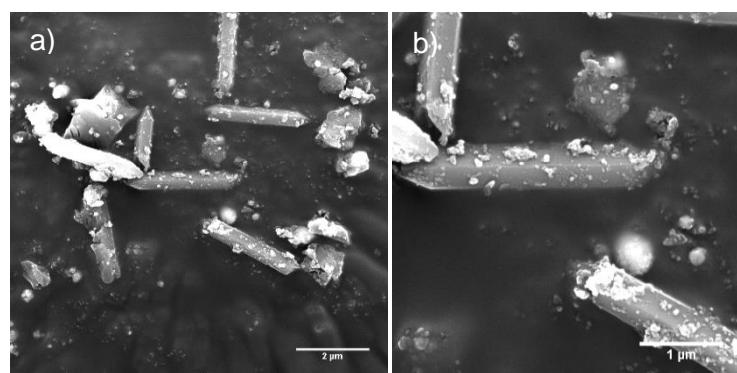
Os grupos O-H livre, observados no FTIR através da banda fina em 3606 cm^{-1} , estão presentes na estrutura do material fazendo a ligação entre os octaedros dos cluster metálicos, podendo ser visualizados entre os átomos de cobre (azul) (Figura 16).

Os resultados de DRX e FTIR indicam a formação dos materiais Co-BDC e FeCo-BDC com estrutura semelhante ao material da literatura $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

A figura 18 apresenta as micrografias da amostra Fe-BDC. As imagens permitem verificar a formação de partículas com formato alongado, tipo haste, com um tamanho médio de $2,393\text{ }\mu\text{m}$ de comprimento e $0,53\text{ }\mu\text{m}$ de largura. Na mesma figura podemos ver os histogramas de distribuição de tamanho das partículas (comprimento e largura).

Figura 18 - *Micrografias da amostra Fe-BDC (a, b), bem como diagramas de distribuição de c) comprimento de partículas.*

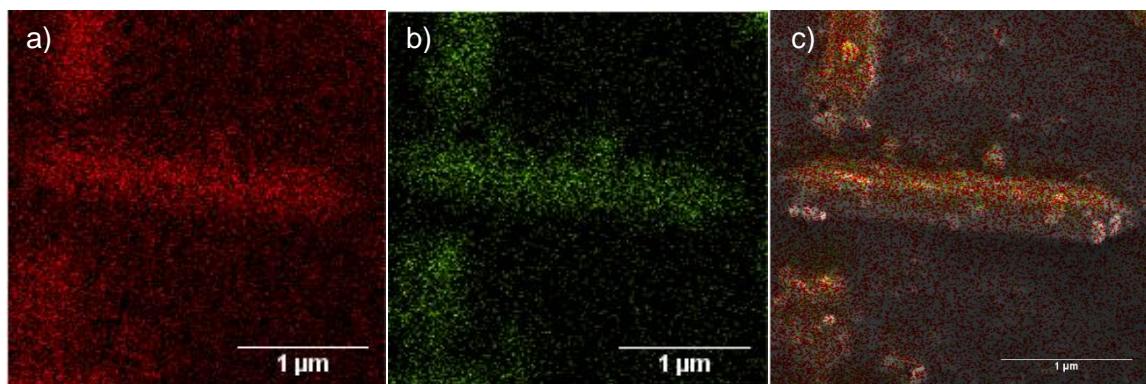


Fonte: A autora (2021)

As micrografias da amostra Fe-BDC apresentadas na figura 18, mostram partículas com comprimentos e larguras variados, apresentando valores entre 1 – 3,5 μm de comprimento, como podem ser vistos nos histogramas da figura 18d. As micrografias mostram que as partículas estão distantes umas das outras, sem que haja formação de agregados no material, contendo em sua superfície pequenos partículados.

A figura 19 apresenta as imagens de mapeamento de EDS/MEV de ferro e oxigênio, da amostra Fe-BDC. As imagens de elétrons realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), permitem verificar que os átomos de ferro e oxigênio bem distribuídos na superfície da amostra.

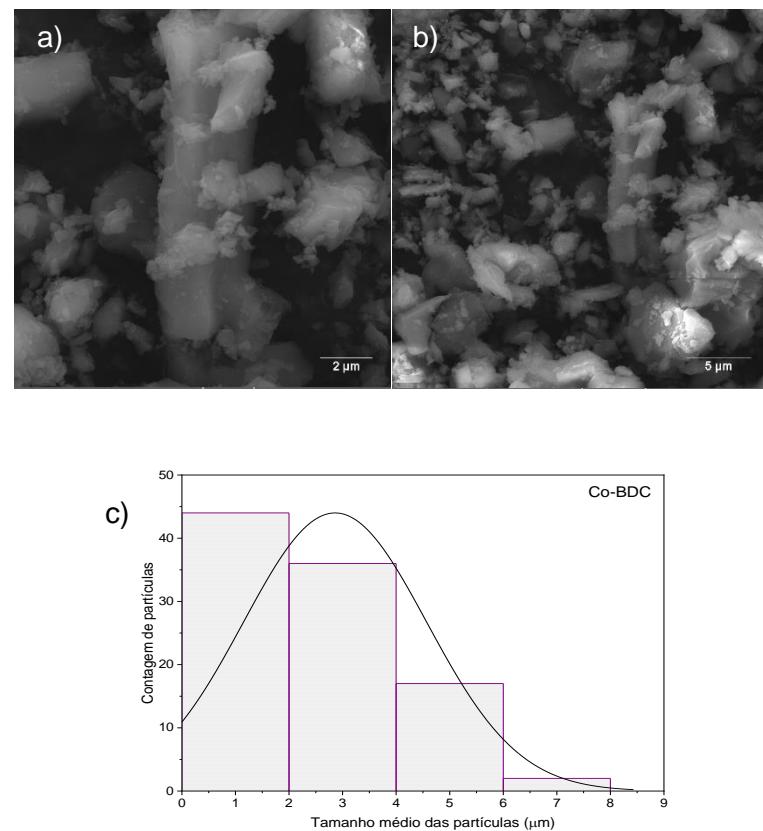
Figura 19 - *Imagens de mapeamento de EDS/MEV de a) ferro e b) oxigênio na superfície da amostra Fe-BDC, c) imagem em camadas de EDS.*



Fonte: A autora (2021)

A figura 20 apresenta as micrografias da amostra Co-BDC, bem como o digrama de distribuição de tamanho de partículas.

Figura 20 - Micrografias da amostra Co-BDC (a, b), bem como diagrama de distribuição de c) comprimento de partículas.

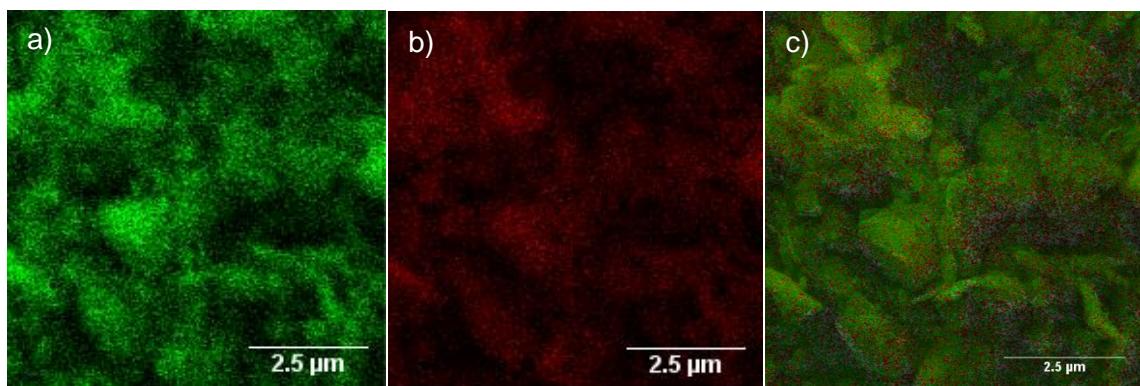


Fonte: A autora (2021)

As micrografias da amostra Co-BDC, apresentadas na figura 20a-b, apresentam uma morfologia indefinida, apresentando partículas de tamanhos variados entre 1 – 8 μm como pode ser visto no histograma da figura 20c. As partículas possuem comprimentos médio de 2,86 μm. As imagens permitem verificar que as partículas estão aglomeradas entre si.

A figura 21 apresenta as imagens de mapeamento de EDS/MEV de cobalto e oxigênio, da amostra Co-BDC.

Figura 21 - Imagens de mapeamento de EDS/MEV de a) cobalto e b) oxigênio na superfície da amostra Co-BDC, c) imagem em camadas de EDS.

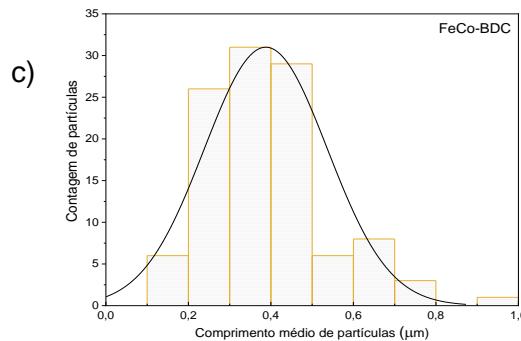
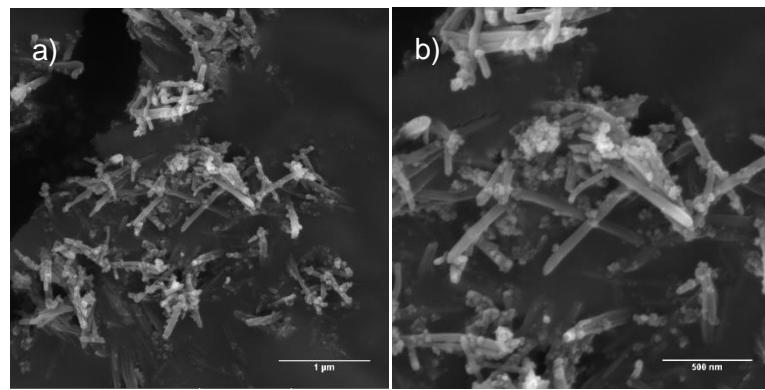


Fonte: A autora (2021)

As imagens de elétrons permitem verificar que os átomos de cobalto e oxigênio estão distribuídos uniformemente na superfície da amostra.

A figura 22 apresenta as micrografias e diagramas de distribuição de tamanho de partículas da amostra FeCo-BDC.

Figura 22 - Micrografias da amostra FeCo-BDC (a, b), bem como diagrama de distribuição de c) comprimento de partículas.



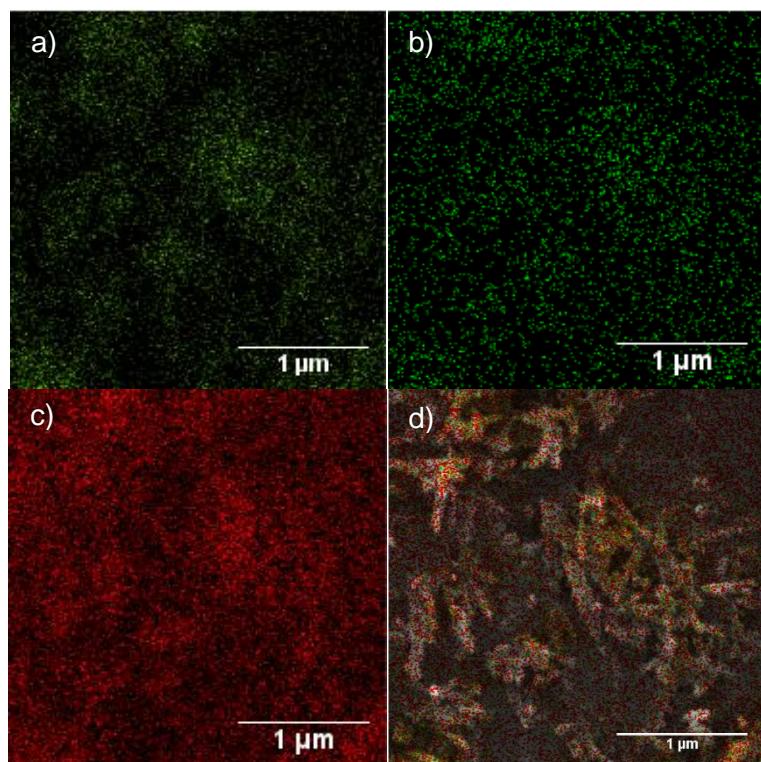
Fonte: A autora (2021)

As micrografias da amostra FeCo-BDC, apresentadas na figura 22a-b, mostram partículas com morfologia tipo haste exibindo comprimentos e larguras variados, apresentando valores entre 0,2 – 1,0 μm de comprimento, como podem ser vistos nos histogramas da figura 22d. As partículas possuem comprimento médio de 0,388 μm .

Apesar de o material FeCo-BDC possuir morfologia semelhante ao material Fe-BDC, seu tamanho é bastante diminuto com relação às amostras Fe-BDC e Co-BDC. As micrografias mostram também, que as partículas do material FeCo-BDC estão distantesumas das outras, sem formação de agregados no material, contendo em sua superfície pequenos partículados, que podem ser resultantes de um processo de lavagem mal executado, de igual modo ao material Fe-BDC.

A figura 23 apresenta as imagens de mapeamento de EDS/MEV dos elementos: ferro, cobalto, carbono e oxigênio da amostra FeCo-BDC.

Figura 23 - Imagens de mapeamento de EDS/MEV de a) ferro, b) cobalto, c) oxigênio, e) imagem em camada de EDS da amostra FeCo-BDC.



Fonte: A autora (2021)

Através da imagem de elétrons realizada (EDS), podemos visualizar a presença dos elementos carbono, oxigênio, ferro e cobalto no material, uniformamente distribuídos.

Os resultados de porcentagem de massa obtidos por EDS, mostram uma relação 1:1,23 em massa, entre os átomos de ferro e cobalto no material. Este relação era esperada, pois o artigo usado como referência (Han et al. 2016) aponta a formação de um material com proporção Fe:Co 1:1,45 nessas mesmas condições de síntese.

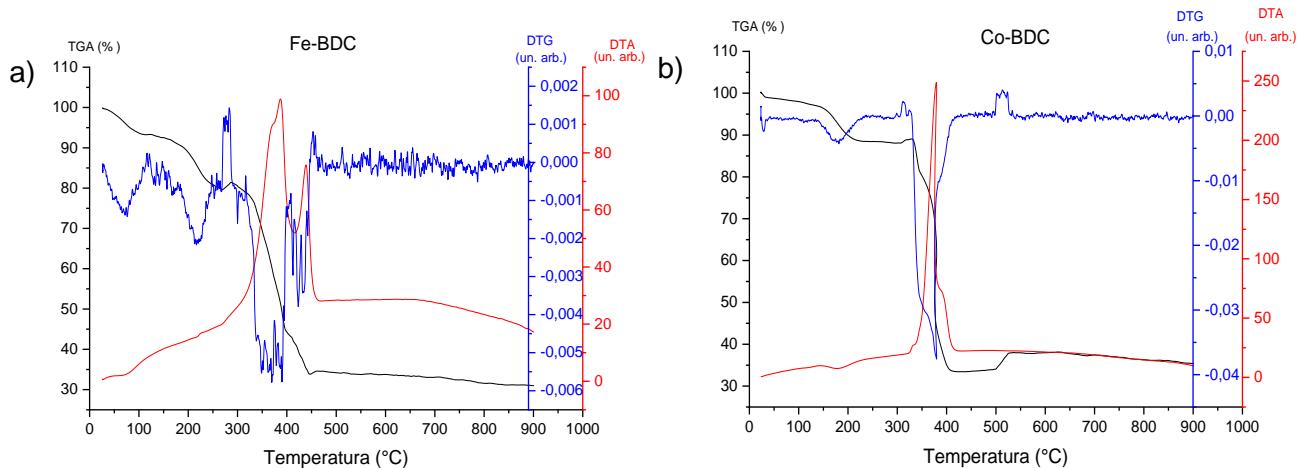
Os resultados obtidos pelas análises de FTIR, DRX e MEV/EDS indicam que as sínteses dos materiais FeCo-BDC e Co-BDC foram bem sucedidas. Com relação a amostra Fe-BDC, a fase da mesma não foi identificada. Além disso, a qualidade do difratograma não ficou muito alta o que pode estar relacionado a possíveis erros sistemáticos durante a síntese do material Fe-BDC.

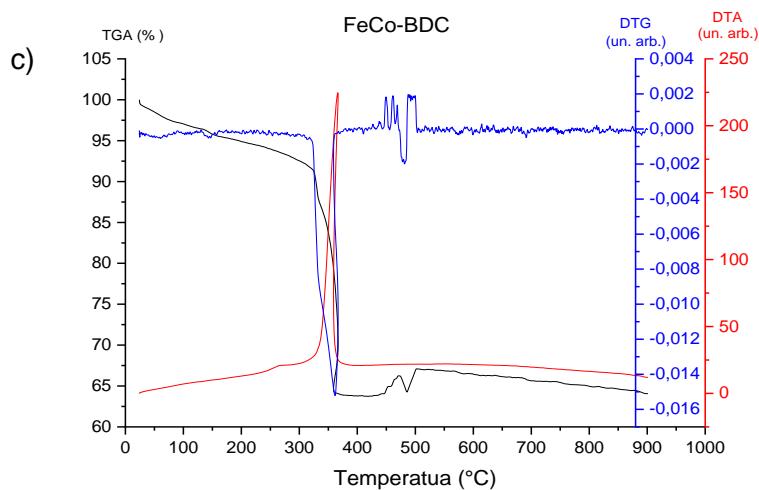
4.2.4 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foi investigada através da análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Os resultados obtidos para as amostras Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC são apresentados na figura 24.

Figura 24 - Análise termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA) das amostras

a) Fe-BDC; b) Co-BDC e c) FeCo-BDC em atmosfera de ar comprimido a 10 °C/min.





Fonte: A autora (2021)

Observa-se que a curva de TG da amostra Fe-BDC apresenta dois eventos de perda de massa, evidenciados através do DTG, que ocorrem entre 50 e 300 °C. Esses eventos totalizam uma perda de massa de 20 % e correspondem à perda de moléculas de água e outros solventes adsorvidas nos poros ou superfície da MOF. No intervalo de temperatura de 300-450 °C, observa-se duas grandes perda de massa, evidenciados também pelos dados de DTG. Esses eventos correspondem a perda de 45 % de massa do material resultante, e correspondem à decomposição térmica da parte orgânica, resultando na formação de óxidos de ferro. A curva de DTA para estas transformações apresentam curvas com picos para cima, indicando que a transformação é do tipo endotérmica.

A curva de TG da amostra Co-BDC também apresenta dois eventos de perda de massa, que ocorrem entre 50 e 300 °C. Esses eventos totalizam uma perda de massa de 10 % e correspondem à perda de moléculas de água e outros solventes adsorvidos nos poros da MOF. No intervalo de temperatura de 330-400 °C, observa-se uma grande perda de massa (60 %), que corresponde à decomposição da parte orgânica, resultando na formação de óxidos de cobalto. A curva de DTA para esta transformação apresenta um pico para cima, indicando que a transformação é do tipo endotérmica. Por volta de 500 °C há um novo evento de TG, sendo relacionado a um aumento de 5 % de massa da amostra, com um sinal de DTG para cima. Este evento pode estar relacionado a alguma reação da amostra com a atmosfera durante a análise, por isso o aumento de massa repentina.

Já a curva de TG da amostra FeCo-BDC apresenta apenas um evento de perda de massa na faixa de temperatura de 30-300 °C, evidenciado principalmente pela diminuição gradual da massa na curva TG. Este evento de perda de massa pode estar associado a saída de solventes na estrutura da MOF, com perda de 10 % de massa do material total. O segundo evento que ocorre por volta de 330 °C, associado à uma perda de massa de 25 % da amostra, e corresponde à decomposição térmica da parte orgânica, resultando na formação de óxidos metálicos. A curva de DTA para esta transformação apresenta sinal negativo, com pico para cima, indicando que a transformação é do tipo endotérmica. Há um terceiro evento ocorrendo em 500 °C, com perda de massa de 5 % de amostra. Este evento pode corresponder a alguma decomposição de parte orgânica residual, ou reação da amostra com o meio reacional durante a análise, formando subprodutos que aumentam a massa residual da amostra.

A tabela 4 mostra a perda de massa de cada material nos estágios térmicos visualizados na análise termogravimétrica.

Tabela 3 - Dados de análise de decomposição térmica dos materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC.

Material	$T_i - T_f$ (°C)	Δm (%)
Fe-BDC	50 - 300	20
	300 - 450	45
Co-BDC	50 - 300	10
	330 - 400	60
	500 - 550	5
FeCo-BDC	50 - 300	10
	330 - 400	25
	450 - 500	5

Fonte: A autora (2021)

Avaliando as temperaturas dos eventos de perda de massa que correspondem a decomposição térmica da parte orgânica das amostras, podemos determinar a estabilidade das amostras. Assim, os materiais Co-BDC e FeCo-BDC possuem maior estabilidade térmica, comparados ao material Fe-BDC, pois os eventos de

decomposição da parte orgânica dos Co-BDC e FeCo-BDC ocorrem a temperaturas de 330 °C para ambos. Já o material Fe-BDC, possui evento de decomposição da parte orgânica em 300 °C.

4.2.5 ICP-OES

Os resultados de ICP-OES são mostrados na tabela 4 a seguir.

Tabela 4 – Resultado de ICP-OES das amostras.

	Fe-BDC	Co-BDC	FeCo-BDC
n (mol)	4.44×10^{-5}	4.90×10^{-5}	8.10×10^{-5}
wt%	12.40	14.44	23.64

Fonte: A autora (2021)

De acordo com os resultados, os materiais monometálicos possuem quantidades semelhantes de material ativo. Já o material bimetálico (FeCo-BDC) possui quantidades maiores de material ativo, devido ao seu diferente método de síntese, no qual foi utilizado maiores diferentes de nitratos metálicos.

4.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DO NaBH_4

A auto-hidrólise do NaBH_4 é espontânea, e sua espontaneidade depende do pH e da temperatura do sistema. A taxa de hidrólise do NaBH_4 não ultrapassa o 0,02 % NaBH_4 /hora em temperaturas de até 30 °C, e o aumento da temperatura acelera a hidrólise do NaBH_4 (Minkina et al. 2008), conforme observado nos experimentos realizados durante este trabalho.

Ainda assim, a espontaneidade da desidrogenação do NaBH_4 foi avaliada em experimentos com ausência de catalisador, sendo realizados nas temperaturas 26, 36 e 46 °C. Nos experimentos realizados nas temperaturas de 26 e 36 °C, não houve visualização da formação de gás no sistema, durante o tempo de 30 min de reação. No

experimento realizado a 46 °C houve a formação de 10 mL de hidrogênio, durante os 30 min de reação, com a formação da primeira bolha de gás em 1,54 minutos.

Os resultados mostram que a utilização do catalisador é essencial para que o processo ocorra de forma eficiente, devido a pouca ou nenhuma formação de hidrogênio nos ensaios realizados nas temperaturas indicadas.

As amostras sintetizadas foram avaliadas como catalisadores na produção de hidrogênio via reação de desidrogenação do NaBH₄. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 26, 36 e 46 °C.

Os dados de tempos médios obtidos nos experimentos de produção de hidrogênio a temperatura de 26 °C, utilizando como catalisador as amostras Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC, são mostrados na tabela 5. Todos os tempos obtidos nos experimentos realizados à triplicata a temperatura de 26 °C, podem ser encontrados no Anexo 2.

Tabela 5 - Tempo médio de deslocamento de água e desvio padrão da reação no experimento de produção de hidrogênio a 26 °C, usando os materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC como catalisadores.

Volume de H ₂ produzido (mL)	Tempo médio (min)					
	Fe-BDC	desvio padrão	Co-BDC	desvio padrão	FeCo-BDC	desvio padrão
0	0	0	0	0	0	0
5	3,37	0,01	1,17	0,09	1,33	0,40
10	4,35	0,02	2,16	0,30	2,92	0,33
15	5,44	0,02	3,10	0,31	4,93	0,39
20	9,09	0,27	4,01	0,35	7,48	0,16
25	11,5	0,44	5,05	0,42	9,72	0,16
30	17,47	0,45	6,09	0,46	12,57	0,08
35	20,09	0,02	7,21	0,47	13,82	0,24
40	-	-	8,48	0,46	15,00	0,46
45	-	-	10,05	0,49	-	-
50	-	-	11,16	0,38	-	-
55	-	-	12,28	0,15	-	-
60	-	-	14,40	0,65	-	-

Fonte: A autora (2021)

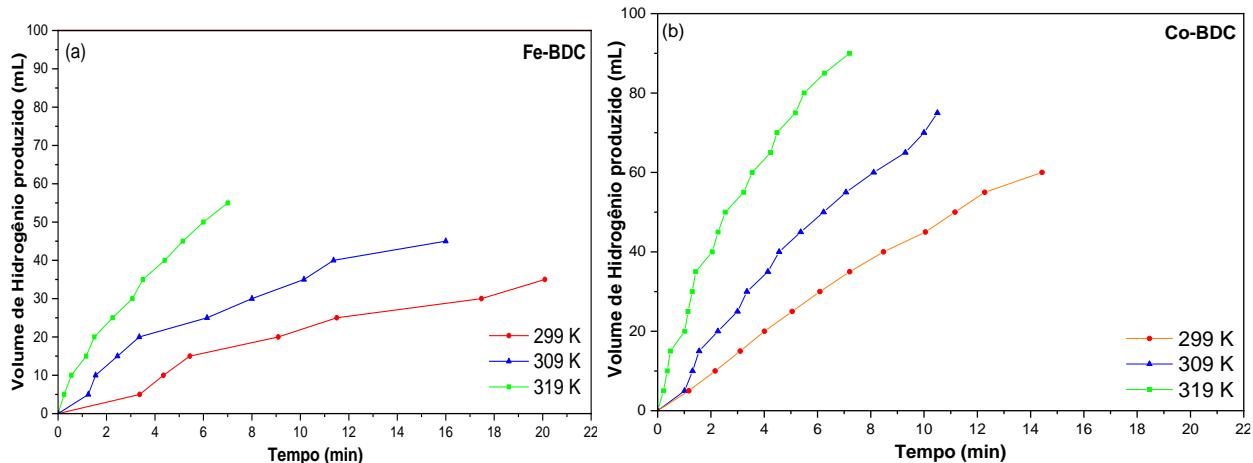
Na presença do catalisador Fe-BDC, foi produzido um total de 35 mL de hidrogênio em 20,09 minutos de reação a temperatura ambiente, A primeira bolha de gás formada foi verificada em um tempo médio de 17 segundos de reação, Utilizando o material Co-BDC como catalisador, foram produzidos 60 mL de hidrogênio em 14 minutos de reação nas mesmas condições com o surgimento da primeira bolha de gás em um tempo médio de 14 segundos de reação, Na presença do FeCo-BDC como catalisador, foi produzido um total de 40 mL de hidrogênio em 15 minutos de reação, com o surgimento da primeira bolha de gás em um tempo médio de 20 segundos de reação,

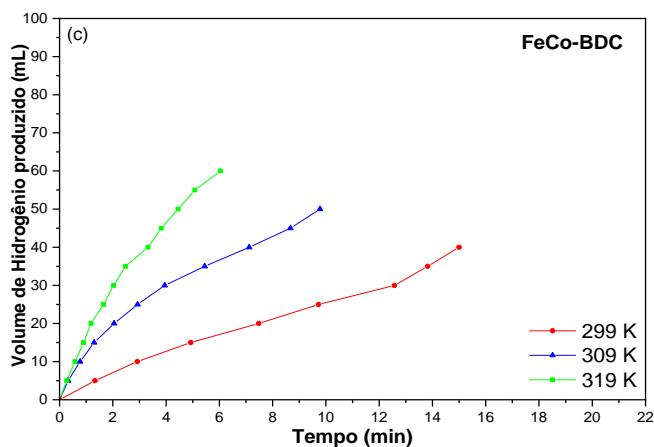
De acordo com os resultados, podemos concluir que o catalisador Co-BDC possui maior eficiência na produção de hidrogênio via desidrogenação do NaBH_4 do que os materiais Fe-BDC e FeCo-BDC, em ensaios realizados a temperatura ambiente.

As curvas de volume de hidrogênio produzido *versus* tempo médio de reação para os ensaios realizados a 26, 36 e 46 °C, utilizando como catalisador os materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC são mostrados na figura 25, Os valores de tempo médio de reação realizados nos ensaios a triplicada, para os três materiais utilizados como catalisadores, são mostrados no Anexo 2,

Figura 25 - Curvas de quantidade de hidrogênio produzida pela hidrólise do NaBH_4 a diferentes temperaturas, utilizando como catalisador os materiais:

a) Fe-BDC; b) Co-BDC e c) FeCo-BDC,





Fonte: A autora (2021)

Como podemos observar nos gráficos a, b e c, o aumento da temperatura favorece a produção de hidrogênio, pois houve uma maior formação de hidrogênio em um menor tempo de reação nos ensaios realizados a 46 °C, nos três materiais utilizados como catalisadores. Este fato foi evidenciado pelo aumento do coeficiente angular das retas nos ensaios realizados a 46 °C. Este resultado era esperado, pois a temperatura é um dos fatores que favorecem um aumento da velocidade de reações, devido ao aumento dos choques das moléculas no meio reacional. Além disso, o aumento da temperatura favoreceu o aparecimento da primeira bolha em menores tempos em todos os sistemas indicados (tabela 6).

Os platores observados nos gráficos indicam que não houve a formação de hidrogênio após os tempos de reação avaliados.

Tabela 6 - Tempos de formação de primeira bolha nos ensaios realizados a diferentes temperaturas em todos os catalisadores utilizados.

Catalisador	Tempos de primeira bolha a diferentes temperaturas (segundo)		
	26 °C	36 °C	46 °C
Fe-BDC	17	12	9
Co-BDC	14	10	6
FeCo-BDC	20	13	8

Fonte: A autora (2021)

Os valores de rendimento calculado, para a quantidade de hidrogênio formada, utilizando os materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC como catalisadores, são mostrados na tabela 7.

Tabela 7 - Valores de rendimento, para a quantidade de gás hidrogênio formado, utilizando os catalisadores Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC, nos ensaios a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Rendimento (%)		
	Fe-BDC	Co-BDC	FeCo-BDC
299	33,9	58,3	38,9
309	43,8	72,9	48,6
319	53,5	87,6	58,3

Fonte: A autora (2021)

De acordo com os resultados, os maiores rendimentos foram obtidos quando utilizado o Co-BDC como catalisador. Os valores de rendimento obtidos usando o catalisador FeCo-BDC foram mais baixas, indicando que a introdução do ferro na estrutura do Co-MOF, não forneceu ao material final melhor atividade catalítica em condições testadas.

A partir das fórmulas 20 e 21, dadas anteriormente, podemos determinar a taxa de formação de hidrogênio (r) e TOF.

Tabela 8 - Valores de taxa de formação de hidrogênio, na reação de desidrogenação do NaBH_4 , a diferentes temperaturas, usando como catalisador Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC.

Temperatura (K)	Taxa de formação de hidrogênio		
	Fe-BDC	Co-BDC	FeCo-BDC
299	87,11	208,33	133,33
309	140,63	357,14	275,33
319	392,86	625,00	480,76

Fonte: A autora (2021)

Os dados de taxa de formação de hidrogênio nos dão informações a cerca da atividade catalítica do catalisador no sistema. Esses valores são importantes na escolha do melhor material para a produção de hidrogênio, em cada metodologia abordada.

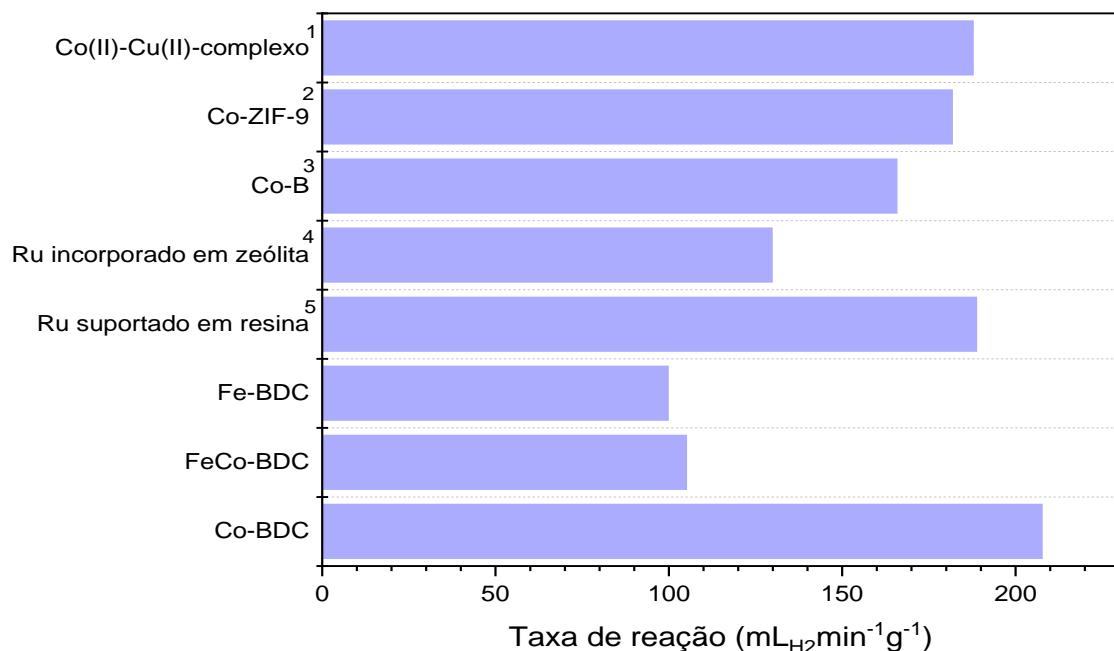
Os catalisadores Fe-BDC e FeCo-BDC apresentaram valores de taxa de reação baixa, com relação ao material Co-BDC, indicando que materiais contendo apenas cobalto na estrutura são melhores catalisadores no processo de produção de hidrogênio, via desidrogenação do NaBH₄ (Abdelhamid 2021). Os resultados obtidos na amostra Co-BDC nas três temperaturas avaliadas, são melhores, devido a boa atividade catalítica do cobalto frente a outros metais.

A temperatura de 299 K, o valor de taxa de formação de hidrogênio usando Co-BDC corresponde a um aumento de 139% da taxa de formação do Fe-BDC, e 56 % da taxa de formação do FeCo-BDC. Esses valores expressivos mostram a melhor atividade catalítica do Co-BDC frente as demais materiais sintetizados.

O aumento da temperatura favoreceu o crescimento da taxa de formação de hidrogênio, estando em concordância com os resultados anteriores.

As taxas de reação de formação de hidrogênio via desidrogenação do NaBH₄, utilizando os materiais Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC como catalisadores, foram comparadas às taxas para diferentes materiais reportados na literatura (Figura 26). Vale salientar que os trabalhos abordados da literatura efetuaram os sistemas de produção de hidrogênio a temperatura ambiente, com metodologia semelhante a adotada durante este trabalho.

Figura 26 - Comparação das taxas de reação (r), a temperatura ambiente, dos materiais sintetizados e materiais da literatura.



Referências: 1) Kilinç, Saka, and Sahin 2012; 2) Lin and Kim 2012; 3) Zhao et al, 2007; 4) Zahmakiram and Ozkar 2009 e 5) Amendola et al, 2012.

Fonte: A autora (2021)

O valor de taxa de reação (r) do material Co-BDC é melhor do que os valores observados em alguns materiais reportados na literatura.

A taxa de reação do Co-BDC é superior a taxa de reação dos materiais contendo rutênio, suportado em resina IRA 400 (com $r = 189 \text{ mLH}_2\text{min}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) (Amendola et al, 2000) ou incorporado em zeólita (com $r = 130 \text{ mLH}_2\text{min}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) (Zahmakiran and Özkar 2009). Ambos os catalisadores da literatura utilizam o metal nobre rutênio incorporado a resina de troca iônica e zeólita, a incorporação do rutênio nesses materiais influenciou gravemente na diminuição da atividade catalítica do rutênio, obtendo assim os pequenos valores observados.

Devido a relação custo/benefício dos reagentes utilizados para a síntese do Co-BDC, podemos concluir que o Co-BDC é um material promissor a ser utilizado como catalisador na produção do hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio, se comparado ao metal nobre rutênio nos materiais citados.

O valor da taxa de formação de hidrogênio do Co-BDC também é comparada com outros catalisadores que possuem cobalto em sua estrutura, O material nomeado Co-B ($r = 166 \text{ mL}_{\text{H}_2}\text{min}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), é composto por nanopartículas de cobalto produzidas a partir de redução do CoCl_2 pelo NaBH_4 (Zhao, Ma, and Chen 2007). Já o material Co-ZIF-9 ($r = 182 \text{ mL}_{\text{H}_2}\text{min}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), consiste de cobalto e ligante imidazolato (Li and Kim 2012). O material Co(II)-Cu(II)-complexo ($r = 188 \text{ mL}_{\text{H}_2}\text{min}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) é formado a partir da inclusão de nanopartículas de cobalto e cobre no ligante derivado de saliciladimina (Kilinç, Saka, and Şahin 2012).

É importante ressaltar que todos os artigos utilizaram a massa total de catalisador para os cálculos de taxa de formação de hidrogênio.

Os valores de TOF na desidrogenação de hidrogênio são mostrados na tabela 9,

Tabela 9 - Valores de TOF na desidrogenação do NaBH_4 a diferentes temperaturas, usando como catalisador Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC.

Temperatura (K)	TOF ($\text{mol}_{\text{H}_2}\text{mol}_{\text{cat}}\text{min}^{-1}$)		
	Fe-BDC	Co-BDC	FeCo-BDC
299	1,60	3,48	1,35
309	2,60	5,98	2,79
319	7,27	10,47	4,87

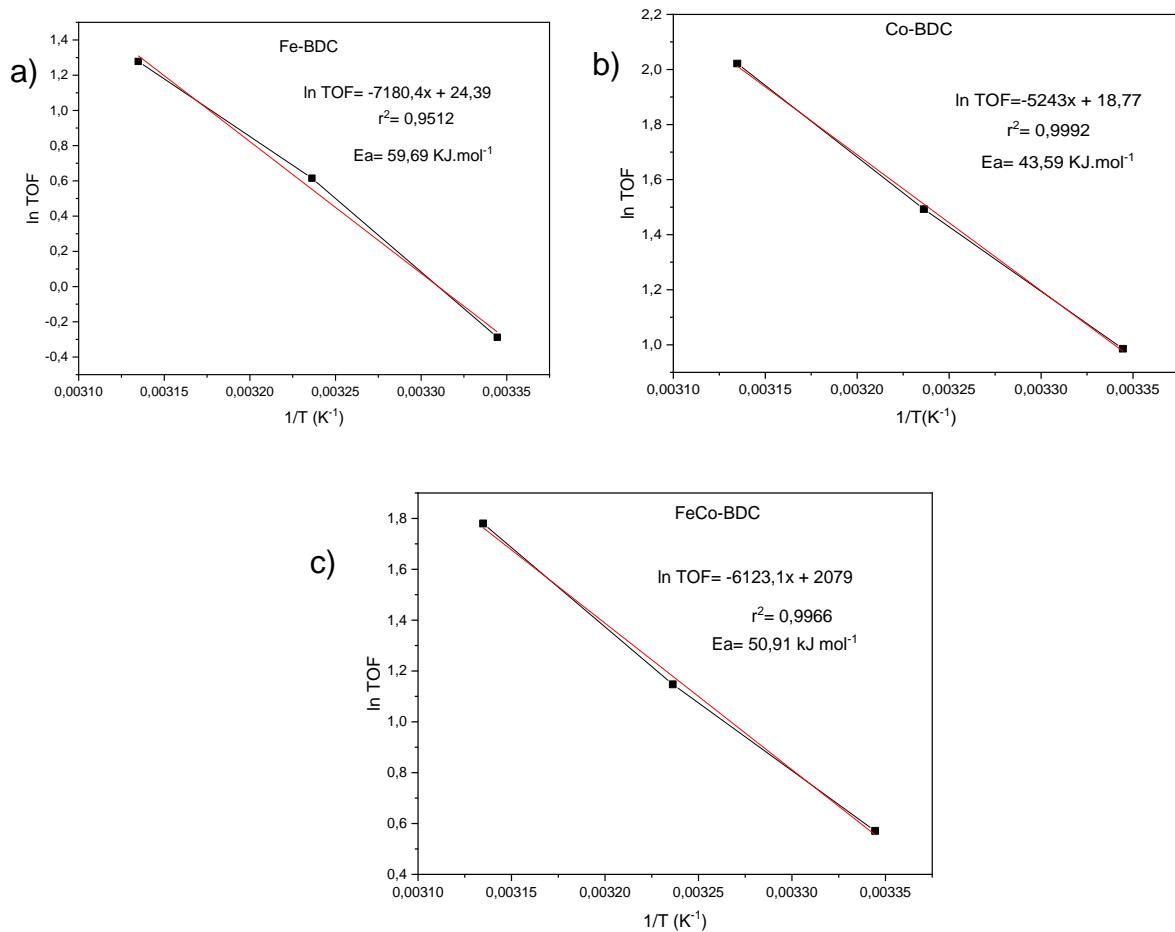
Fonte: A autora (2021)

Os valores de TOF obtidos ao utilizar a amostra Fe-BDC e FeCo-BDC são baixos, com relação aos valores de TOF obtidos quando utilizados os materiais Co-BDC. Isto demonstra que materiais contendo ferro na estrutura não possuem boa atividade catalítica na reação de produção de hidrogênio, via desidrogenação do NaBH_4 .

Os dados de TOF podem ser utilizados na preparação do gráfico de Arrhenius de cada catalisador, com isso, obtemos os valores de energia de ativação da reação, a partir da equação 21, dada anteriormente.

Os gráficos de Arrhenius para os catalisadores, Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC, são dados na figura 27.

Figura 27 - Os gráficos de Arrhenius dos catalisadores, a) Fe-BDC; b) Co-BDC e c) FeCo-BDC,



Fonte: A autora (2021)

Os resultados mostram valor de energia de ativação menor quando utilizado o material Co-BDC. Em comparação com alguns catalisadores baseados em Co relatados na literatura, tais como: Co-B ($Ea = 57,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Zhao et al, 2007), Co-Based ($Ea = 65,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Arzac et al, 2011); Co-B(S) ($Ea = 62,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Wu and Ge 2011) e o catalisador Co-BDC, o qual possui um valor de energia de ativação mais baixa.

Além disso os valores de r -quadrado obtidos nos experimentos é próximo a 1, indicando que o modelo se ajusta aos dados obtidos, e que os dados estão próximo da linha de regressão ajustada.

Os resultados obtidos de Ea dos materiais condizem com os resultados de atividade catalítica dos mesmos, sendo avaliados as quantidades de hidrogênio produzidas e

valores de TOF. Os valores de Ea para os materiais Fe-BDC e Fe-BDC são maiores, indicando assim, que os materiais contendo ferro na estrutura possui menor atividade catalítica na desidrogenação do borohidreto de sódio, frente aos materiais sintetizados.

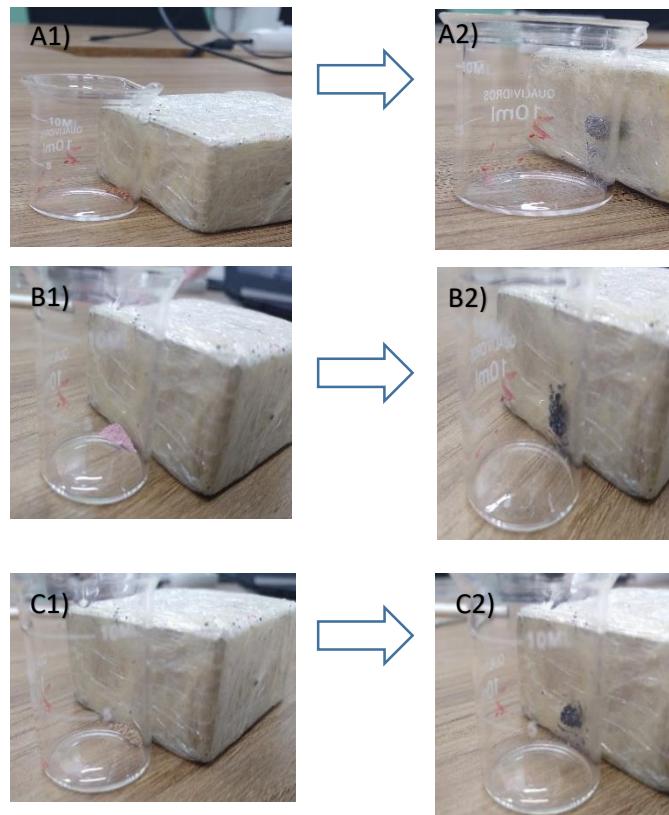
Os resultados de produção de hidrogênio obtidos durante os ensaios, estão totalmente interligados com os valores de Ea mostrados na figura 27. Os materiais Fe-BDC e FeCo-BDC possuiram maiores valores de Ea e obtiveram também menores valores de hidrogênio formado durante os seus sistemas avaliados. O maior valor de Ea para o Fe-BDC indica que houve uma maior barreira energética para a formação do produto requerido, impedindo a rápida formação do hidrogênio durante a reação de desidrogenação ao utilizar o catalisador Fe-BDC.

Por outro lado, os melhores valores de produção de hidrogênio obtidos ao utilizar o catalisador Co-BDC estão relacionados a baixa Ea encontrada na figura 27. Indicando que há uma menor barreira energética na reação de desidrogenação quando é utilizado o catalisador Co-BDC e por isso há uma rápida formação do hidrogênio no sistema.

Após as análises serem realizadas, pudemos notar claramente uma mudança de coloração dos materiais, Fe-BDC de vermelho-tijolo para preto, Co-BDC de rosa para preto e do material FeCo-BDC de marrom para preto, em todas as temperaturas analisadas.

Ao entrar em contato com um ímã de neodímio, os materiais negros foram rapidamente atraídos ao campo magnético do ímã (Figura 28), mostrando uma característica de material paramagnético e/ou ferromagnético. Este efeito não foi observado na amostra antes dos testes catalíticos.

Figura 28 - Reação das amostras (A) Fe-BDC, (B) Co-BDC e (C) FeCo-BDC em contato com ímã de neodímio, antes (A1/B1/C1) e após (A2/B2/C2) a reação de desidrogenação do NaBH_4 .



Fonte: A autora (2021)

Buscando na literatura sabemos que metais como Fe^{3+} e Co^{2+} são facilmente reduzidos pelo NaBH_4 em solventes próticos (Wu and Ge 2011), resultando num sólido de coloração preta. Infelizmente é difícil determinar o estado de oxidação do cobalto e ferro nesta reação. Até o momento, vários trabalhos relatados na literatura informam apenas que há uma formação de um complexo Co-B, chamado de boreto de cobalto (Kantürk Figen 2013). Este material preto pode ser o $\text{Co}@\text{B}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, descrito anteriormente como a fase cataliticamente ativa.

Devido aos promissores resultados de taxa de formação de hidrogênio e TOF para o Co-BDC, este material foi selecionado para avaliar sua estabilidade catalítica em análises em ciclos a temperatura ambiente (26°C).

Os valores de volume de hidrogênio formado e os tempos obtidos em análises em ciclos utilizando como catalisador a amostra Co-BDC, são mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Tempo de deslocamento de água e volume de hidrogênio produzido nos ciclos realizados, usando o Co-BDC como catalisador.

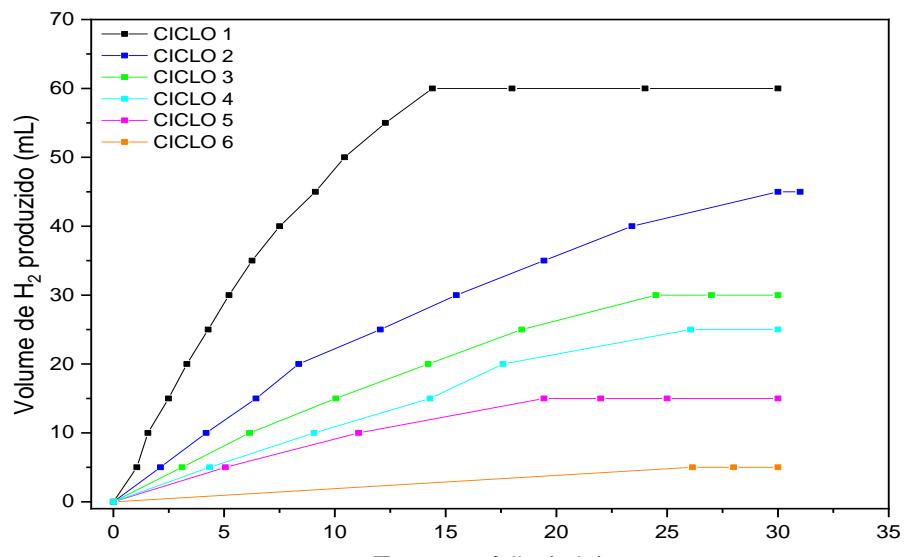
Volume de H ₂ produzido (mL)	Tempo (min)					
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
0	0	0	0	0	0	0
5	1,06	2,13	3,10	4,35	5,06	26,14
10	1,56	4,19	6,15	9,06	11,07	-
15	2,49	6,44	10,04	14,30	19,44	-
20	3,32	8,37	14,21	17,59	-	-
25	4,28	12,05	18,44	26,06	-	-
30	5,22	15,48	24,49	-	-	-
35	6,26	19,44	-	-	-	-
40	7,51	23,41	-	-	-	-
45	9,12	30,00	-	-	-	-
50	10,44	-	-	-	-	-
55	12,28	-	-	-	-	-
60	14,43	-	-	-	-	-
Rendimento (%)	57,9	43,4	28,9	24,1	14,5	4,8

Fonte: A autora (2021)

Cada análise em ciclo foi realizada num tempo total de 30 min, sendo contabilizado o volume de hidrogênio produzido no sistema em cada ciclo. Podemos observar que há uma diminuição no valor do rendimento de um ciclo para o outro, indicando a instabilidade catalítica do material Co-BDC. Entretanto, de acordo com a metodologia abordada, o material ainda possui capacidade de formação de hidrogênio até o sexto ciclo.

O gráfico de volume de hidrogênio produzido versus tempo de reação para os ensaios realizados em diferentes ciclos é mostrado na figura 29.

Figura 29 - Curvas de produção de hidrogênio pela hidrólise do NaBH_4 , em diferentes ciclos a 26°C , usando como catalisador o Co-BDC.



Fonte: A autora (2021)

Podemos observar a diminuição da quantidade de hidrogênio produzida em cada ciclo, bem como a diminuição do coeficiente angular de cada reta. Os dados em ciclo da produção de hidrogênio catalisados pela amostra Co-BDC, são semelhantes a dados da amostra denominada Co/N-C, que consiste numa superfície de carbono poroso contendo cobalto e dopado com nitrogênio (Wang et al, 2016). No artigo citado, o valor do volume de hidrogênio produzido pela hidrólise da amônia borana, catalisado pelo material Co/N-C, diminui constantemente nos cinco ciclos analisados. Ainda que o substrato seja diferente, amônia borana *versus* borohidreto de sódio, a metodologia utilizada para a determinação do hidrogênio produzido no artigo citado foi semelhante ao utilizado no presente trabalho, bem como a temperatura do sistema.

Todos os resultados obtidos durante o trabalho, mostraram que os catalisadores que possuem cobalto em sua estrutura possuem melhores atividades catalíticas, na metodologia indicada. O catalisador à base de cobalto, Co-BDC, possuiu melhores valores de taxa de formação de hidrogênio e TOF, bem como menores valores de E_a .

5 PERSPECTIVAS

- Caracterizar as MOFs por método de BET;
- Analisar os materiais catalíticos após a reação catalítica via FTIR, DRX e MEV;
- Utilizar os catalisadores sintetizados na produção de hidrogênio via demais compostos boranos, como o NH_3BH_3 , avaliando a capacidade de formação de hidrogênio e comparando com materiais encontrados na literatura;
- Buscar a obter materiais com maior estabilidade catalítica, como por exemplo, materiais derivados de MOFs.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que as redes metalorgânicas sintetizadas através do ligante 1,4-H₂BDC e metais cobalto/ferro via método solvotérmico, possuem atividade catalítica na produção de hidrogênio via desidrogenação do NaBH₄.

A partir dos resultados de DRX e FTIR, pode-se concluir que as amostras Co-BDC e FeCo-BDC são isoestruturais, enquanto a fase da amostra Fe-BDC não foi identificada, tratando-se possivelmente de uma estrutura metalorgânica inédita. As curvas termogravimétricas mostraram que os materiais Co-BDC e FeCo-BDC possuem maior estabilidade em relação ao Fe-BDC, pois possuíram temperaturas de decomposição da fase orgânica em 330 °C, contra 300 °C do Fe-BDC.

Os testes em branco, realizados num sistema sem catalisador, mostraram que a utilização do catalisador é indispensável para a produção de hidrogênio nas temperaturas estudadas, pois houve apenas a formação de 10 mL de hidrogênio no teste realizado a 46 °C sem o catalisador.

Dentre os materiais sintetizados, o Co-BDC mostrou os melhores resultados de quantidade de hidrogênio produzidas, nas três temperaturas analisadas.

A existência do cobalto, na estrutura do Co-BDC, foi um fator importante para os bons resultados de atividade catalítica obtidos nos ensaios utilizando o material Co-BDC, Confirmando a boa atividade catalítica, dos materiais contendo cobalto, na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio.

REFERÊNCIAS

- Abdelhamid, Hani Nasser, 2021, "A Review on Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride," *International Journal of Hydrogen Energy* 46(1):726–65,
- Alves, Helton José et al, 2013, "Overview of Hydrogen Production Technologies from Biogas and the Applications in Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy* 38(13):5215–25,
- Amendola, Steven C, et al, 2000, "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst," *Journal of Power Sources* 85(2):186–89,
- Araujo, Antonio S, and Diana C, S, Azevedo, 2004, "Fundamentos de Adsorção," *Anais Do 5º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção* 278,
- Arzac, G, M., T, C, Rojas, and A, Fernández, 2011, "Boron Compounds as Stabilizers of a Complex Microstructure in a Co-B-Based Catalyst for NaBH₄ Hydrolysis," *ChemCatChem* 3(8):1305–13,
- Barros, Bráulio Silva, Otávio José de Lima Neto, Allana Christina de Oliveira Frós, and Joanna Kulesza, 2018, "Metal-Organic Framework Nanocrystals," *ChemistrySelect* 3(26):7459–71,
- Batten, Stuart R, et al, 2012, "Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines," *CrystEngComm* 14(9):3001–4,
- Batten, Stuart R, et al, 2013, "Terminology of Metal-organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure and Applied Chemistry* 85(8):1715–24,
- Boudart, M, 1995, "Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis," *Chemical Reviews* 95(3):661–66,
- Chen, Xiao, Huan Zhang, Zhaoming Xia, Sai Zhang, and Yuanyuan Ma, 2019, "Base-Free Hydrogen Generation from Formaldehyde and Water Catalyzed by Copper Nanoparticles Embedded on Carbon Sheets," *Catalysis Science and Technology* 9(3):783–88,
- Christensen, Thomas S, 1996, "Adiabatic Prereforming of Hydrocarbons - An Important Step in Syngas Production," *Applied Catalysis A: General* 138(2):285–309,
- Coelho, Augusto Leite, 2015, *Química Inorgânica Descritiva*, 2 ed, edited by EdUECE, Fortaleza,
- Corma, A., H, García, and F, X, Llabrés I Xamena, 2010, "Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis," *Chemical Reviews* 110(8):4606–55,
- Crable, Bryan R., Caroline M, Plugge, Michael J, McInerney, and Alfons J, M, Stams, 2011, "Formate Formation and Formate Conversion in Biological Fuels Production," *Enzyme Research* 2011(1),
- Cullity, B, D, 1978, *Elements of X-RAY DIFFRACTION*,
- Dantas Ramos, André Luis, Stefania Tanase, and Gadi Rothenberg, 2014, "Redes Metalorgânicas e Suas Aplicações Em Catálise," *Química Nova* 37(1):123–33,

- David Martnez, Majid Motevalli and Michael Watkinson, 2010, "Is There Really a Diagnostically Useful Relationship between the Carbon–oxygen Stretching Frequencies in Metal Carboxylate Complexes and Their Coordination Mode?" *Dalton Transactions* 39(2):329–36,
- De, Sá; Lívia R, Vasconcelos; Magali C; Cammarota, and Viridiana S, Ferreira-Leitão, 2014, "PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA – ASPECTOS GERAIS E POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS BRASILEIROS," *Quim, Nova* 37(5):857–67,
- Demirci, U, B, et al, 2010, "Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream From a Fuel Cell," *Fuel Cells* 10(3):335–50,
- Demirci, Umit B, 2018, "About the Technological Readiness of the H₂ Generation by Hydrolysis of B(-N)-H Compounds," *Energy Technology* 6(3):470–86,
- Demirci, Umit B, and Philippe Miele, 2014a, "Cobalt-Based Catalysts for the Hydrolysis of NaBH₄ and NH 3BH₃," *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(15):6872–85,
- Demirci, Umit B, and Philippe Miele, 2014b, "Reaction Mechanisms of the Hydrolysis of Sodium Borohydride: A Discussion Focusing on Cobalt-Based Catalysts," *Comptes Rendus Chimie* 17(7):707–16,
- Deutschmann, Olaf, Helmut Knözinger, Karl Kochloefl, and Thomas Turek, 2011, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*,
- Díaz-González, Francisco, Andreas Sumper, Oriol Gomis-Bellmunt, and Roberto Villafáfila-Robles, 2012, "A Review of Energy Storage Technologies for Wind Power Applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(4):2154–71,
- Du, Jing et al, 2013, "Nanoporous Ni-Based Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane," *International Journal of Hydrogen Energy* 38(14):5768–74,
- Eberle, Ulrich, Bernd Müller, and Rittmar Von Helmolt, 2012, "Fuel Cell Electric Vehicles and Hydrogen Infrastructure: Status 2012," *Energy and Environmental Science* 5(10):8780–98,
- Feng, Kun et al, 2016, "CuxCo_{1-x}O Nanoparticles on Graphene Oxide as A Synergistic Catalyst for High-Efficiency Hydrolysis of Ammonia–Borane," *Angewandte Chemie - International Edition* 55(39):11950–54,
- Frem, Regina C, G, et al, 2018, "Mofs (Metal-Organic Frameworks): A Fascinating Class of Porous Inorganic Materials," *Química Nova* 41(10):1178–91,
- Fujita, Makoto, Satoru Washizu, Katsuyuki Ogura, and Yoon Jung Kwon, 1994, "Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4, 4'-Bipyridine," *Journal of the American Chemical Society* 116(3):1151–52,
- Furukawa, Hiroyasu, Kyle E, Cordova, Michael O'Keeffe, and Omar M, Yaghi, 2013, "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks," *Science* 341(6149),

- Governo Federal de Minas e Energia, 2021, "Bases Para a Consolidação Da Estratégia Brasileira Do Hidrogênio," *Empresa de Pesquisa Energética* 36,
- Han, Yujie, Junfeng Zhai, Lingling Zhang, and Shaojun Dong, 2016, "Direct Carbonization of Cobalt-Doped NH₂-MIL-53(Fe) for Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction," *Nanoscale* 8(2):1033–39,
- Hasegawa, Shinpei et al, 2007, "Three-Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis," *Journal of the American Chemical Society* 129(9):2607–14,
- Holbrook, K.A.; Twist, P. J, 1971, "Hydrolysis of the Borohydride Ion Catalysed by Metal-Boron Alloys," *J. Chem Soc, (A)* (890),
- Holladay, J, D., J, Hu, D, L, King, and Y, Wang, 2009, "An Overview of Hydrogen Production Technologies," *Catalysis Today* 139(4):244–60,
- Horcajada, Patricia et al, 2008, "Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery," *Journal of the American Chemical Society* 130(21):6774–80,
- Huang, Z, L, et al, 2000, "Ab-Initio XRPD Crystal Structure and Giant Hysteretic Effect (H(c) = 5,9 T) of a New Hybrid Terephthalate-Based Cobalt(II) Magnet," *Chemistry of Materials* 12(9):2805–12,
- Imaz, Inhar et al, 2011, "Metal-Biomolecule Frameworks (MBioFs)," *Chemical Communications* 47(26):7287–7302,
- Jacobson, Mark Z, 2009, "Review of Solutions to Global Warming, Air Pollution, and Energy Security," *Energy and Environmental Science* 2(2):148–73,
- Jasinski, Raymond, 1964, "A New Fuel Cell Cathode Catalyst," *Nature* 201:1212–13,
- Jeong, S, U, et al, 2005, "A Study on Hydrogen Generation from NaBH₄ Solution Using the High-Performance Co-B Catalyst," *Journal of Power Sources* 144(1):129–34,
- Jiang, Hai Long, Sanjay Kumar Singh, Jun Min Yan, Xin Bo Zhang, and Qiang Xu, 2010, "Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions," *ChemSusChem* 3(5):541–49,
- Jiao, Long, Joanne Yen Ru Seow, William Scott Skinner, Zhiyong U, Wang, and Hai Long Jiang, 2019, "Metal-organic Frameworks: Structures and Functional Applications," *Materials Today* 27(xx):43–68,
- Jiao, Yan, Yao Zheng, Mietek Jaroniec, and Shi Zhang Qiao, 2015, "Design of Electrocatalysts for Oxygen- and Hydrogen-Involving Energy Conversion Reactions," *Chemical Society Reviews* 44(8):2060–86,
- Kalidindi, Suresh Babu, Udishnu Sanyal, and Balaji R, Jagirdar, 2011, "Chemical Synthesis of Metal Nanoparticles Using Amine-Boranes," *ChemSusChem* 4(3):317–24,
- Kalidindi, Suresh Babu, Udishnu Sanyal, and Balaji R, Jagirdar, 2008, "Nanostructured Cu and Cu@Cu₂O Core Shell Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia-Borane," *Physical Chemistry Chemical Physics* 10(38):5870–74,

- Kalidindi, Suresh Babu, Amit Ashok Vernekar, and Balaji R, Jagirdar, 2009, "Co-Co2B, Ni-Ni3B and Co-Ni-B Nanocomposites Catalyzed Ammonia-Borane Methanolysis for Hydrogen Generation," *Physical Chemistry Chemical Physics* 11(5):770–75,
- Kanturk, Aysel, Muge Sari, and Sabriye Piskin, 2008, "Synthesis, Crystal Structure and Dehydration Kinetics of NaB(OH) 4•2H2O," *Korean Journal of Chemical Engineering* 25(6):1331–37,
- Kantürk Figen, Aysel, 2013, "Dehydrogenation Characteristics of Ammonia Borane via Boron-Based Catalysts (Co-B, Ni-B, Cu-B) under Different Hydrolysis Conditions," *International Journal of Hydrogen Energy* 38(22):9186–97,
- Kassem, Ahlam Azzam, Hani Nasser Abdelhamid, Dina M, Fouad, and Said A, Ibrahim, 2019, "Metal-Organic Frameworks (MOFs) and MOFs-Derived CuO@C for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride," *International Journal of Hydrogen Energy* 44(59):31230–38,
- Kaur, Aarshdeep, Dasaraju Gangacharyulu, and Pramod K, Bajpai, 2019, "Kinetic Studies of Hydrolysis Reaction of NaBH4 with γ -Al2O3 Nanoparticles as Catalyst Promoter and CoCl2 as Catalyst," *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 36(2):929–39,
- Khan, Jibran and Mudassar H, Arsalan, 2016, "Solar Power Technologies for Sustainable Electricity Generation - A Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55:414–25,
- Kilinç, Dilek, Cafer Saka, and Ömer Şahin, 2012, "Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride by a Novel Co(II)-Cu(II) Based Complex Catalyst," *Journal of Power Sources* 217:256–61,
- Kuang, Min and Gengfeng Zheng, 2016, "Nanostructured Bifunctional Redox Electrocatalysts," *Small* 12(41):5656–75,
- Kulesza, Joanna, Bráulio Silva Barros, and Severino Alves, 2013, "Organic-Inorganic Hybrid Materials: Metallacalixarenes, Synthesis and Applications," *Coordination Chemistry Reviews* 257(15–16):2192–2212,
- Lage, Cyntia Alvim, 2019, "Quatro Cenários Para Os Veículos Autônomos No Mundo Ocidental,"
- Lai, Qiwen et al, 2015, "Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art," *ChemSusChem* 8(17):2789–2825,
- Laursen, Anders B, et al, 2012, "Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot," *Journal of Chemical Education* 89(12):1595–99,
- Li, Liangjun et al, 2019, "Metal-Organic Frameworks: A Promising Platform for Constructing Non-Noble Electrocatalysts for the Oxygen-Reduction Reaction," *Journal of Materials Chemistry A* 7(5):1964–88,
- Li, Qiming and Hern Kim, 2012, "Hydrogen Production from NaBH 4 Hydrolysis via Co-ZIF-9 Catalyst," *Fuel Processing Technology* 100:43–48,
- Liang, Ruowen, Fenfen Jing, Lijuan Shen, Na Qin, and Ling Wu, 2015, "MIL-53(Fe) as a Highly Efficient Bifunctional Photocatalyst for the Simultaneous Reduction of Cr(VI)

- and Oxidation of Dyes," *Journal of Hazardous Materials* 287(January 2015):364–72,
- Liu, Peitão et al, 2014, "Cu and Co Nanoparticle Co-Decorated N-Doped Graphene Nanosheets: A High Efficiency Bifuncional Electrocatalyst for Rechargeable Zn-Air Batteries," *Journal of Materials Chemistry A* 2(9):3065–71,
- Loiseau, Thierry et al, 2004, "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration," *Chemistry - A European Journal* 10(6):1373–82,
- Lu, Zhang Hui et al, 2013, "Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane via Magnetically Recyclable Copper Iron Nanoparticles for Chemical Hydrogen Storage," *International Journal of Hydrogen Energy* 38(13):5330–37,
- Ma, Shengqian, Gabriel A, Goenaga, Ann V, Call, and Di Jia Liu, 2011, "Cobalt Imidazolate Framework as Precursor for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts," *Chemistry - A European Journal* 17(7):2063–67,
- Marcus Aurélio Ribeiro Miranda, 2013, "O Limite Da Equação de Sherrer," Universidade Federal do Ceará,
- Martins, V, and C, M, Ronconi, 2017, "Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Topologia e Propriedades Fotofísicas," *Revista Virtual de Química* 9(3):1318–41,
- Minkina, V, G, S, I, Shabunya, V, I, Kalinin, and V, V, Martynenko, 2008, "Stability of Aqueous-Alkaline Sodium Borohydride Formulations," *Russian Journal of Applied Chemistry* 81(3):380–85,
- Nakamoto, Kazuo, 2009, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds- Part B*, 6°, New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd,
- Netskina, Olga V, Elena S, Tayban, Anna M, Ozerova, Oxana V, Komova, and Valentina I, Simagina, 2019, "Solid-State NaBH4/Co Composite as Hydrogen Storage Material: Effect of the Pressing Pressure on Hydrogen Generation Rate," *Energies* 12(7),
- de Oliveira Frós, Allana Christina et al, 2019, "Selective Adsorption of BTEX on Calixarene-Based Molecular Coordination Network Determined by ^{13}C NMR Spectroscopy," *Inorganica Chimica Acta* 492(April):161–66,
- Ozerova, A, M, et al, 2012, "Cobalt Boride Catalysts for Hydrogen Storage Systems Based on NH 3BH 3 and NaBH 4," *Kinetics and Catalysis* 53(4):511–20,
- Patel, N, R, Fernandes, and A, Miotello, 2010, "Promoting Effect of Transition Metal-Doped Co-B Alloy Catalysts for Hydrogen Production by Hydrolysis of Alkaline NaBH4 Solution," *Journal of Catalysis* 271(2):315–24,
- Patel, Nainesh et al, 2008, "Structured and Nanoparticle Assembled Co-B Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition: A Very Efficient Catalyst for Hydrogen Production," *Journal of Physical Chemistry C* 112(17):6968–76,
- Philippi, Marília, 2017, "Síntese e Caracterizaçã de Metal-Organic Framework (MOF) Para Uso Na Adsorção de CO2," Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul,
- Qin, Jun Sheng et al, 2015, "Ultrastable Polymolybdate-Based Metal-Organic Frameworks as Highly Active Electrocatalysts for Hydrogen Generation from Water,"

- Journal of the American Chemical Society* 137(22):7169–77,
- Ramachandran, P, Veeraraghavan and Pravin D, Gagare, 2007, “Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration,” *Inorganic Chemistry* 46(19):7810–17,
- Ribeiro, Otávia Montini dos Santos, 2005, “Desenvolvimento de Um Modelo Cinético Para a Reforma Catalítica Do N-Octano Sobre o Catalisador Pt/L,” 125,
- Da Rocha Vale, Ana Carolina Alves, 2020, “Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação à Base de Co²⁺ e Compósitos Co-PCs@GO via Método de Emulsão Pickering,” Universidade Federal de Pernambuco,
- Santos, Fernando Antonio Castilho Mamede dos and Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, 2004, “Células De Combustível,” *Millenium - Revista Do ISPV* 146–156 p,
- Sanyal, Udishnu, Umit B, Demirci, Balaji R, Jagirdar, and Philippe Miele, 2011, “Hydrolysis of Ammonia Borane as a Hydrogen Source: Fundamental Issues and Potential Solutions towards Implementation,” *ChemSusChem* 4(12):1731–39,
- Schlesinger, H, I, et al, 1953, “Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen,” *Journal of the American Chemical Society* 75(1):215–19,
- Silverstein, Robert, Francis X, Webster, and David J, Kiemle, 2005, *Silverstein - Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7°, John Wiley & Sons, Ltd,
- Simagina, Valentina I., Anna M, Ozerova, and Oksana V Komova, 2021, “Recent Advances in Applications of Co-B Catalysts in NaBH₄-Based Portable Hydrogen Generators,” *Catalysts* 11:28,
- Simon, Cory M,, Efrem Braun, Carlo Carraro, and Berend Smit, 2017, “Statistical Mechanical Model of Gas Adsorption in Porous Crystals with Dynamic Moieties,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 114(3):E287–96,
- De Souza, Vivian Passos, 2011, “Reforma a Vapor Do Metano Sobre Catalisadores de Pt-Ni/α-Al₂O₃: Efeito Das Condições de Síntese e Do Teor Da Pt Nas Propriedades de Oxi-Redução, Estruturas e Catalíticas,” Universidade Federal de São Carlos,
- Sovacool, Benjamin K, 2008, “Valuing the Greenhouse Gas Emissions from Nuclear Power: A Critical Survey,” *Energy Policy* 36(8):2950–63,
- Starink, M, J, 2018, “Analysis of Hydrogen Desorption from Linear Heating Experiments: Accuracy of Activation Energy Determinations,” *International Journal of Hydrogen Energy* 43(13):6632–41,
- Stassi, A, et al, 2006, “Electrocatalytic Behaviour for Oxygen Reduction Reaction of Small Nanostructured Crystalline Bimetallic Pt-M Supported Catalysts,” *Journal of Applied Electrochemistry* 36(10):1143–49,
- Stavila, V,, A, A, Talin, and M, D, Allendorf, 2014, “MOF-Based Electronic and Opto-Electronic Devices,” *Chemical Society Reviews* 43(16):5994–6010,
- Trincado, M, et al, 2017, “Homogeneously Catalysed Conversion of Aqueous

- Formaldehyde to H₂ and Carbonate," *Nature Communications* 8(lvic):1–11,
- Uemura, Takashi, Ryo Kitaura, Yusuke Ohta, Masataka Nagaoka, and Susumu Kitagawa, 2006, "Nanochannel-Promoted Polymerization of Substituted Acetylenes in Porous Coordination Polymers," *Angewandte Chemie - International Edition* 45(25):4112–16,
- Umegaki, Tetsuo et al, 2009, "Boron- and Nitrogen-Based Chemical Hydrogen Storage Materials," *International Journal of Hydrogen Energy* 34(5):2303–11,
- Vermoortele, Frederik et al, 2011, "P-Xylene-Selective Metal-Organic Frameworks: A Case of Topology-Directed Selectivity," *Journal of the American Chemical Society* 133(46):18526–29,
- Viana, R, S, et al, 2017, "Structural and Spectroscopic Investigation of New Luminescent Hybrid Materials Based on Calix[4]Arene-Tetracarboxylate and Ln³⁺ Ions (Ln = Gd, Tb or Eu)," *Journal of Solid State Chemistry* 251(March):26–32,
- Vieira, Flávio Vilela and Michele Polline Veríssimo, 2009, "Crescimento Econômico Em Economias Emergentes Selecionadas," *Economia e Sociedade*, 513–46,
- Wang, Haixia, Yaran Zhao, Fangyi Cheng, Zhanliang Tao, and Jun Chen, 2016, "Cobalt Nanoparticles Embedded in Porous N-Doped Carbon as Long-Life Catalysts for Hydrolysis of Ammonia Borane," *Catalysis Science and Technology* 6(10):3443–48,
- Wendt, Hartmut, Estevam V, Spinacé, Almir Oliveira Neto, and Marcelo Linardi, 2005, "Electrocatalysis and Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals, State of the Art, Research and Development," *Química Nova* 28(6):1066–75,
- Wu, Zhijie and Shaohui Ge, 2011, "Facile Synthesis of a Co-B Nanoparticle Catalyst for Efficient Hydrogen Generation via Borohydride Hydrolysis," *Catalysis Communications* 13(1):40–43,
- Xiao, Peng, Wei Chen, and Xin Wang, 2015, "A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution," *Advanced Energy Materials* 5(24):1–13,
- Yang, Jie, Zhihua Ma, Weixue Gao, and Mingdeng Wei, 2017, "Layered Structural Co-Based MOF with Conductive Network Frames as a New Supercapacitor Electrode," *Chemistry - A European Journal* 23(3):631–36,
- Yu, Xin-Yao et al, 2016, "Formation of Ni-Co-MoS₂ Nanoboxes with Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution," *Advanced Materials* 28(40):9006–11,
- Yüksel Alpaydın, Ceren, Senem Karahan Gülbay, and C, Ozgur Colpan, 2019, "A Review on the Catalysts Used for Hydrogen Production from Ammonia Borane," *International Journal of Hydrogen Energy* 45(5):3414–34,
- Zahmakiran, Mehmet, Feyyaz Durap, and Saim Özkar, 2010, "Zeolite Confined Copper(0) Nanoclusters as Cost-Effective and Reusable Catalyst in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane," *International Journal of Hydrogen Energy* 35(1):187–97,
- Zahmakiran, Mehmet and Saim Özkar, 2009, "Zeolite-Confined Ruthenium(0)

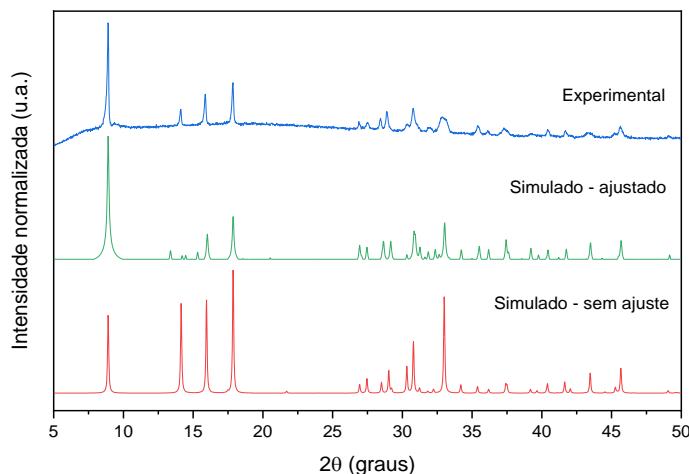
- Nanoclusters Catalyst: Record Catalytic Activity, Reusability, and Lifetime in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride," *Langmuir* 25(5):2667–78,
- Zanchetta, C., B, Patton, G, Guella, and A, Miotello, 2007, "An Integrated Apparatus for Production and Measurement of Molecular Hydrogen," *Measurement Science and Technology* 18(5),
- Zhang, Jiujun, 2008, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*,
- Zhang, Xiaoping, Weidi Sun, Huitong Du, Rong Mei Kong, and Fengli Qu, 2018, "A Co-MOF Nanosheet Array as a High-Performance Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes," *Inorganic Chemistry Frontiers* 5(2):344–47,
- Zhao, Jianzhi, Hua Ma, and Jun Chen, 2007, "Improved Hydrogen Generation from Alkaline NaBH4 Solution Using Carbon-Supported Co - B as Catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy* 32(18):4711–16,
- Zhou, Limin et al, 2017, "Ultrasmall Cobalt Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanowires for Hydrogen Evolution from Ammonia Borane," *Materials Horizons* 4(2):268–73,
- Zhu, Bingjun, Dingguo Xia, and Ruqiang Zou, 2018, "Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives as Bifunctional Electrocatalysts," *Coordination Chemistry Reviews* 376:430–48,
- Zlotea, Claudia et al, 2010, "Pd Nanoparticles Embedded into a Metal-Organic Framework: Synthesis, Structural Characteristics, and Hydrogen Sorption Properties," *Journal of the American Chemical Society* 132(9):2991–97,

ANEXO A

A análise dos dados de difração de raios-X dos materiais Co-BDC e FeCo-BDC, levou a identificação de um polímero de coordenação com o padrão de difração calculado referente a ficha cif CCDC n o 153067, Entretanto, observou-se uma diferença significativa entre as intensidades relativas dos picos de difração nos difratogramas experimentais e calculado, Uma análise da estrutura gerada a partir dos dados cristalográficos da ficha CCDC mostrou a presença de átomos adicionais pertencentes ao anéis aromáticos do ligante 1,4-H₂BDC, que de acordo com a fórmula química do composto não deveriam existir, Foi identificado que o problema se limitava ao grupo espacial de simetria usado na ficha para descrever a rede cristalina, C/2m, O procedimento de ajuste foi executado no software Diamond 4.0, consistindo em: (I) preenchimento da célula unitária com todos os átomos gerados pelo software; (II) redução do grupo espacial de simetria para P1 e (III) eliminação dos átomos adicionais gerados de forma errônea pela simetria C/2m (Da Rocha Vale 2020),

Na figura 30 são apresentados os difratogramas calculados a partir das fichas cif original e ajustada, além do difratograma experimental, É nítida a melhor concordância dos padrões de difração experimental e simulado a partir da ficha ajustada,

Figura 30 - Difratogramas calculados para o polímero $[Co_2(OH)_2BDC]$, mostrando resultado experimental, simulado ajustado e simulado sem ajuste,



Fonte: A autora (2021)

ANEXO B

Os tempos médios obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 26, 36 e 46 °C, utilizando como catalisador a amostra Fe-BDC, são mostrados nas tabelas a seguir,

Tabela 11 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 26 °C, utilizando como catalisador a amostra Fe-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
3,36	3,39	3,37	3,37	0,01	5
4,31	4,35	4,36	4,35	0,02	10
5,44	5,40	5,45	5,44	0,02	15
9,09	9,10	8,51	9,09	0,27	20
11,24	11,50	12,28	11,5	0,44	25
17,47	16,50	17,45	17,47	0,45	30
20,09	20,05	20,10	20,09	0,02	35

Fonte: A autora (2021)

Tabela 12 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 36 °C, utilizando como catalisador a amostra Fe-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
1,22	1,25	1,30	1,25	0,04	5
1,52	1,55	2,00	1,55	0,27	10
2,40	2,50	2,45	2,45	0,05	15
3,35	3,40	3,15	3,35	0,13	20
6,08	6,15	6,18	6,15	0,05	25
7,57	8,00	8,10	8,00	0,28	30
10,12	10,15	10,20	10,15	0,03	35
11,32	11,40	11,37	11,37	0,04	40
15,53	16,00	16,09	16,00	0,30	45

Fonte: A autora (2021)

Tabela 13 - Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 46 °C, utilizando como catalisador a amostra Fe-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
0,20	0,25	0,30	0,25	0,04	5
0,49	0,55	1,00	0,55	0,22	10
1,16	1,15	1,20	1,16	0,02	15
1,49	1,50	1,55	1,50	0,03	20
2,23	2,25	2,30	2,25	0,03	25
3,04	3,09	3,07	3,07	0,02	30
3,48	3,50	4,00	3,50	0,24	35
4,33	4,40	4,50	4,40	0,07	40
5,13	5,15	5,20	5,15	0,03	45
5,58	6,00	6,05	6,00	0,21	50
6,54	7,00	7,05	7,00	0,23	55

Fonte: A autora (2021)

Os tempos médios obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 26, 36 e 46 °C, utilizando como catalisador a amostra Co-BDC, são mostrados nas tabelas a seguir,

Tabela 14 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 26 °C, utilizando como catalisador a amostra Co-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
1,06	1,30	1,17	1,17	0,09	5
1,56	2,23	2,16	2,16	0,30	10
2,49	3,20	3,10	3,10	0,31	15
3,32	4,11	4,01	4,01	0,35	20
4,28	5,26	5,05	5,05	0,42	25
5,22	6,30	6,09	6,09	0,46	30
6,26	7,21	7,30	7,21	0,47	35
7,51	8,48	8,50	8,48	0,46	40
9,12	10,25	10,05	10,05	0,49	45
10,44	11,30	11,16	11,16	0,38	50
12,28	12,38	12,02	12,28	0,15	55
14,40	15,05	13,46	14,40	0,65	60

Fonte: A autora (2021)

Tabela 15 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 36 °C, utilizando como catalisador a amostra Co-BDC

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
1,00	1,01	1,05	1,01	0,03	5
1,31	1,26	1,32	1,31	0,03	10
1,56	1,55	2,00	1,56	0,26	15
2,20	2,26	2,33	2,26	0,06	20
2,47	3,00	3,04	3,00	0,32	25
3,20	3,35	3,36	3,35	0,09	30
3,52	4,14	4,17	4,14	0,37	35
4,26	4,56	4,57	4,56	0,18	40
5,06	5,47	5,37	5,37	0,21	45
5,42	6,51	6,23	6,23	0,57	50
6,32	7,42	7,07	7,07	0,56	55
7,18	8,44	8,11	8,11	0,65	60
8,18	9,49	9,30	9,30	0,71	65
9,10	10,20	10,00	10,00	0,58	70
10,00	10,50	11,20	10,50	0,60	75

Fonte: A autora (2021)

Tabela 16 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a temperatura de 46 °C, utilizando como catalisador a amostra Co-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
0,22	0,22	0,25	0,22	0,02	5
0,38	0,34	0,36	0,36	0,02	10
0,48	0,44	0,49	0,48	0,03	15
1,02	0,56	1,02	1,02	0,26	20
1,17	1,09	1,14	1,14	0,04	25
1,30	1,26	1,31	1,30	0,03	30
1,43	1,41	1,47	1,43	0,03	35
2,04	2,05	2,06	2,05	0,01	40
2,27	2,27	2,32	2,27	0,03	45
2,55	2,45	2,54	2,54	0,05	50
3,23	3,06	3,25	3,23	0,10	55
3,55	3,25	3,58	3,55	0,18	60
4,24	3,46	4,32	4,24	0,47	65
4,48	4,11	5,12	4,48	0,51	70
5,17	4,35	5,45	5,17	0,57	75
5,50	5,00	6,30	5,50	0,65	80

6,26	5,22	6,49	6,26	0,68	85
7,22	6,05	7,20	7,20	0,67	90

Fonte: A autora (2021)

Os tempos médios obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 26, 36 e 46 °C, utilizando como catalisador a amostra FeCo-BDC, são mostrados nas tabelas a seguir,

Tabela 17 - Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 26 °C, utilizando como catalisador a amostra FeCo-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
1,95	0,97	1,33	1,33	0,40	5
3,28	2,47	2,92	2,92	0,33	10
5,20	4,27	4,93	4,93	0,39	15
7,48	7,42	7,80	7,48	0,16	20
9,72	9,47	9,85	9,72	0,16	25
12,67	12,47	12,57	12,57	0,08	30
13,60	13,82	14,18	13,82	0,24	35
14,52	15,65	15,00	15,00	0,46	40

Fonte: A autora (2021)

Tabela 18 - Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 36 °C, utilizando como catalisador a amostra FeCo-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
0,30	0,32	0,60	0,32	0,17	5
0,77	0,58	0,98	0,77	0,20	10
1,43	1,01	1,30	1,30	0,21	15
2,00	2,05	2,06	2,05	0,03	20
2,73	2,93	3,02	2,93	0,15	25
3,52	3,95	4,22	3,95	0,35	30
4,42	5,45	5,58	5,45	0,63	35
6,33	7,12	7,23	7,12	0,49	40
7,55	8,67	9,00	8,67	0,76	45
8,50	9,78	10,92	9,78	1,21	50

Fonte: A autora (2021)

Tabela 19 - Tempo médio obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos à triplicata a 46 °C, utilizando como catalisador a amostra FeCo-BDC,

Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo médio (min)	Desvio padrão	Volume de H ₂ (mL)
0	0	0	0	0	0
0,23	0,27	0,45	0,27	0,12	5
0,50	0,58	0,75	0,58	0,13	10
0,78	0,90	1,18	0,90	0,20	15
1,18	1,25	1,05	1,18	0,10	20
1,53	1,65	1,97	1,65	0,23	25
1,92	2,03	2,42	2,03	0,27	30
2,30	2,48	2,78	2,48	0,24	35
2,65	3,37	3,32	3,32	0,40	40
3,10	4,10	3,82	3,82	0,51	45
3,48	5,02	4,45	4,45	0,78	50
4,07	5,08	5,22	5,08	0,63	55
4,42	6,24	6,04	6,04	0,99	60

Fonte: A autora (2021)