



UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE ALAGOAS



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

RANDALL FERNANDO YEPEZ AYALA

**Desenvolvimento de catalisador de Co-Ce/HDL para produção de hidrogênio  
a partir da hidrólise do borohidreto de sódio**

Maceió – AL

2022

RANDALL FERNANDO YEPEZ AYALA

**Desenvolvimento de catalisador de Co-Ce/HDL para produção de hidrogênio  
a partir da hidrólise do borohidreto de sódio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Co-Orientador: Prof. Dr. Vinícius Del Colle

Maceió – AL

2022

**Catálogo na fonte Universidade  
Federal de Alagoas Biblioteca Central  
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

A973d Ayala, Randall Fernando Yepez.

Desenvolvimento de catalisador de Co-Ce/HDL para produção de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio / Randall Fernando Yepez Ayala. – 2022

61 f. : il. color.

Orientadora: Carmen Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: Vinícius Del Colle.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 57-61.

1. Hidróxido duplo lamelar. 2. Catalisadores. 3. Hidrólise. 4. Geração de H<sub>2</sub>. I. Título.

CDU: 542.973: 66.094.941



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação do mestrando **Randall Fernando Yopez Ayala** intitulada: **“Desenvolvimento de catalisador de Co-Ce/HDL para produção de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio”**, apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 28 de fevereiro de 2022, às 14h, por meio de videoconferência pelo *Google Meet*.

Maceió, 28 de fevereiro de 2022.

Comissão Examinadora:

DRA. SUELY SOUZA LEAL DE CASTRO, UERN  
Examinadora Externa à Instituição

Documento assinado digitalmente

Jose Leandro da Silva Duarte  
Data: 02/03/2022 12:37:45-0300  
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Dr. JOSÉ LEANDRO DA SILVA DUARTE, UFAL  
Examinador Externo ao Programa

Documento assinado digitalmente

Julio Cosme Santos da Silva  
Data: 02/03/2022 20:23:20-0300  
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Dr. JULIO COSME SANTOS DA SILVA, UFAL  
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente

VINICIUS DEL COLLE  
Data: 06/03/2022 11:01:00-0300  
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Dr. VINICIUS DEL COLLE, UFAL  
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente

Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta  
Data: 04/03/2022 20:37:24-0300  
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Dra. CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA, UFAL  
Presidente

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço primeiro a Deus por ter me mantido na trilha certa durante este projeto de pesquisa com saúde e forças para chegar até o final;*

*Sou grato aos meus pais, Susana e Fernando, por sempre me incentivarem e acreditarem que eu seria capaz de superar os obstáculos que a vida me apresentou. À minha querida mãe, obrigado por suas palavras de encorajamento e força, que me deram segurança e conforto quando eu precisava delas. Obrigado pai pela sabedoria que eu tanto precisava para superar essa etapa. Sem vocês a realização desse sonho não seria possível;*

*Ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, pela formação acadêmica e pela oportunidade de continuar com meus estudos;*

*À minha orientadora, Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, pela orientação e compreensão, por ter me ajudado imensamente e pelo apoio incondicional como se fosse minha mãe e por estar sempre presente para indicar a direção correta que o trabalho deveria tomar. Minha profunda gratidão por todos os seus ensinamentos, conselhos e pela amizade, que sem dúvida me ajudaram a crescer e evoluir;*

*Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Vinícius Del Colle, pela disponibilidade e apoio em cada etapa da pesquisa e contribuição com as revisões do conteúdo;*

*Ao Dr. José Leandro da Silva Duarte, pela amizade e total disponibilidade em colaborar com os resultados e solucionar problemas e dúvidas que foram surgindo ao longo da realização desta investigação;*

*Aos colegas do laboratório, pelo ambiente amistoso no qual convivemos e solidificamos os nossos conhecimentos, o que foi fundamental para a elaboração experimental deste trabalho;*

*Às bancas de qualificação e defesa, pelas sugestões e correções dadas para o aperfeiçoamento do meu trabalho;*

*Ao amigo Juan Manuel Perez Ramos, pela amizade e apoio desde minha chegada ao Brasil;*

*Finalmente, gostaria de agradecer a Yesenia Mendoza García, grande incentivadora e namorada querida, que se desdobrou em esforços para me ajudar durante a elaboração desse trabalho. Obrigado, amor da minha vida, por aguentar tantas crises de estresse e ansiedade. Sem você do meu lado esse trabalho não seria possível. Agradeço a Deus por você existir e por fazer parte da minha vida. Amo tudo em você e do jeito que você é.*

*Muito Obrigado!*

## RESUMO

O borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) tem alto conteúdo de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e o catalisador mais viável para esse processo de desidrogenação é o Hidróxido Duplo Lamelar (HDL), por ser altamente estável em soluções alcalinas, de fácil produção e baixo custo. Portanto, nesse estudo objetivou-se avaliar a eficiência de um HDL e do HDL dopado com cobalto e cério como catalisador da reação de hidrólise do borohidreto de sódio para a geração de  $\text{H}_2$ . O HDL de Mg/Al foi sintetizado e dopado com cobalto (Co) e cério (Ce) através do método de coprecipitação com proporções de Mg/Al = 2 e Co/Ce = 3,25. A eficiência do catalisador Co-Ce/HDL foi avaliada pelo volume de  $\text{H}_2$  puro gerado em função do tempo, sendo o volume final de 100 mL, a fim de estudar os efeitos das 4 variáveis: concentração do  $\text{NaBH}_4$ , dosagem do catalisador Co-Ce/HDL, concentração do NaOH e a temperatura reacional. Os catalisadores foram caracterizados por: Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (XRD) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As caracterizações dos catalisadores mostraram as diferenças do HDL e do Co-Ce/HDL, confirmando que para compósito preparado com adição dos metais Co e Ce após a síntese do HDL, apresentou uma morfologia com camadas menores, finas, irregulares e o tamanho do cristal diminuiu, portanto a área superficial aumentou, em comparação com o HDL, o que favorece na atividade catalítica. No estudo catalítico, o menor tempo da reação catalítica obtido foi de 3,25 minutos e a mais alta taxa de geração de  $\text{H}_2$  foi de 52,54 mL/min. A ordem da reação foi 0,3; 1,2 e 0,2 para o  $\text{NaBH}_4$ , o catalisador (Co-Ce/HDL) e NaOH, respectivamente, o que significa que a reação se tornou mais eficiente na geração de  $\text{H}_2$  quando se adicionou o Co-Ce/HDL e para os demais reagentes a reação menos significativa, pois a ordem de reação é próxima a zero. A energia de ativação foi de 34,44 kJ/mol, sendo um valor baixo em comparação com dados da literatura, indicando que com o catalisador Co-Ce/HDL a reação necessita menos energia para que ocorra. O mecanismo da reação acontece na superfície do catalisador. A reutilização do catalisador apresentou boa estabilidade e atividade catalítica dentro dos 7 ciclos estudados. Portanto o  $\text{NaBH}_4$  é um bom material armazenador de  $\text{H}_2$ , porque mesmo em mínimas concentrações de  $\text{NaBH}_4$  obteve-se elevadas taxas de geração  $\text{H}_2$  e adicionalmente o catalisador Co-Ce/HDL mostrou bons resultados catalíticos na produção de  $\text{H}_2$  puro. Estes resultados indicam que o material estudado (Co-Ce/HDL) é promissor para gerar  $\text{H}_2$  para alimentar uma célula a combustível tipo PEM, com a finalidade de gerar energia de baixa escala para dispositivos eletrônicos.

**Palavras-chaves:**  $\text{H}_2$ , energia verde, hidróxido duplos lamelares, geração de energia.

## ABSTRACT

Sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) has high hydrogen ( $\text{H}_2$ ) content and the most viable catalyst for this dehydrogenation process is the Double Lamellar Hydroxide (LDH), because it is highly stable in alkaline solutions, easy to produce and low cost. Therefore, this study aimed to evaluate the efficiency of a LDH and LDH doped with cobalt and cerium as a catalyst for the hydrolysis reaction of sodium borohydride for  $\text{H}_2$  generation. The LDH from Mg/Al was synthesized and doped with cobalt (Co) and cerium (Ce) through the co-precipitation method with Mg/Al = 2 and Co/Ce = 3.25 ratios. The Co-Ce/ LDH catalyst efficiency was evaluated by the volume of pure  $\text{H}_2$  generated as a function of time, the final volume being 100 mL, in order to study the effects of 4 variables:  $\text{NaBH}_4$  concentration, Co-Ce/ LDH catalyst dosage, NaOH concentration and the reaction temperature. The catalysts were characterized by: Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The characterizations of the catalysts showed the differences of LDH and Co-Ce/LDH, confirming that for the composite prepared with addition of the metals Co and Ce after the synthesis of LDH, presented a morphology with smaller, thin, irregular layers and the crystal size decreases, therefore the surface area increased, compared to LDH, which favors in the catalytic activity. In the catalytic study, the shortest catalytic reaction time obtained was 3.25 minutes and the highest  $\text{H}_2$  generation rate was 52.54 mL/min. The order of the reaction was 0.3; 1.2 and 0.2 for  $\text{NaBH}_4$ , the catalyst (Co-Ce/LDH) and NaOH, respectively, which means that the reaction became more efficient in  $\text{H}_2$  generation when Co-Ce/LDH was added and for the other reactants the reaction less significant because the order of reaction is close to zero. The activation energy was 34.44 kJ/mol, a low value compared to literature data, indicating that with the Co-Ce/LDH catalyst the reaction requires less energy to occur. The reaction mechanism takes place on the surface of the catalyst. The reuse of the catalyst showed good stability and catalytic activity within the 7 cycles studied. Therefore  $\text{NaBH}_4$  is a good  $\text{H}_2$  storage material, because even at minimal  $\text{NaBH}_4$  concentrations high  $\text{H}_2$  generation rates were obtained and additionally the Co-Ce/LDH catalyst showed good catalytic results in the production of pure  $\text{H}_2$ . These results indicate that the studied material (Co-Ce/LDH) is promising for generating  $\text{H}_2$  to power a PEM-type fuel cell to generate low-scale power for electronic devices.

**Keys words:**  $\text{H}_2$ , green energy, lamellar double hydroxide, energy generation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Infraestrutura para obtenção, armazenamento e utilização do hidrogênio .....	17
Figura 2 – Diagrama de extração de hidrogênio da reação de hidrólise de borohidreto de sódio para alimentar uma célula PEM .....	19
Figura 3 – Metais mais usados como componentes de catalisadores em pesquisas da reação de hidrólise do borohidreto de sódio .....	22
Figura 4 – Estrutura do HDL .....	24
Figura 5 – Desenho do sistema utilizado .....	29
Figura 6 – Imagem MO de: (a) HDL, (b) Co-Ce/HDL método 1, (c) Co-Ce/HDL método 2 .....	32
Figura 7 – Imagens MEV do HDL .....	34
Figura 8 – Imagens MEV do Co-Ce/HDL método 1 .....	35
Figura 9 – Imagens MEV do Co-Ce/HDL método 2 .....	36
Figura 10 – Espectro EDS do HDL .....	37
Figura 11 – Espectro EDS do Co-Ce/HDL método 1 .....	37
Figura 12 – Espectro EDS do Co-Ce/HDL método 2 .....	38
Figura 13 – DRX das amostras de: HDL, Co-Ce/HDL (método 1), Co-Ce/HDL (método 2)..	38
Figura 14 – Espectro FTIR das amostras de: HDL, Co-Ce/HDL (método 1), Co-Ce/HDL (método 2) .....	40
Figura 15 – Volume de H <sub>2</sub> vs tempo, para o efeito NaBH <sub>4</sub> (0,94 M NaBH <sub>4</sub> e 0,1 g Co-Ce/HDL) .....	42
Figura 16 – ln (HG) vs ln (concentração do NaBH <sub>4</sub> ) (0,94 M NaOH e 0,1 g Co-Ce/HDL) .....	43
Figura 17 – Volume de H <sub>2</sub> vs tempo, para a dosagem do Co-Ce/HDL (0,198 M NaBH <sub>4</sub> e 0,94 M NaOH) .....	44
Figura 18 – ln (HG) vs ln (concentração do Co-Ce/HDL) (0,198 M NaBH <sub>4</sub> e 0,94 M NaOH) .....	45
Figura 19 – Volume de H <sub>2</sub> vs tempo, para o efeito do NaOH (0,198 M NaBH <sub>4</sub> e 0,025 g Co-Ce/HDL) .....	46
Figura 20 – ln (HG) vs ln (concentração do NaOH) (0,198 M NaBH <sub>4</sub> e 0,025 g Co-Ce/HDL) .....	47
Figura 21 – Volume de H <sub>2</sub> vs tempo, para o efeito da temperatura (0,198 M NaBH <sub>4</sub> , 0,94 M NaOH e 0,025 g Co-Ce/HDL) .....	49



Figura 22 – Taxa de geração de H <sub>2</sub> vs temperatura (0,198 M NaBH <sub>4</sub> , 0,94 M NaOH 0,025 g e Co-Ce/HDL) .....	49
Figura 23 – ln k vs 1/T, para a faixa de 298 a 318 K .....	51
Figura 24 – Volume de H <sub>2</sub> vs tempo, para a reutilização do catalisador (0,198 M NaBH <sub>4</sub> , 0,94 M NaOH e 0,1 g Co-Ce/HDL) .....	54
Figura 25 – Taxa de geração H <sub>2</sub> vs ciclos catalíticos (0,198 M NaBH <sub>4</sub> , 0,94 M NaOH e 0,1 g Co-Ce/HDL) .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder calorífico de diferentes combustíveis .....	16
Tabela 2 – Hidretos intermetálicos mais usados .....	18
Tabela 3 – Hidretos metálicos com alto % H <sub>2</sub> .....	18
Tabela 4 – Visão geral dos catalisadores mais destacados .....	21
Tabela 5 – Alguns cátions M <sup>2+</sup> e M <sup>3+</sup> , reportados para a síntese de HDL .....	25
Tabela 6 – Constantes das velocidades de reação de ordem zero, para a faixa de 25 a 45 °C .....	50
Tabela 7 – Energia de ativação dos catalisadores mais atuais .....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS

HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
PEM	Célula a combustível de membrana de eletrólito polimérico
MH <sub>x</sub>	Hidretos binários
AB <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Hidretos intermetálicos
MEH <sub>x</sub>	Hidretos complexos
pH	Potencial hidrogeniônico
DRX	Difração de Raio X
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
HG	Taxa de geração de hidrogênio
MO	Microscopia Ótica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
2.1.	Geral .....	15
2.2.	Específicos .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
3.1.	Hidrogênio como vetor energético .....	16
3.2.	Hidretos metálicos .....	17
3.2.1.	NaBH <sub>4</sub> .....	19
3.2.2.	Hidrólise do NaBH <sub>4</sub> catalisada .....	20
3.3.	Importância dos Catalisadores .....	21
3.3.1.	Catalisadores à base de Co .....	22
3.3.2.	HDL como suporte catalítico .....	23
3.3.2.1.	Estrutura e composição do HDL .....	24
3.3.3.	Ce como dopante catalítico .....	25
3.3.4.	Compósitos Co-Ce/ HDL .....	26
3.4.	Mecanismo de reação .....	26
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
4.1.	Síntese do HDL (Mg-Al) .....	28
4.2.	Síntese do composto Co-Ce/ HDL .....	28
4.3.	Produção de H <sub>2</sub> .....	29
4.4.	Caracterização das sínteses .....	30
4.4.1.	Microscopia Ótica (MO) .....	30
4.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) .....	30
4.4.3.	Difração de Raio X (DRX) .....	30
4.4.4.	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	30
4.5.	Reutilização do catalisador (Co-Ce/HDL).....	31
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	32
5.1.	Caracterizações dos catalisadores .....	32
5.1.1.	Microscopia Ótica (MO) .....	32
5.1.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	33
5.1.3.	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) .....	36

5.1.4.	Difração de Raio X (DRX) .....	38
5.1.5.	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	39
5.2.	Testes preliminares do catalisador (Co-Ce/HDL).....	41
5.3.	Efeito do NaBH <sub>4</sub> .....	41
5.4.	Efeito do catalisador (Co-Ce/ HDL) .....	44
5.5.	Efeito do NaOH .....	46
5.6.	Efeito da Temperatura .....	48
5.6.1.	Energia de ativação .....	50
5.7.	Reutilização do catalisador Co-Ce/HDL .....	53
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>56</b>
<b>7.</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>57</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o combustível mais promissor é o  $H_2$ , por ser um vetor energético e não uma fonte de energia, podendo ser obtido a partir de combustíveis fósseis, fontes solares, biológicas ou elétricas, no entanto, estas gastam mais energia a criá-lo do que ao queimá-lo. Por conseguinte, um dos principais problemas que persistem na adoção do  $H_2$  molecular como vetor de energia é seu armazenamento. Como o  $H_2$  é gasoso é necessário comprimi-lo para seu posterior uso; assim, pode ser absorvido e/ou adsorvido por determinados materiais sólidos, sendo o gás libertado posteriormente pelo aquecimento ou diminuição da pressão. Dentre os materiais mais utilizados no armazenamento do  $H_2$  se encontra os hidretos metálicos como é o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) (KOVACĚ, PARANOS e MARCIUŠ, 2021).

O borohidreto de sódio é um sólido estável à temperatura ambiente e se destaca como proeminente entre os hidretos químicos devido à sua alta capacidade de armazenamento de  $H_2$  (10,8% em peso) e nos usos operacionais que são seguros para o meio ambiente. A reação da hidrólise do borohidreto de sódio é de natureza exotérmica e o  $H_2$  produzido é altamente puro, sendo o subproduto gerado o metaborato de sódio hidratado (KAUR, GANGACHARYULU e BAJPAI, 2018).

Desta forma, para facilitar a velocidade de formação de  $H_2$  a reação deve acontecer em meio alcalino em presença de um catalisador. Neste estudo propõem-se a utilização do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) como catalisador, pois o mesmo é estável em condições altamente básicas, além de ser de fácil produção, econômico e reutilizável. Os HDLs são materiais formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados entre as camadas (MOSTAJERAN et al., 2017).

Essas camadas são fáceis e econômicas de preparar, além disso são estáveis em água. Sua natureza lamelar, ampla gama de possíveis composições químicas, capacidade de troca aniônica ajustável e propriedades químicas altamente versáteis, têm feito que os HDLs sejam excelentes precursores para a preparação de materiais altamente dispersos com altas cargas de metal. O HDL mais estudado é a hidrotalcita ( $MgAl-CO_3^{-2}$ ) e seus similares, o qual pode ser sintetizado por diferentes métodos sendo o mais comum o de co-precipitação de  $Mg^{2+}$  e soluções diluídas de  $Al^{3+}$ , através da mistura de soluções contendo íons carbonato e hidróxido (FORANO et al., 2013; TAMBOLI et al., 2015).

Neste caso o HDL atua como um estabilizador para que a reação de  $H_2$  seja controlada, além disso, o HDL serve de suporte para vários metais, que podem ser introduzidos durante ou após à síntese sendo considerados como dopantes. Os dopantes como os íons de cobalto e cério

propiciam um aumento na eficiência da reação, melhorando o desempenho na atividade catalítica, pois alteram a área superficial, além disso o cobalto interage fortemente com os íons borohidretos (MOSTAJERAN et al., 2017; TAMBOLI et al., 2015). A reação catalisada da hidrólise do borohidreto de sódio produz maior fluxo de hidrogênio puro que serve para alimentar células a combustíveis, destacando-se a célula a combustível de membrana de eletrólito polimérico (PEM) pois demanda menor quantidade de hidrogênio para seu funcionamento. A energia gerada e usada principalmente em dispositivos eletrônicos de baixa potência, sendo uma alternativa energética atrativa para a geração de dispositivos (NUNES et al., 2016).

Diante do exposto, o objetivo do presente estudo é determinar os efeitos catalíticos dos compósitos de HDL dopado com cobalto e cério - Co-Ce/HDL sobre a reação de geração do H<sub>2</sub> através da hidrólise do borohidreto de sódio, assim como avaliar as variáveis operacionais para o seu melhor rendimento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1. Geral

Sintetizar e determinar a eficiência catalítica do HDL e do compósito Co-Ce/HDL sobre a reação de hidrólise do borohidreto de sódio para a geração do H<sub>2</sub>.

### 2.2. Específicos

- Sintetizar e caracterizar o HDL isolado e o compósito Co-Ce/HDL;
- Determinar a eficiência da reação da hidrólise do borohidreto de sódio com os catalisadores;
- Determinar os parâmetros cinéticos da velocidade de formação de H<sub>2</sub> e a energia de ativação a partir da reação da hidrólise do borohidreto de sódio;
- Investigar a possibilidade de reutilização dos catalisadores.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Hidrogênio como vetor energético

Atualmente existe a possibilidade de esgotamento dos combustíveis fósseis e a demanda e o preço da energia aumentam cada vez mais conforme aumenta a população. Além disso, os combustíveis convencionais são altamente poluentes, sendo um problema ambiental a nível mundial, portanto é necessário o desenvolvimento de energias limpas e eficientes (BALBAY e SAKA, 2018).

O hidrogênio é o elemento químico mais leve e abundante do mundo, o qual se encontra ligado a outros compostos químicos, além de ser considerado como vetor energético ideal para a substituição dos combustíveis fósseis, devido a seu alto poder calorífico de 119,93 kJ/kg, assim é o combustível que libera mais energia em comparação com outros combustíveis (Tabela 1), e não produz contaminação ambiental, por tanto se tem muito interesse no desenvolvimento e produção de H<sub>2</sub>. (TAMBOLI et al., 2015).

**Tabela 1 – Poder calorífico de diferentes combustíveis**

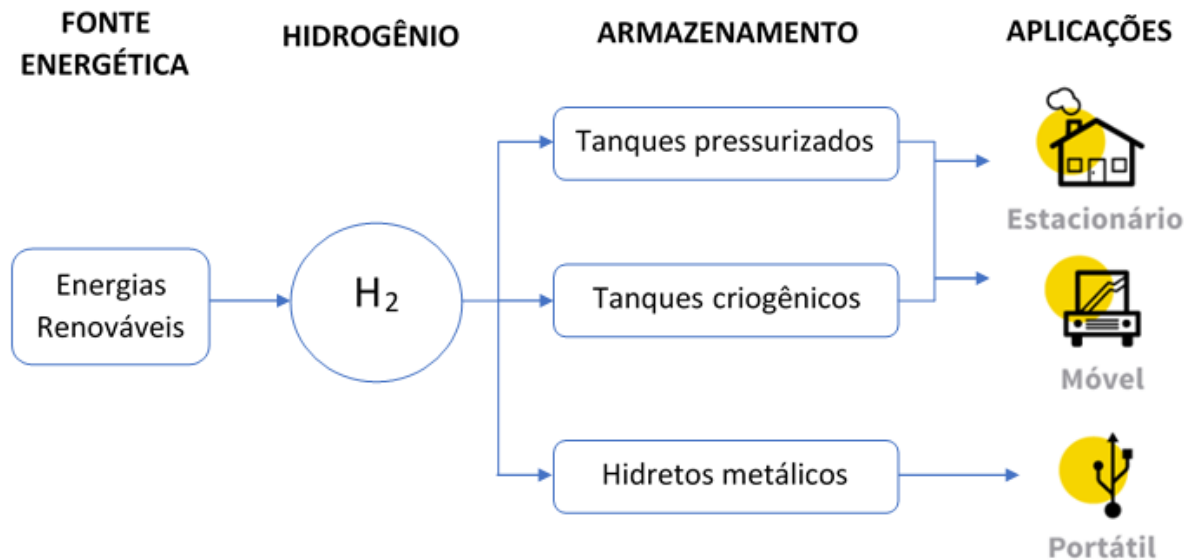
Combustível	Poder Calorífico Superior (kJ/kg) (a 25 °C e 1 atm)	Poder Calorífico Inferior (kJ/kg) (a 25 °C e 1 atm)
Hidrogênio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

Fonte: Guilherme e Castro, 2012.

O H<sub>2</sub> é o combustível do futuro e pode ser gerado a partir de fontes limpas e verdes. O maior problema deste combustível é o armazenamento. Os métodos mais usados para armazenar H<sub>2</sub> nos estados gasoso, líquido ou sólido, são os seguintes: como gás comprimido em tanques pressurizados, como líquido em tanques criogênicos, ou como sólidos em hidretos metálicos ou materiais nanoestruturados (Figura 1) (RUSMAN e DAHARI, 2016). Apesar de muitas vantagens, o armazenamento de H<sub>2</sub> é o principal problema, devido à alta inflamabilidade

do  $H_2$ , devendo-se tomar medidas de segurança adequadas durante a produção, armazenamento e uso do  $H_2$ . Além disso, apresenta baixíssima densidade no estado gasoso à temperatura ambiente, sendo necessário comprimi-lo para que se torne compacto o suficiente para ser utilizado em aplicações móveis (DUTTA, 2014).

**Figura 1 - Infraestrutura para obtenção, armazenamento e utilização do hidrogênio.**



Fonte: Autor, 2021.

Para que o  $H_2$  seja o combustível do futuro, o problema do armazenamento do  $H_2$ , que é atualmente o maior obstáculo à substituição de combustíveis fósseis, deve ser resolvido. Assim, novas pesquisas nesta área são necessárias para viabilizar uma economia do hidrogênio baseada em energias renováveis e para gerar energia em baixa escala. Neste contexto entre os materiais mais utilizados no armazenamento do  $H_2$  se encontram os hidretos metálicos (DAWOOD, ANDA e SHAFIULLAH, 2020).

### 3.2. Hidretos metálicos

São compostos químicos binários formados por  $H_2$  e um elemento metálico. O metal atua com sua menor valência e, portanto, formam um único hidreto, sendo sólidos cristalinos à temperatura ambiente (LUO et al., 2020).

Nem todos os hidretos metálicos têm a capacidade de armazenar  $H_2$ , mas o interessante é que há hidretos metálicos, como por exemplo os complexos hidretos, que se caracterizam por ser utilizados em aplicações de armazenamento de  $H_2$ , pois tem quantidades altas de  $H_2$  em um

volume pequeno. Portanto, o  $H_2$  é liberado na forma de gás por difusão, sendo o processo por aquecimento à temperatura constante (ADELHELM e DE JONGH, 2011). Além disso, o  $H_2$  gerado é de alta pureza a partir da reação de hidrólise o que facilita para o transporte, armazenamento e bombeamento à condições padrões (MAZLOMI e GOMES, 2012).

Para que seja um bom armazenador de  $H_2$ , o material deve ter as seguintes características: altas atividades gravimétricas e volumétricas de armazenamento de  $H_2$ , boa absorção e dessorção, estabilidade termodinâmica, além de apresentar vantagens de segurança em seu uso e para o meio ambiente (RUSMAN e DAHARI, 2016).

Os hidretos metálicos podem ser classificados em três grupos: hidretos binários  $MH_x$ , hidretos intermetálicos  $AB_xH_y$  e hidretos complexos  $MEH_x$ , sendo os hidretos intermetálicos (Tabela 2) de baixa capacidade de armazenamento de  $H_2$  e muito custoso para adquiri-lo. Geralmente os hidretos binários mais comuns são os hidretos com ligações iônicas ou covalentes como  $LiH$ ,  $MgH_2$  e  $AlH_3$ , portanto precisam de temperaturas muito altas para que ocorra o processo de desidrogenação (LUO et al., 2019). A melhor opção os complexos hidretos metálicos (Tabela 3) como os: borohidretos ( $MBH_4$ ) e alanatos ( $MAIH_4$ ), que têm altas capacidades teóricas de armazenamento de  $H_2$ , boas propriedades termodinâmicas e de absorção / dessorção de  $H_2$  (SCHNEEMANN et al., 2018).

**Tabela 2 – Hidretos intermetálicos mais usados**

Composto intermetálico	Hidreto intermetálico	$H_2$ (% Peso)	Temperatura da reação (K)
$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	1,37	295
$FeTi$	$FeTiH_2$	1,89	185
$Mg_2Ni$	$Mg_2NiH_4$	3,59	255
$ZrMn_2$	$ZrMn_2H_2$	1,77	440

Fonte: Rusman e Dahari, 2016.

**Tabela 3 – Hidretos metálicos com alto %  $H_2$**

Hidretos Metálicos	$H_2$ (% Peso)	Temperatura da reação ( $^{\circ}C$ )
$MgH_2$	7,6	150-250
$LiH+LiNH_2$	10,4	500
$LiAlH_4$	10,5	150-220
$NaAlH_4$	7,4	60
$NaBH_4$	10,8	23
$LiBH_4$	18,3	600

Fonte: Adaptado de Prabhukhot Prachi, Wagh Mahesh E Gangal Aneesh, 2016.

Portanto os hidretos metálicos complexos oferecem geração de H<sub>2</sub> altamente puro, sendo o NaBH<sub>4</sub> que opera em condições de temperatura e pressões padrão, além disso apresentam segurança em seu uso e para o meio ambiente (YUAN et al., 2012).

Novas pesquisas mostraram que se pode melhorar as variáveis de absorção / dessorção do hidrogênio com a adição de catalisadores aos hidretos metálicos que aumentam a velocidade de H<sub>2</sub> gerado pela reação de hidrólise (RUSMAN e DAHARI, 2016).

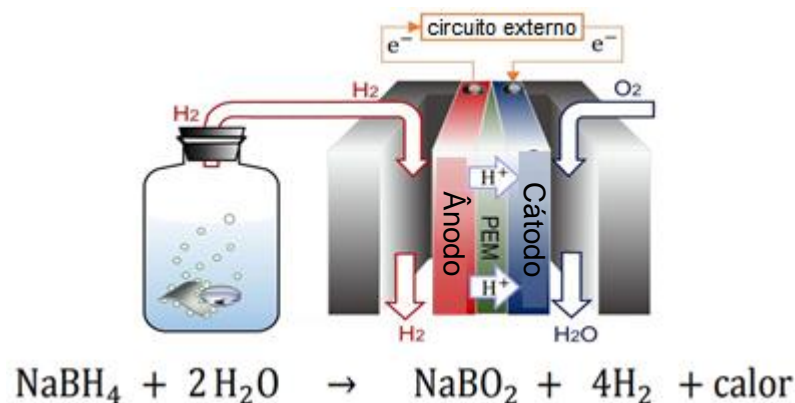
### 3.2.1. NaBH<sub>4</sub>

O NaBH<sub>4</sub> é um hidreto metálico complexo, sendo o mais estudado por sua estabilidade ao ar, segurança em sua utilização e alta capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub> (ARZAC e FERNÁNDEZ, 2015), além de apresentar características de não inflamabilidade, não toxidez por sua natureza e facilidade na geração de H<sub>2</sub> (YUAN et al., 2012). Assim, oferecem vantagens, como, armazenamento econômico em comparação a outros métodos clássicos; desidrogenação a condições ambientais e o processo de hidrólise e reciclagem dos boratos são simples (ABDELHAMID, 2020).

Portanto, o NaBH<sub>4</sub> é um bom material para o transporte de H<sub>2</sub> no estado sólido e pode gerar H<sub>2</sub> altamente puro a partir da hidrólise para aplicações portáteis, devido à sua alta capacidade gravimétrica de H<sub>2</sub> e sua estabilidade forte em soluções alcalinas, sendo os produtos da reação de hidrólise seguros para o meio ambiente (KE et al., 2015).

A reação de hidrólise gera H<sub>2</sub> em que a metade do H<sub>2</sub> é fornecido pela água, sendo o H<sub>2</sub> altamente puro ideal para ser usado como combustível em células a combustível (Fig. 2), destacando-se a célula PEM para aplicações portáteis (ÍZGİ et al., 2019).

**Figura 2 - Diagrama de extração de hidrogênio da reação de hidrólise de NaBH<sub>4</sub> para alimentar uma célula PEM.**



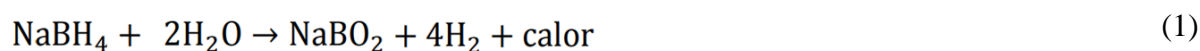
Fonte: Adaptado de Xu et al., 2020.

As células a combustível são dispositivos para converter energia química em energia elétrica, na figura 2, o combustível utilizado é  $H_2$  da reação de hidrólise do borohidreto de sódio, que é alimentado ao ânodo, onde ocorre a reação de oxidação, a molécula  $H_2$  é dividida em íons de hidrogênio e elétrons. Os prótons atravessam o eletrólito e chegam até ao cátodo, e os elétrons fluem através de um circuito externo, onde eles fornecerão eletricidade a um dispositivo elétrico (XU et al., 2020).

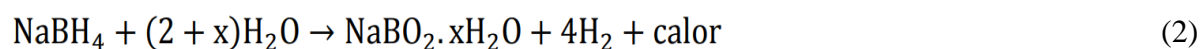
### 3.2.2. Hidrólise do $NaBH_4$ catalisada

Dentre dos materiais mais testados para a hidrólise se encontra o  $NaBH_4$  que foi descoberto em 1940 por Schlesinger e Brown, sendo o primeiro trabalho publicado em 1953. O  $NaBH_4$  é o único hidreto metálico complexo que opera em condições padrão e tem uma ampla gama em aplicações (LEY et al., 2015).

A reação de hidrólise é um processo espontâneo e exotérmico de 210 kJ/mol, sendo ideal quando o  $NaBH_4$  é totalmente hidrolisado, sendo representada pela reação 1:



Então são necessários dois mols de água para reagir com um mol do borohidreto de sódio para liberar quatro moles de hidrogênio, mas na prática isso não acontece porque é necessário um excesso de água, pelo que se considera a variável  $x$ , que representa o fator de hidratação, assim se tem a reação 2:



Portanto, se formam os metaboratos de sódio hidratados como o  $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ , quando  $x = 2$ ; assim  $\%H_2 = 7,3\%$  em peso, e forma  $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ , quando  $x = 4$ ; assim  $\%H_2 = 5,5\%$  em peso. Só quando  $x = 0$ ; se tem  $\%H_2 = 10,8\%$  em peso (NUNES et al., 2016).

Segundo a reação estequiométrica, 1 g de  $NaBH_4$  hidrolisado em sua totalidade, gera 2,37 L de  $H_2$  em temperatura e pressão ambiente (MUIR e YAO, 2011).

A reação pode-se dar em presença de ácidos orgânicos e inorgânicos, que atuam como catalisadores, mas a reação se torna incontrolável e muito rápida, afetando a estabilidade da reação, então dificulta-se a medição de  $H_2$  (İZGİ et al., 2019). Portanto, geralmente se adiciona

NaOH para desacelerar a auto-hidrólise e para que a reação seja estável e controlável (ABDELHAMID, 2020).

Conforme começa a gerar-se o subproduto  $\text{NaBO}_2$  a produção de  $\text{H}_2$  diminui, devido o  $\text{NaBO}_2$  formar um precipitado, causando um aumento na viscosidade da solução, além de aumentar o pH, pois o  $\text{NaBO}_2$  é altamente alcalino (TAMBOLI et al., 2015). Portanto, o aumento do pH é um fator chave que influi na reatividade da água e na redução da solubilidade do  $\text{NaBH}_4$ , sendo a reação muito lenta sem um catalisador (WANG et al., 2017).

A temperaturas baixas, a reação de hidrólise apresenta desvantagens como produção baixa e conversão lenta de  $\text{H}_2$ , sendo a cinética da reação lenta (BALBAY e SAKA, 2018). Portanto é necessário a adição de catalisadores, que desempenham um papel fundamental na geração de  $\text{H}_2$  por que reduzem a energia de ativação e melhora a velocidade da geração de  $\text{H}_2$  (LEE et al., 2019).

### 3.3. Importância dos Catalisadores

As primeiras pesquisas sobre a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  ocorreu em 1953, mostrando bons resultados ao usar o  $\text{CoCl}_2$  como catalisador, gerando boretos de cobalto a condições padrão (MOSTAJERAN et al., 2017).

Desde então, existem muitos trabalhos que relatam a utilização de catalisadores de metais nobres como Pt e Pd, nanopartículas de rutênio confinado em zeólita, Pt/Ru suportado em óxido de metal e nanopartículas bimetálicas de Au/Ni, que apresentam boas atividades catalíticas e alta estabilidade cíclica, mas devido ao alto custo e escassa disponibilidade dos metais, as pesquisas se enfocam em catalisadores mais econômicos e eficientes. Assim, nos últimos anos se tem mais atenção nos metais não nobres, sendo catalisadores mais promissores e de menor preço (Tabela 4) (Figura 3), destacando-se os catalisadores à base de cobalto, porque apresentam alta atividade catalítica e reciclabilidade (KE et al., 2015).

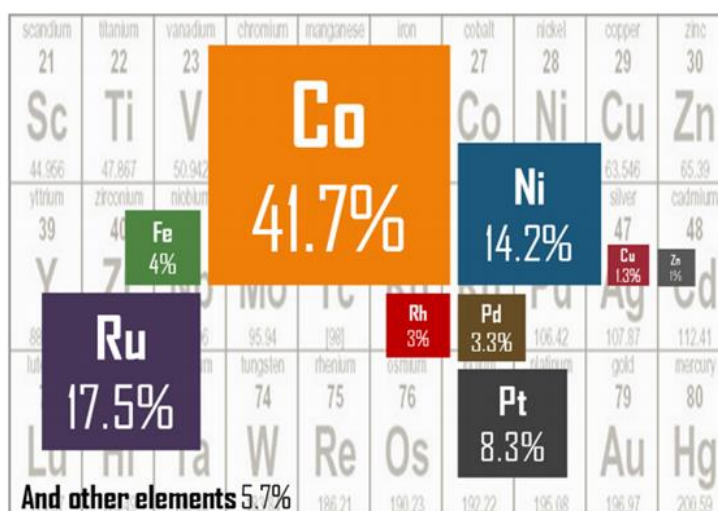
**Tabela 4 – Visão geral dos catalisadores mais destacados**

Catalisador	Catalisador / suporte (g, % peso)	Taxa de $\text{H}_2$ ( $\text{L H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g Cat}^{-1}$ )	$\text{NaBH}_4$ (% peso)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	% $\text{H}_2$ em peso
$\text{CoCl}_2$	0,50 g	11,4	1	20	6,8
CoB	0,05 g	1,1	20	20	4,2

Co-W-B-Ni	10,00 g	15	20	30	4,2
Co-Mo-B	0,02 g	113,1	31,25	25	6,43
Pt-LiCoO <sub>2</sub>	0,26 g, 1,5 %	3,1	20	22	4,2
Ru	0,50 g, 2 %	2,1	25	23	5,2
Ni-Ru	0,02 g	0,05	46	22	5,88

Fonte: Adaptado de Xie, Wang e Li, 2015.

**Figura 3 – Metais mais usados como componentes de catalisadores para a reação de hidrólise do borohidreto de sódio.**



Fonte: Demirci 2015.

### 3.3.1. Catalisadores à base de Co

Na atualidade precisa-se de catalisadores de baixo custo e altamente ativos, considerando uma boa opção os catalisadores a base de Co, sendo o mais relatado o Co-B derivado da redução do sal de cobalto, mas apresenta problemas de aglomeração de partículas e baixa área superficial, necessitando de suportes para que contribuam à regeneração de sítios ativos e aceleração catalítica (Ding et al., 2021)

Novos catalisadores mais eficientes, altamente catalíticos e que atendam os requisitos da reação tem sido estudados, destacando-se os sais de cobalto (II) como: CoCl<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sendo o CoCl<sub>2</sub> o mais reativo, aproximadamente 4 vezes mais em comparação das outras, sendo na seguinte ordem de reatividade:



O cátion  $\text{Co}^{+2}$  é atraído fortemente por sua natureza eletrofílica para os íons  $\text{BH}_4^-$ , além disso os íons  $\text{Cl}^-$  apresentam um alto coeficiente de difusão em comparação com outros sais, o que aumenta a velocidade de reação. Para aumentar a atividade catalítica e fornecer uma grande área superficial, os catalisadores são suportados com diferentes materiais como exemplo, o  $\text{Co}^{+2}$  ou  $\text{CoCl}_2$  suportados com óxido de alumina, zeólita, nanotubos de carbono etc. (KAUR, GANGACHARYULU e BAJPAI, 2018).

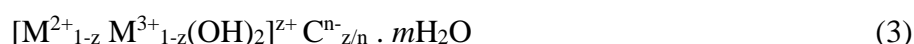
Outro material bastante promissor é o HDL, por suas excelentes propriedades estruturais e químicas que permitem um bom desempenho catalítico do material final (TAMBOLI et al., 2015).

### 3.3.2. HDL como suporte catalítico

Os catalisadores de cobalto relatados anteriormente, em especial o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que apresenta excelentes propriedades catalíticas, mas quando acontece a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  se forma o subproduto conhecido como  $\text{NaBO}_2$ . À medida que se gera o  $\text{NaBO}_2$  a reação tende a ser mais alcalina, afetando a velocidade da reação, portanto se tem o risco de desativação do catalisador e que a reação não aconteça em sua totalidade. Uma possibilidade de minimizar esse efeito é o desenvolvimento de suportes catalíticos para o  $\text{Co}^{2+}$ , sendo as seguintes características desejáveis do suporte: alta durabilidade em soluções alcalinas, alta atividade catalítica, econômicos e de fácil produção. Assim surge o HDL como uma boa opção de suporte, pois eles mantêm propriedades originais mesmo na presença de  $\text{NaBO}_2$  ((KAUR, GANGACHARYULU e BAJPAI, 2018; TAMBOLI et al., 2015).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como hidrotalcita, são um grupo de materiais de natureza básica, que pode ser sintetizado através do empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions metálicos divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados intercalando entre eles (TAMBOLI et al., 2015).

Os HDLs têm como fórmula geral:

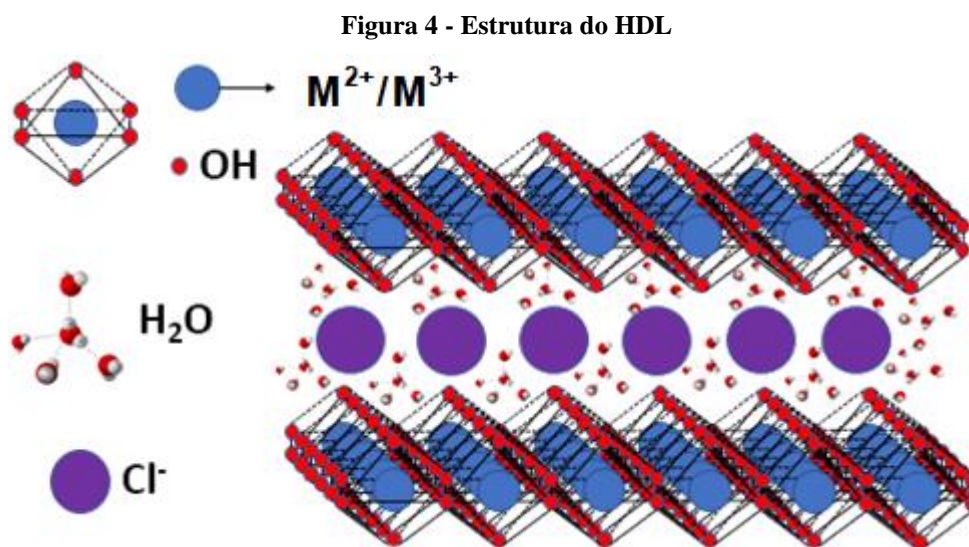


Onde,  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  representam os cátions metálicos divalente e trivalente, respectivamente, da lamela,  $\text{C}^{n-}$  representa um ânion na região lamelar conjunto com  $m$  que representa o número de moles de água e  $z$  representa a razão  $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$  (FORANO et al., 2013).



### 3.3.2.1. Estrutura e composição do HDL

Os HDLs são estruturas macroporosas, baseadas em partículas agregadas bidimensionais, caracterizando-se por sua mesoporosidade interpartículas (MOSTAJERAN et al., 2017). O HDL mais estudado é a hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que resulta das camadas da brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Figura 4) são carregadas positivamente, devido a uma substituição parcial de cátions divalentes por trivalentes, e os ions  $\text{CO}_3^{2-}$  interlamelares entre as camadas mantêm a eletroneutralidade (BUKHTIYAROVA, 2019).



Fonte: Adaptado de da Silva e colaboradores, 2021

Sendo o domínio interlamelar do HDL constituído essencialmente dos ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e o teor de  $\text{H}_2\text{O}$  dando como resultado um material isoestrutural (TAMBOLI et al., 2015).

As possíveis combinações mais usadas de cátions divalentes são:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e dos cátions trivalentes são:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ . Geralmente os cátions metálicos são distribuídos aleatoriamente nas camadas de suas estruturas hexagonais, no entanto, os HDLs são representados com equações estequiométricas apenas para indicar de uma forma simplificada o que se está estudando (RICHETTA et al., 2017).

Na tabela 5, se encontram as combinações de cátions para as possíveis sínteses de HDLs (FORANO et al., 2013).

**Tabela 5 – Alguns cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ , reportados para a síntese de HDL**

$M^{2+}$	Cátions						
	$M^{3+}$						
	Al	Ga	Sc	Cr	Mn	Fe	Co
Mg	X	X	X	X	X	X	X
Ca	X	X	X			X	X
Mn	X						
Fe	X					X	
Co	X	X		X		X	X
Ni	X	X		X	X	X	X
Cu	X			X		X	
Zn	X	X		X		X	X

Fonte: Adaptado de Forano e colaboradores, 2013

Atualmente, esses materiais têm muitas aplicações devido à sua estrutura e composição química, sendo usados como: catalisadores, suportes de catalisadores de óxidos metálicos mistos, adsorventes, trocadores de ânions, retardadores de chama etc. (BUKHTIYAROVA, 2019),

Os HDLs ainda apresentam excelentes propriedades como, ampla gama de composições químicas e capacidade ajustável de troca aniônica, se convertem em excelentes suportes catalíticos para a preparação de materiais com altas cargas de metal. Para melhorar a atividade catalítica do HDL se pode introduzir vários dopantes, destacando-se o Ce por suas propriedades redox (MOSTAJERAN et al., 2017).

### 3.3.3. Ce como dopante catalítico

O Ce tem a capacidade de modificar a estrutura do catalisador, desde que começa o processo de co-precipitação; nesse ponto a velocidade de formação do cristal aumenta, mas devido à dispersão das pequenas camadas lamelares surge a aglomeração e o crescimento do cristal resultante diminui, portanto, aumenta a área superficial, sendo altamente catalítico e melhorando o desempenho do catalisador. Para a produção de  $H_2$  foi relatado o uso de 2% de Ce para um catalisador de HDL de Ni-Zn-Al o qual gerou 151 mL de  $H_2$  em 1 h (TAMBOLI et al., 2015).

Em outro experimento, Kim e colaboradores relataram uma taxa de  $H_2$  gerada aproximadamente  $2,6 L(H_2) \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  usando 6% de cério para um catalisador de HDL de Ni-Al-Zn, apresentando atividades superiores em comparação com o catalisador não dopado (MOSTAJERAN et al., 2017).

### 3.3.4. Compósitos Co-Ce/ HDL

Os metais de terras raras podem ser adicionados na liga para aumentar o desempenho do catalisador, a dispersão das nanopartículas e fornecer alta resistência mecânica aos catalisadores a base de HDL (ZOU et al., 2018).

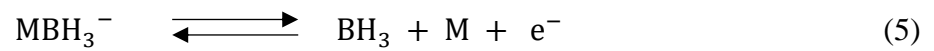
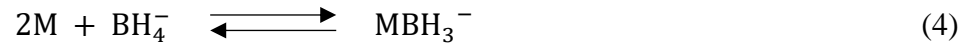
Não há relatos do uso de compósitos Co-Ce/HDL, como catalisadores para a reação de hidrólise do  $NaBH_4$ . Na literatura tem-se um compósito parecido o qual é Co-Ce-B/Chi, onde o suporte Chi é a quitosana. Comparado com partículas de Co-Ce-B não suportadas, o nanocompósito Co-Ce-B/Chi mostrou atividade catalítica muito superior para hidrólise de  $NaBH_4$ , com uma taxa de geração de hidrogênio notavelmente alta de  $4760 \text{ mL}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e com baixa energia de ativação de  $33,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Adicionalmente o nanocompósito apresentou boa atividade catalítica e estabilidade em soluções alcalinas (ZOU et al., 2018). Como a quitosana que foi utilizada como estabilizador apresenta características similares ao HDL, o HDL se torna um material promissor para ser utilizado como suporte para os catalisadores de cobalto e sério.

## 3.4. Mecanismo de reação

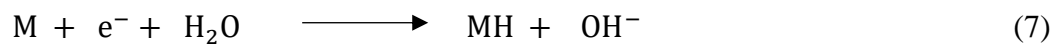
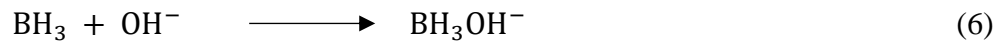
A reação de hidrólise do  $NaBH_4$  na presença de um catalisador ocorre através do seguinte mecanismo de reação (equações 4 – 9). O primeira etapa (equação 4) da reação é a adsorção reversível da superfície e a dissociação do íon  $BH_4^-$  para formar MH e  $MBH_3$ , considerando M como, a superfície ativa do catalisador. Na segunda etapa (equação 5) a carga associada a  $MBH_3$  é reversível com a superfície do catalisador M e borano ( $BH_3$ ). Esta etapa é conhecida como a etapa anódica da reação de hidrólise. Na etapa 3 (equação 6) o borano reage com o ânion  $OH^-$  para formar um intermediário comparativamente estável ( $BH_3OH^-$ ). Supõe-se que o íon intermediário produzido tenha a mesma reatividade que o íon  $BH_4^-$  e passa por etapas semelhantes às equações 4 até 6 para formar  $BH_2(OH)_2^-$ , que repete ainda as mesmas etapas para produzir  $BH(OH)_3^-$  e finalmente  $B(OH)_4^-$ . Na etapa 4 (equação 7), onde um elétron é transferido com água e a superfície do catalisador. Na última etapa (equação 8), o MH

formado nas Equações 4 e 7, reage para produzir um mol de hidrogênio  $H_2$  (MANNA et al., 2017).

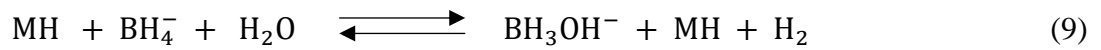
Etapa Lenta



Etapa Rápida



Reação Global



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Síntese do HDL (Mg-Al)

A síntese do HDL foi realizada através do método de co-precipitação (KOILRAJ e SASAKI, 2016; MARDANI, 2017), sendo utilizados 80 mL de uma solução contendo cloreto dos cátions  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  a uma concentração de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 10 com o auxílio de uma solução de NaOH  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi mantida sob agitação por 2 horas. O produto resultante foi centrifugado e lavado com água deionizada até a solução atingir o pH de 7. Posteriormente, o material foi seco em estufa por 16 horas a  $60^\circ\text{C}$ .

### 4.2. Síntese do compósito Co-Ce/ HDL

- **Método 1**

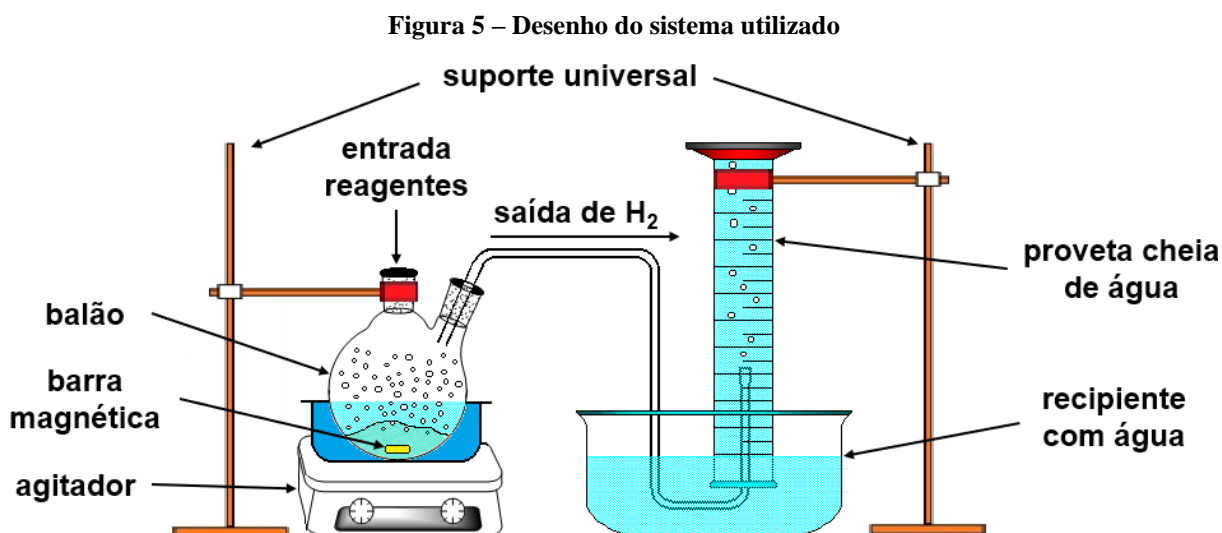
A síntese do compósito Co-Ce/HDL foi realizada pelo método de co-precipitação após à síntese do HDL (Adaptado de ZOU et al., 2018). Uma massa de 0,5 g de HDL, foi dissolvido em 50 mL de água deionizada mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida, colocou-se à solução uma massa de 4,22 g de sulfato de cobalto (II) e uma massa de 1,3 g de sulfato de cério (IV), continuando a agitação por 2 horas. A mistura resultante atingiu um pH de 5 e o produto foi centrifugado. Posteriormente, o material foi seco na estufa por 16 horas a  $60^\circ\text{C}$ .

- **Método 2**

A síntese do compósito Co-Ce/HDL foi realizada pelo método de co-precipitação durante à síntese do HDL (Adaptado de KOILRAJ e SASAKI, 2016; MARDANI, 2017; ZOU et al., 2018). A solução de síntese do HDL foi preparada inicialmente com as quantidades mencionadas acima no item síntese do HDL e com a adição de uma massa de 4,22 g de sulfato de cobalto (II) e uma massa de 1,3 g de sulfato de cério (IV). O pH da solução foi ajustado para 10 com o auxílio de uma solução de NaOH  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi mantida sob agitação por 2 horas. O produto resultante foi centrifugado e lavado com água deionizada até a solução atingir o pH de 7. Posteriormente, o material foi seco em estufa por 16 horas a  $60^\circ\text{C}$ .

### 4.3. Produção de H<sub>2</sub>

O sistema reacional foi composto por um balão com entrada dupla para a adição de reagentes/medição de temperatura e saída do H<sub>2</sub> gerado. A entrada de reagentes foi selada logo após a adição dos mesmos. A segunda entrada foi conectada com uma mangueira ligada a uma proveta cheia de água. O volume de gás formado foi calculado através do volume de água deslocado. A fim de controlar com precisão a temperatura da reação, o balão foi mantido em um banho-maria. O sistema utilizado foi semelhante ao de Kaur, Gangacharyulu e Bajpai (2016) e está apresentado na Figura 5.



Fonte: Autor, 2022.

Os estudos de geração de H<sub>2</sub> foram realizados no laboratório de eletroquímica (LEAp) do IQB-UFAL, usando o método de deslocamento de água, sistema descrito anteriormente. Uma vez montado o sistema, preparou-se uma solução de 0,198 M NaBH<sub>4</sub> e 0,94 M NaOH para um volume de 20 mL de água deionizada e em seguida colocou-se dentro do balão a barra magnética junto com 0,1 g de Co-Ce/HDL, sendo estes valores semelhantes ao de KE e colaboradores (2015). Em seguida adicionou-se a solução dentro do balão, fechou-se cuidadosamente o reator com uma tampa e a mistura foi mantida sob agitação a velocidade constante de 1250 rpm. Assim que a reação iniciou, iniciou-se a medição do volume de H<sub>2</sub> em função do tempo até obtenção de 100 ml de H<sub>2</sub> (Adaptado de ZOU et al., 2018).

#### **4.4. Caracterizações das sínteses**

Os materiais sintetizados foram caracterizados por análises microscópicas e espectrofotométricas para melhor compreensão do processo reacional.

##### **4.4.1. Microscopia Ótica (MO)**

A Microscopia ótica foi realizada usando um microscópio Digilab, modelo DI-136B e com uma ampliação de 40 vezes.

##### **4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)**

As análises de MEV e EDS foram feitas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic/UFG) utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. As amostras, foram submetidas a um processo prévio de metalização via banho de ouro durante 6 minutos a uma corrente de 10 mA. Para tanto foi utilizado um metalizador Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701. E então, analisou-se o material via detecção de elétrons secundários com aumento de 200 a 1500 vezes e voltagem de 10 kV.

##### **4.4.3. Difração de Raio X (DRX)**

Para a difração de raio X foi utilizado um difratômetro DRX 7000 Shimadzu no Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat. As amostras foram adicionadas na forma de pó e analisadas na faixa de 3 a 90° com intervalo de 0,02° (2 $\theta$ ) utilizando radiação de cobre (Cu) com fonte de raios-x, onde este corresponde ao comprimento de onda de 0,15406 Å, utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

##### **4.4.4. Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A caracterização foi conduzida no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em um espectrofotômetro FTIR IR PRESTIGE 21 Shimadzu na faixa

espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  operando no modo transmitância com 50 varreduras pela metodologia de amostragem Attenuated Total Reflectance (ATR), que dispensa preparação prévia específica.

#### **4.5. Reutilização do catalisador (Co-Ce/HDL)**

Primeiro, o processo de produção de hidrogênio acima mencionado foi realizado e quando a reação terminou de gerar hidrogênio, uma nova carga dos reagentes  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{NaOH}$  foi adicionada, após a qual a geração de hidrogênio foi reiniciada, e os dados de tempo e volume de hidrogênio gerado foram tomados novamente. O processo acima é repetido até que a reação pare.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

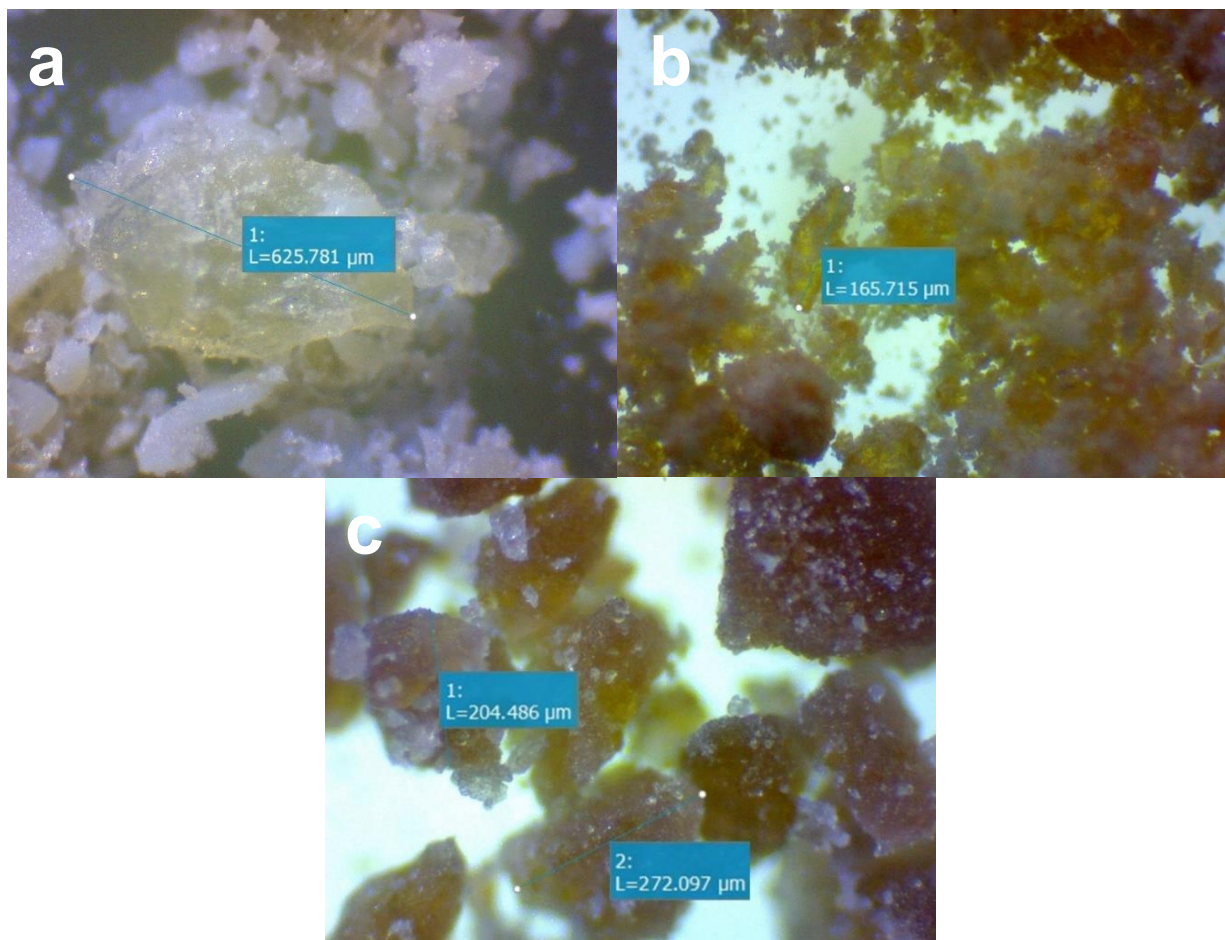
### 5.1. Caracterizações dos catalisadores

Para caracterização dos compostos utilizou-se as seguintes técnicas: Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raio X (DRX) e Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

#### 5.1.1. Microscopia ótica (MO)

- HDL

Figura 6 – Imagem MO de: (a) HDL, (b) Co-Ce/HDL método 1, (c) Co-Ce/HDL método 2.



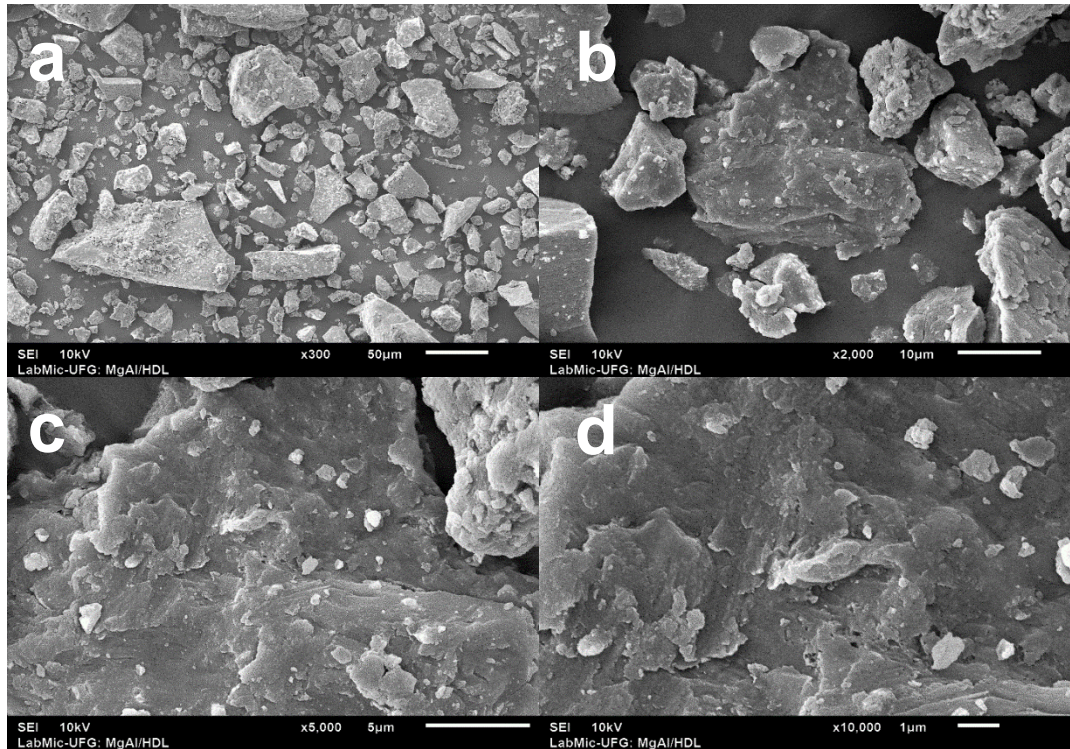
Na imagem obtida pelo microscópio ótico para a amostra do HDL (Figura 6a), pode-se observar a estrutura cristalina grande de 625,781  $\mu\text{m}$  aproximadamente, característica do HDL de cor transparente e com aglomeração de pequenas partículas ao redor da estrutura.

De acordo com a Figura 6b, a preparação do compósito Co-Ce/HDL pelo método 1, quando se adicionou o Co-Ce após a síntese do HDL, promoveu uma mudança na estrutura do cristal final, que mudou de cor e de tamanho; os cristais ficaram menores, sendo as partículas aproximadamente de: 165,715  $\mu\text{m}$ . Portanto, a estrutura final ficou mais irregular e a área superficial aumentou. A mudança de cor dos cristais sugere a inserção dos íons dopantes na estrutura do HDL e a diminuição do tamanho das partículas indica que a taxa inicial de crescimento do compósito aconteceu em um menor tempo, ou seja, a formação do cristal acelera, mas devido à dispersão de pequenas camadas de HDL começa a aglomeração durante o processo de nucleação e o crescimento do cristal para de ocorrer, resultado em partículas de tamanho pequeno e finalmente na Figura 6c tem-se a amostra de Co-Ce/HDL obtida pelo método 2, quando se adicionou o Co-Ce durante a síntese do HDL, pode-se observar uma estrutura cristalina maior com forma regular, sendo partículas aproximadamente de: 204,486  $\mu\text{m}$  e 272,097  $\mu\text{m}$ . Portanto, a área superficial também aumentou e mudou o tamanho e a cor do Co-Ce/HDL. Então, existe a possibilidade que o Co-Ce se ligou ao HDL formando mais camadas lamelares, por isso a mudança de cor e tamanho. Além disso dá para se observar que há uma aglomeração na superfície do compósito, sendo um material mais compacto que o Co-Ce/HDL feito pelo método 1.

### 5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

- **HDL**

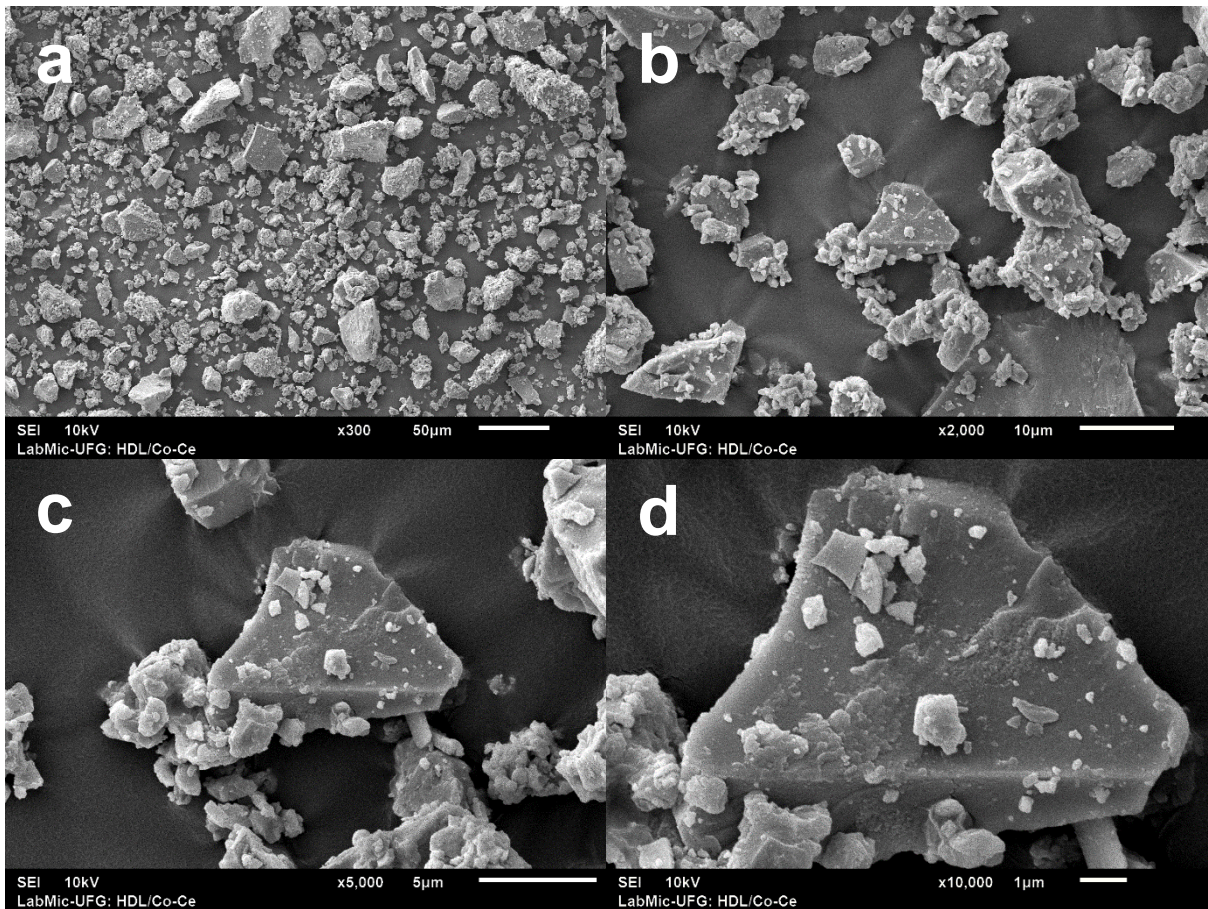
A Figura 7 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra de HDL com a proporção de  $\text{Mg/Al} = 2$ . As micrografias mostram cristais de tamanho e formato irregulares com as camadas de magnésio e alumínio sobrepostas. As placas formadas indicam uma forte tendência à agregação formando uma estrutura compacta (Figura 7a, 7b, 7c, e 7d).

**Figura 7 – Imagens de MEV do HDL**

- **Co-Ce/HDL método 1**

A Figura 8 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra de Co-Ce/HDL com a proporção de  $Mg/Al = 2$  e  $Co/Ce = 3,25$ . Quando se adiciona o Co-Ce após da síntese do HDL, as imagens mostram a formação de cristas menores, no entanto ainda se observa as camadas das lamelas características dos HDLs. Adicionalmente, na superfície dos cristais tem-se a deposição de provavelmente o Co-Ce, indicando que o Co-Ce foi também depositado na superfície do HDL (Figura 8a, 8b, 8c, e 8d).

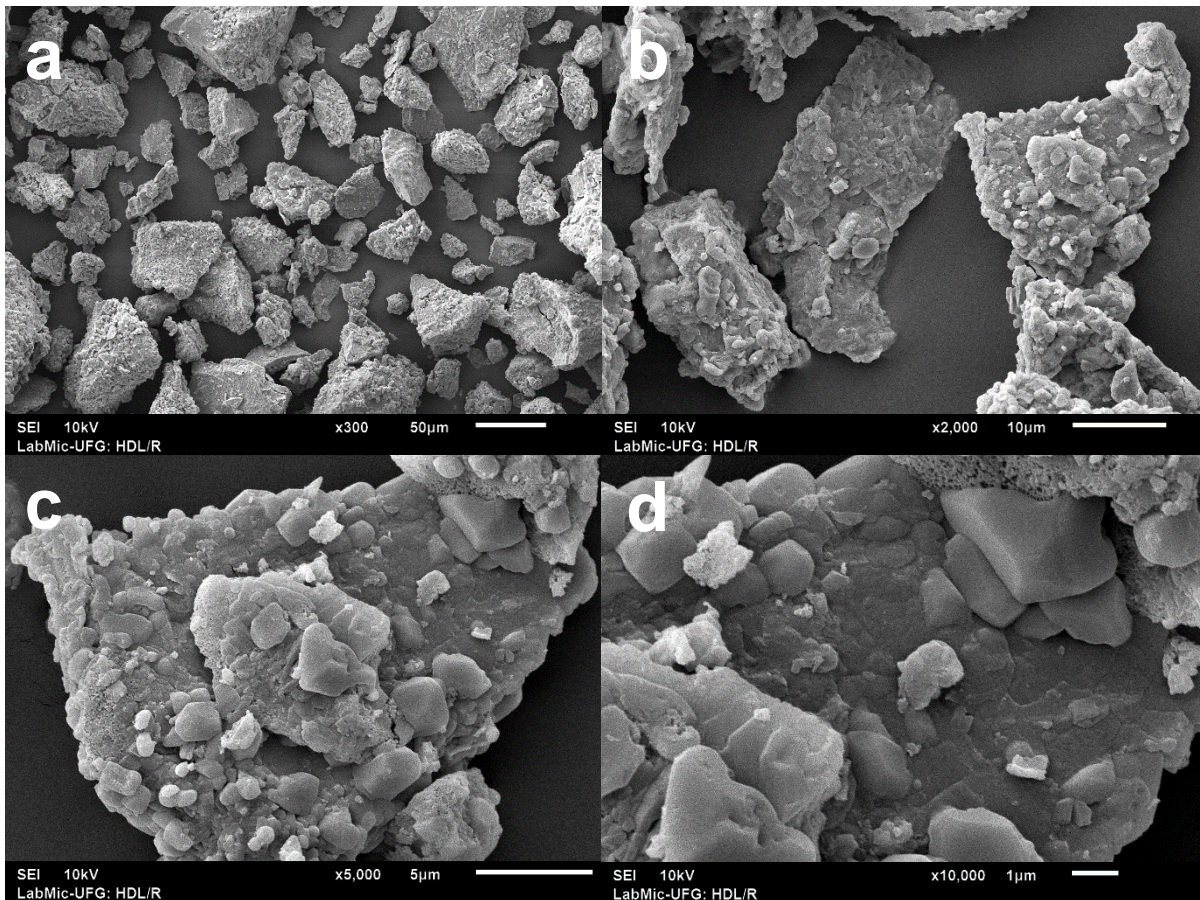
Figura 8 – Imagens MEV do Co-Ce/HDL método 1



- **Co-Ce/HDL método 2**

A Figura 9 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra de Co-Ce/HDL com a proporção de  $Mg/Al = 2$  e  $Co/Ce = 3,25$ . Quando se adiciona o Co-Ce durante a síntese do HDL, as imagens mostram a formação de partículas maiores, sendo que as camadas das lamelas ficam mais evidentes em comparação com o próprio HDL (Figura 9a, 9b, 9c e 9d). No método 2, em comparação com o método 1, observa-se menor número de partículas depositadas na superfície do HDL, indicando que na síntese 2, o Co-Ce ficaram retidos nas lamelas e não depositaram na superfície do HDL.

Figura 9 – Imagens MEV do Co-Ce/HDL método 2



### 5.1.3. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

- **HDL**

A composição elementar da amostra de HDL foi revelada pela análise de EDS, conforme ilustrado na Figura 10. Além dos elementos C e O correspondentes ao ambiente não estéril do laboratório e as altas porcentagens de elementos Mg e Al claramente detectadas na amostra, também tem pequenas porcentagens de Na e Cl correspondentes ao NaOH e aos cloretos de Mg e Al.

- **Co-Ce/HDL método 1**

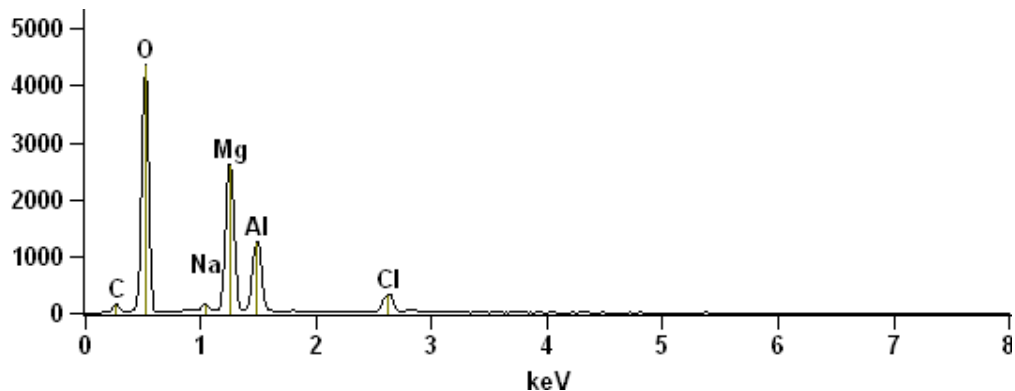
O EDS indica que o compósito Co-Ce/HDL tem uma composição química de Co, Ce, Mg, Al, O, C, S (Figura 11). Os elementos Co e Ce tem uma alta porcentagem confirmando que está rota de síntese, após a adição dos sulfatos de Co e Ce, sobre a solução do HDL, tem-se a

deposição de Co e Ce na superfície dos cristais de HDL, apresentando maior concentração destes metais.

- **Co-Ce/HDL método 2**

Para o compósito Co-Ce/HDL pela rota de síntese 2, quando se adicionou o Co e Ce, durante o processo de formação do HDL, o compósito final tem uma composição química de: C, O, Co, Na, Mg, Al, S e Cl (Figura 12). O espectro indica que o Ce não está presente na composição do compósito final. Para este resultado tem-se duas possibilidades: primeiro, que devido a lavagens do compósito no processo de síntese o Ce tenha sido removido do compósito; na segunda hipótese, o Ce está retido nas lamelas do HDL não sendo detectado pela técnica.

**Figura 10 – Espectro EDS do HDL (4353 contagens em escala completa)**



**Figura 11 – Espectro EDS do Co-Ce/HDL método 1 (2096 contagens em escala completa)**

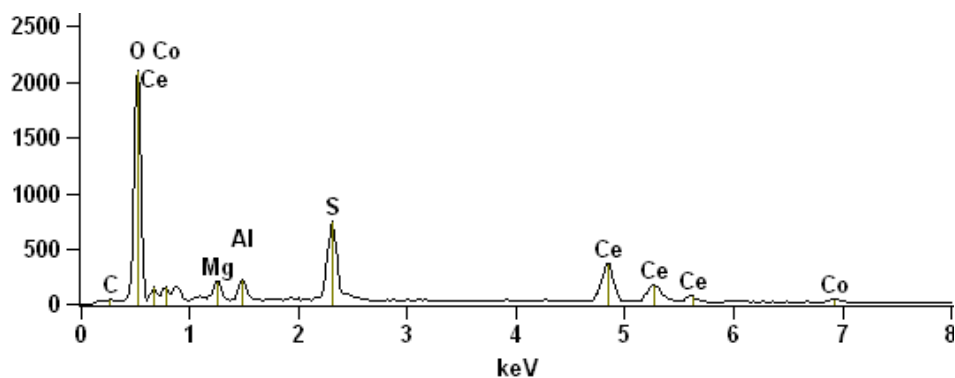
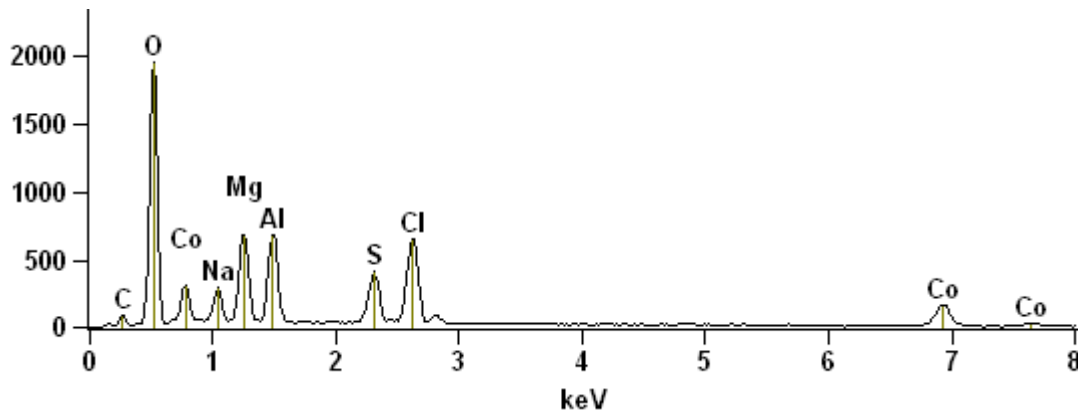


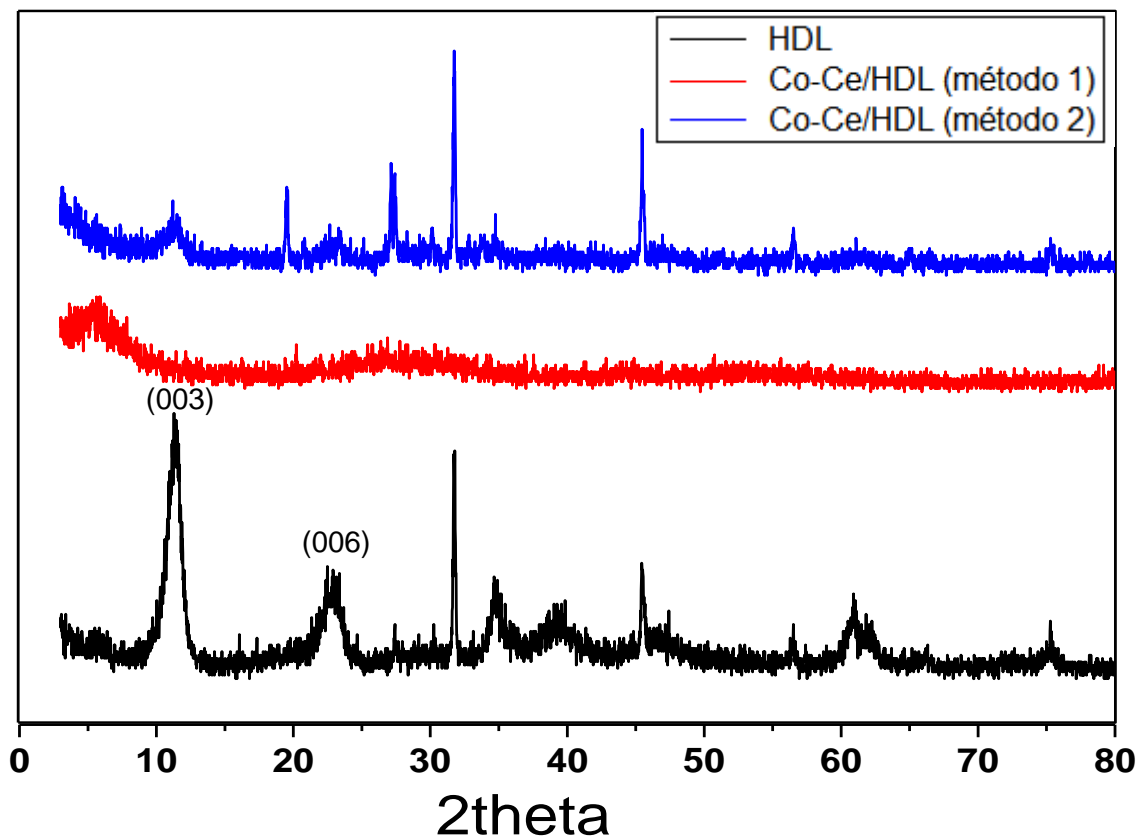
Figura 12 – Espectro EDS do Co-Ce/HDL método 2 (1953 contagens em escala completa)



#### 5.1.4. Difração de Raio X (DRX)

A figura 13 representa a análise do DRX para as amostras de: HDL (Mg-Al), Co-Ce/HDL (método 1: após a síntese do HDL), Co-Ce/HDL (método 2: durante a síntese do HDL).

Figura 13 – DRX das amostras de: HDL, Co-Ce/HDL (método 1), Co-Ce/HDL (método 2)



No caso do HDL pode-se observar os picos característicos da hidrotalcita nos planos (003) e (006), na região  $2\theta = 10,92^\circ$  e  $22,12^\circ$  respectivamente, o que confirma a estrutura do

HDL (ZHENG et al., 2021). Os picos intensos e bem definidos indicam a alta cristalinidade do compósito.

Para o compósito obtido pelo método 2, os picos do plano (003) mudam para o valor  $2\theta$  inferior à  $10,92^\circ$  para  $10,14^\circ$ , este deslocamento do valor de  $2\theta$  sugere o decréscimo na cristalinidade com o aumento no espaçamento basal do plano (003). A mudança no espaçamento basal altera a morfologia resultante da estrutura do HDL em forma de camadas hexagonais para estruturas em placas sobrepostas mais prolongadas e com uma aglomeração excessiva de placas de óxidos metálicos. O espaçamento basal pode estar associado à inserção dos metais: Co e Ce às lamelas do HDL.

E para o outro método de síntese do Co-Ce/HDL (método 1), pode-se observar um só pico, portanto, existe uma mudança no valor  $2\theta$  de determinada fase após a incorporação do Co-Ce sobre o HDL, o qual vai ser evidenciado na intensidade dos reflexos, assim, a morfologia vai ter distorções nas camadas e não ser bem semelhantes ao HDL com a diferença que o grau de estrutura amorfa aumenta e as camadas diminui devido o processo de dopagem ter sido bem-sucedido. Isso significa que basicamente o compósito obtido pelo método 1 é um cristal amorfo, então, este compósito contém muitos sítios catalíticos insaturados o que favorece no aumento da atividade catalítica do catalisador. Conseqüentemente, o cristal resultante vai ser de menor tamanho, tais efeitos aumentam a área de superfície do cristal.

#### **5.1.5. Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

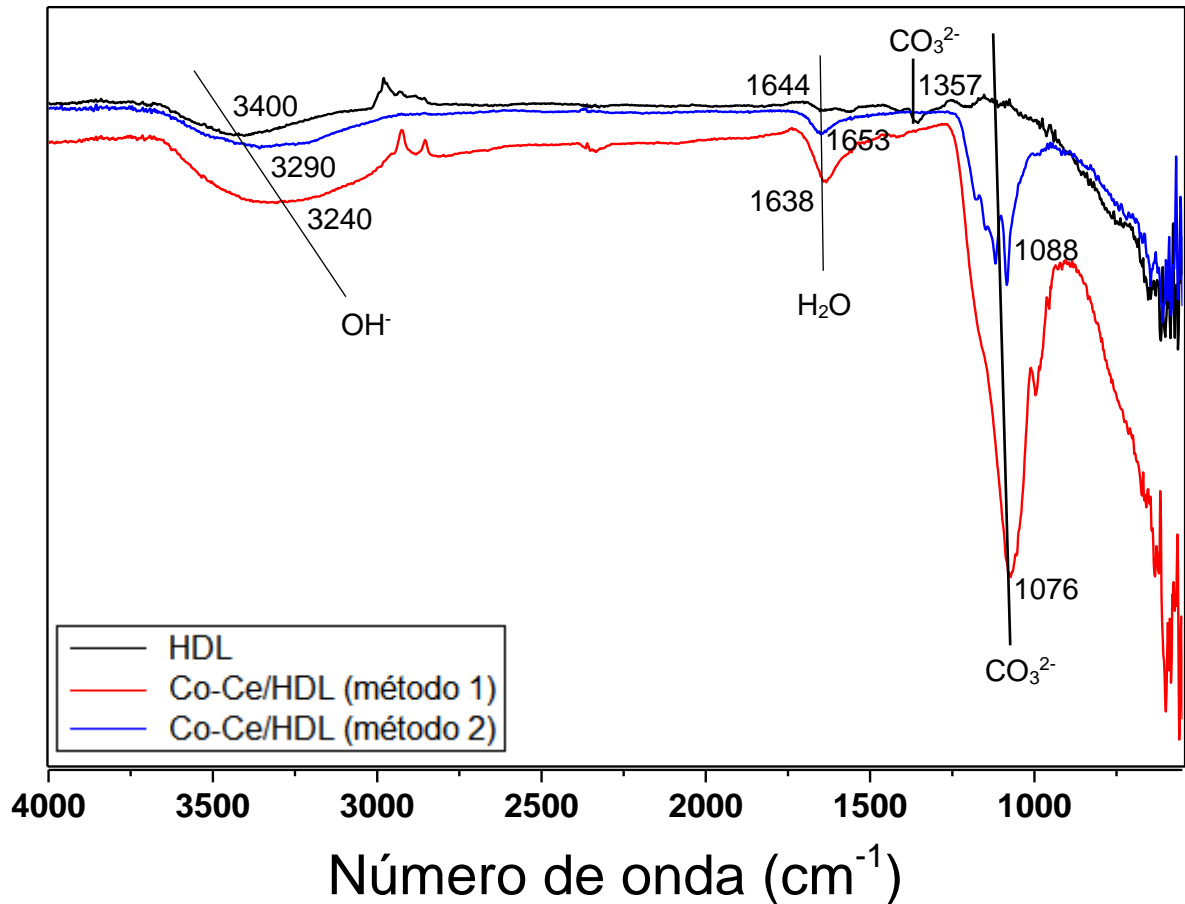
Os espectros de FTIR de HDL (Mg-Al) não dopado e dopados com (Co-Ce) a partir do método 1: após a síntese do HDL e do método 2: durante a síntese do HDL foram comparados na figura 14.

As amostras de HDL e compósitos mostraram que bandas largas na faixa de  $3400\text{ cm}^{-1}$ - $3273\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento dos grupos -OH estruturais (DINARI, ALLAMI e MOMENI, 2020). Alongamentos são anti-simétricos e simétricos para as moléculas de água na camada de hidróxido de metal, com valores de  $1644\text{ cm}^{-1}$  (HDL),  $1638\text{ cm}^{-1}$  (Co-Ce/HDL método 1) e  $1653\text{ cm}^{-1}$  (Co-Ce/HDL método 2) (ZHENG et al., 2021). Foi, observada a maior intensidade de  $1638\text{ cm}^{-1}$  identificada pela molécula de água na amostra de Co-Ce/HDL pelo método 1. Isso acontece pois o Co-Ce se encontra bem na estrutura de HDL à diferença do método 2, que o pico foi minimamente alterado. O mais provável é que o Co-Ce pode estar fisissorvido no espaço interlamelar, igual as moléculas de água nesta estrutura. A presença de



Co-Ce intensifica a banda pela superposição com sinais de água na amostra analisada. Este sinal intenso é característico dos compósitos lamelares dopados.

Figura 14 – Espectro FTIR das amostras de: HDL, Co-Ce/HDL (método 1) e Co-Ce/HDL (método 2)



A posição dos modos de alongamento de  $-\text{OH}$  foi observada ligeiramente deslocada de  $3240 \text{ cm}^{-1}$  e  $3290 \text{ cm}^{-1}$  e para o Co-Ce/HDL pelo método 1 e 2 respectivamente, então a razão provável para isso pode ser devido à existência de ligação H fraca e na região entre  $1357 \text{ cm}^{-1}$  e  $1076 \text{ cm}^{-1}$  se encontram os  $\text{CO}_3^{2-}$  intercalados (TAMBOLI et al., 2015). Sendo a absorção de alongamento simétrico para o Co-Ce/HDL pelo método 1 e 2 com valores de  $1076 \text{ cm}^{-1}$  e  $1088 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e o alongamento é assimétrico de  $1357 \text{ cm}^{-1}$  para o HDL em relação às amostras de Co-Ce/HDL, a presença dos  $\text{CO}_3^{2-}$  é devido ao contato com a atmosfera.

As bandas entre  $900 \text{ cm}^{-1}$ - $500 \text{ cm}^{-1}$  são interpretadas como as vibrações M-O da rede de Al-O e Mg-O, que foram encontradas em todas as amostras e os espectros característicos das bandas dos HDLs argilas sintéticas estão na faixa de  $588 \text{ cm}^{-1}$ - $500 \text{ cm}^{-1}$  (RYBKA et al., 2021). Sendo a banda com maior intensidade de  $562 \text{ cm}^{-1}$ ,  $559 \text{ cm}^{-1}$  e  $616 \text{ cm}^{-1}$  identificadas pelas amostras de HDL, Co-Ce/HDL método 1 e Co-Ce/HDL método 2, respectivamente. Pois, o Co-

Ce/HDL feito pelo método 2 tem um dos metais Co-Ce que foram quimiossorvidos na camada lamelar, assim mudou a natureza química e as propriedades estruturais superficiais do compósito, portanto, o Co-Ce se ligo ao HDL e não houve a dopagem, por isso na estrutura superficial, dá para ver muitas placas sobrepostas em excesso, ficando um cristal compacto e grande a comparação da síntese do Co-Ce/HDL pelo método 1, analisado anteriormente na técnica do MEV. E as bandas entre  $500\text{ cm}^{-1}$ - $400\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à vibração de estiramento da ligação metal-oxigênio nos complexos tetraédricos e complexos octaédricos, respectivamente (JUNG, LEE e LEE, 2018). Que foram encontradas somente na amostra de Co-Ce/HDL método 1, o que indica que os metais Co-Ce foram depositados na superfície da estrutura do HDL. Portanto a dopagem foi bem-sucedida para o catalisador Co-Ce/HDL feito pelo método 1.

## 5.2. Testes preliminares do catalisador (Co-Ce/HDL)

Foram realizados estudos preliminares com os dois catalisadores: Co-Ce/HDL (método 1) e Co-Ce/HDL (método 2) onde foram testados a eficiência destes para a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ . O catalisador feito pelo método 2 não mostrou nenhuma atividade catalítica na geração de hidrogênio, é muito provável que o cobalto e o cério ficaram presos dentro das lamelas do HDL, portanto, o cobalto e o cério não atuaram como catalisadores. No entanto o catalisador preparado pelo método 1 foi mais eficiente na geração de hidrogênio, possivelmente porque o cobalto e o cério estão depositados na superfície do HDL. Portanto, decidiu-se dar continuidade nos estudos cinéticos utilizando apenas o catalisador preparado pelo método 1.

## 5.3. Efeito do $\text{NaBH}_4$

Realizou-se uma serie de experimentos variando as concentrações do  $\text{NaBH}_4$  de 0,066 M a 0,198 M, mantendo constante a concentração de NaOH em 0,94 M e 0,1 g do Co-Ce/HDL. Nas Figuras 15 e 16 são apresentados os dados de volume de  $\text{H}_2$  gerado versus tempo e o  $\ln(\text{HG})$  versus  $\ln(\text{concentração do } \text{NaBH}_4)$  (Adaptado de ZOU et al., 2018; PATEL, FERNANDES e MIOTELLO, 2009).

HG, representa a taxa de geração de  $\text{H}_2$  o qual é a média do volume sobre o tempo e foi calculado com a seguinte equação (Adaptado de KE et al., 2015):

$$HG = \frac{\sum \frac{V}{t}}{n} = \frac{\frac{V_i}{t_i} + \dots + \frac{V_f}{t_f}}{n} \quad (10)$$

onde:

$V_i$ : Volume inicial = 5 mL

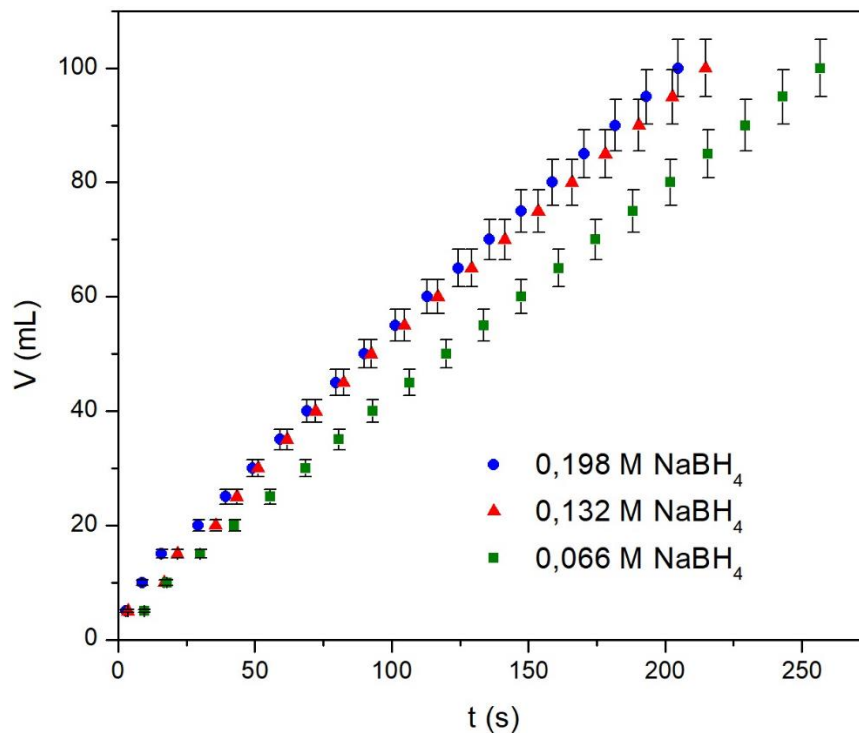
$t_i$ : Tempo inicial

$V_f$ : Volume final = 100 mL

$t_f$ : Tempo final

$n$ : número de interações

Figura 15 – Volume de  $H_2$  vs tempo, para o efeito  $NaBH_4$  (0,94 M  $NaBH_4$  e 0,1 g Co-Ce/HDL)



A Figura 15 mostra o volume gerado de  $H_2$  para o efeito do  $NaBH_4$ , sendo o volume final de 100 mL, portanto a reação foi mais rápida quando a concentração do  $NaBH_4$  aumentou de 0,066 M para 0,132 M, e o aumento foi menor quando a concentração de  $NaBH_4$  variou de 0,132 M para 0,198 M. A menor eficiência nas maiores concentrações pode estar associada ao fato de que, à medida que a reação de hidrólise avança, o subproduto da reação,  $NaBO_2$ , é formado em maior quantidade que o produto  $H_2$ . Portanto, o  $NaBO_2$  forma partículas sólidas suspensas na solução, causando um aumento na viscosidade da solução, consequentemente, uma diminuição na taxa de geração de hidrogênio, além de que o precipitado pode bloquear os

sítios catalíticos do catalisador, afetando a taxa de geração de H<sub>2</sub>; esta suposição foi baseada no trabalho de Pinto e colaboradores (2006).

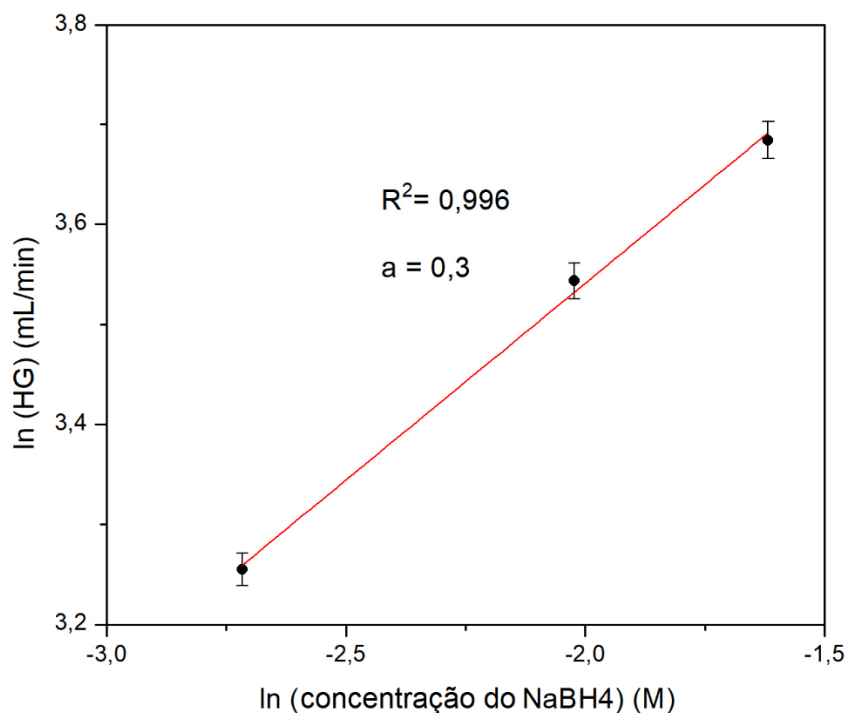
A produção de H<sub>2</sub> com menor tempo foi de 3,25 minutos para uma concentração de NaBH<sub>4</sub> 0,198 M e a mais lenta geração de H<sub>2</sub> foi de 4,17 minutos para uma concentração de NaBH<sub>4</sub> 0,066 M. Além disso, ao aumentar a concentração do NaBH<sub>4</sub> a geração de H<sub>2</sub> também aumenta, entretanto, os tempos de reação são muito próximos, se diferenciam apenas por segundos. Portanto, a seguinte relação foi usada para determinar a ordem da reação (Adaptado de PATEL, FERNANDES e MIOTELLO, 2009) :

$$HG \propto (\text{concentração do NaBH}_4)^a$$

$$\ln(HG) = a \ln(\text{concentração do NaBH}_4)$$

Onde:  $a$  é a ordem da reação para a concentração do NaBH<sub>4</sub>.

**Figura 16 – ln (HG) vs ln (concentração do NaBH<sub>4</sub>) (0,94 M NaOH e 0,1 g Co-Ce/HDL)**



A Figura 16 apresenta uma reta, com inclinação positiva e pode-se observar que a ordem da reação é 0,3, para a faixa de NaBH<sub>4</sub> estudada (0,066 M – 0,198M).

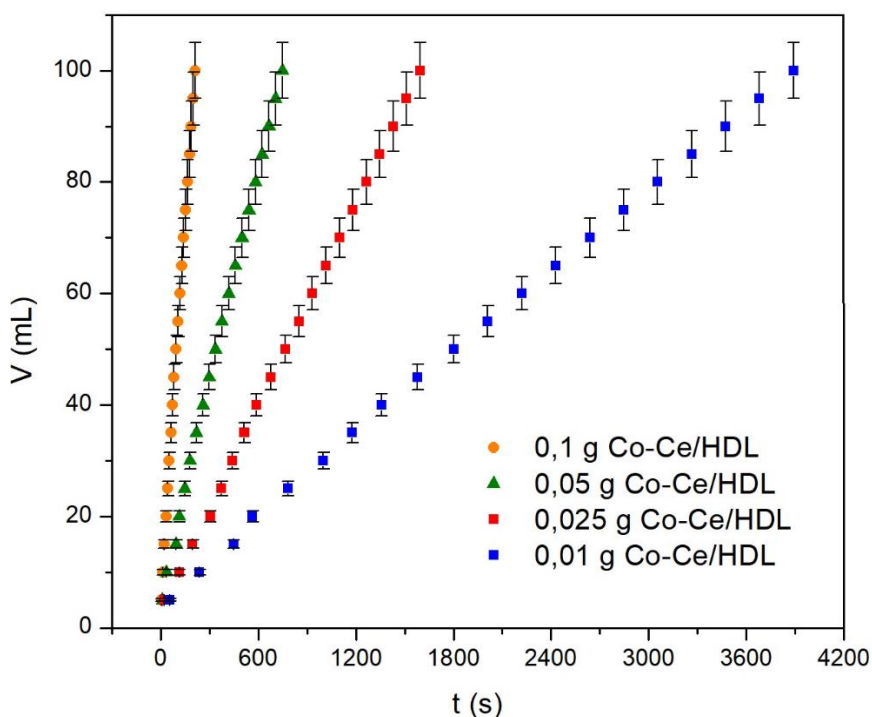
Na Figura 15 observa-se que os tempos finais de geração do hidrogênio são semelhantes e se diferenciam apenas por segundos, devido ao ordem de reação próximo a zero. Isso explica que o aumento da viscosidade da solução dificulta o transporte de massa e não permite o contato entre a solução de NaBH<sub>4</sub> com as superfícies do catalisador, pelo que a

produção de  $H_2$  começa a diminuir, quando a concentração de  $NaBH_4$  aumenta de 0,132 M para 0,198 M; a diferença no tempo de reação final é 8 segundos. Este fenômeno acontece quando a solução de  $NaBH_4$  entra em contato com o catalisador no início, a velocidade de reação aumenta até se estabilizar e conforme a concentração de  $NaBH_4$  aumenta, os tempos de reação finais começam a se aproximar até atingir um ponto limite onde os tempos de reação serão os mesmos; devido aos diferentes fatores mencionados anteriormente, a velocidade de reação vai ser independente da concentração de  $NaBH_4$ , portanto, pode ser considerada uma reação de ordem é próxima de zero, para concentrações altas de  $NaBH_4$  acima de 0,198 M. Além disso, a Figura 16 mostra como o  $\ln(HG)$  aumenta linearmente com o  $\ln(\text{concentração } NaBH_4)$  à medida que a reação de hidrólise prossegue e tem-se um bom coeficiente de determinação equivalente a 0,99.

#### 5.4. Efeito do catalisador (Co-Ce/ HDL)

Realizou-se uma serie de experimentos variando a quantidade do catalisador de 0,01 g a 0,1 g mantendo constante a solução de 0,198 M  $NaBH_4$  e 0,94 M  $NaOH$ . Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os dados de volume de  $H_2$  gerado versus o tempo e o  $\ln(HG)$  versus o  $\ln(\text{concentração do Co-Ce/HDL})$  (Adaptado de ZOU et al., 2018; PATEL, FERNANDES e MIOTELLO, 2009).

Figura 17 – Volume de  $H_2$  vs tempo, para a dosagem do Co-Ce/HDL (0,198 M  $NaBH_4$  e 0,94 M  $NaOH$ )



A Figura 17 representa as retas de volume gerado de H<sub>2</sub> em função do tempo da reação de hidrólise do NaBH<sub>4</sub>. Portanto, a reação de hidrólise do NaBH<sub>4</sub> ocorreu mais rápido com um tempo de 3,31 minutos para uma quantidade de catalisador de 0,1 g e a mais lenta reação de hidrólise do NaBH<sub>4</sub> ocorreu com um tempo de 64,78 minutos para uma quantidade de catalisador de 0,01 g. Assim, o gráfico mostra que à medida que aumenta a quantidade do catalisador a reação acontece em menor tempo. Esse resultado pode ser explicado com base no seguinte fato, como o catalisador é baseado em HDL, eles não seriam desativados devido à sua estabilidade em condições básicas, resultando em um desempenho catalítico aprimorado para a produção de hidrogênio, além de que, com o dopagem catalítica o número total de sítios catalíticos aumenta, por este motivo a reação de hidrólise do NaBH<sub>4</sub> ocorre em um curto período de tempo.

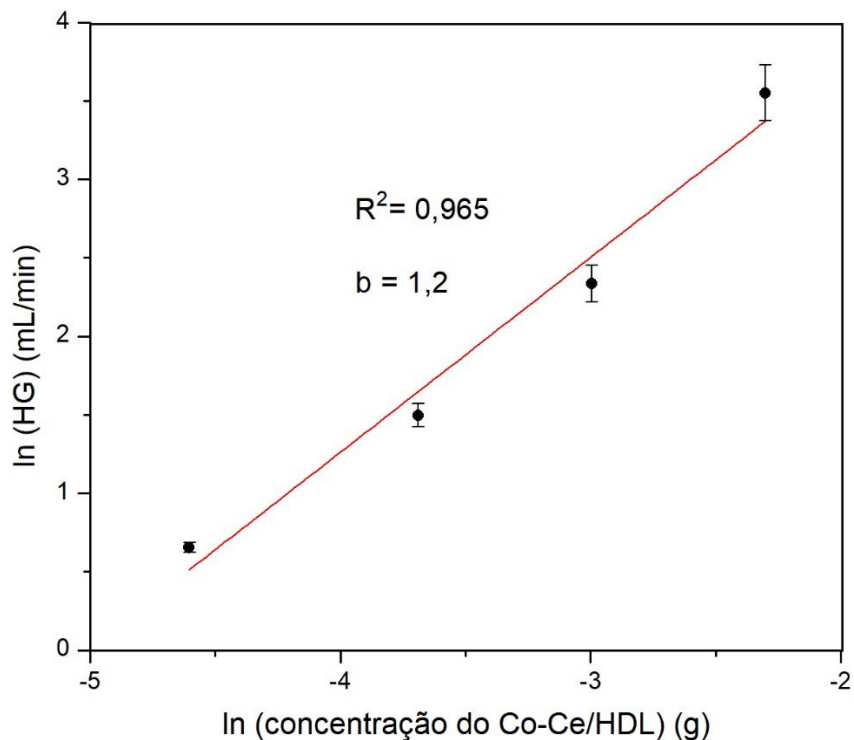
A ordem da reação para o catalisador foi determinada pela seguinte relação (Adaptado de PATEL, FERNANDES e MIOTELLO, 2009):

$$HG \propto (\text{concentração do Co-Ce/HDL})^b$$

$$\ln(HG) = b \ln(\text{concentração do Co-Ce/HDL})$$

Onde:  $b$  é a ordem da reação para a concentração do Co-Ce/HDL.

**Figura 18–  $\ln(HG)$  vs  $\ln(\text{concentração do Co-Ce/HDL})$  (0,198 M NaBH<sub>4</sub> e 0,94 M NaOH)**

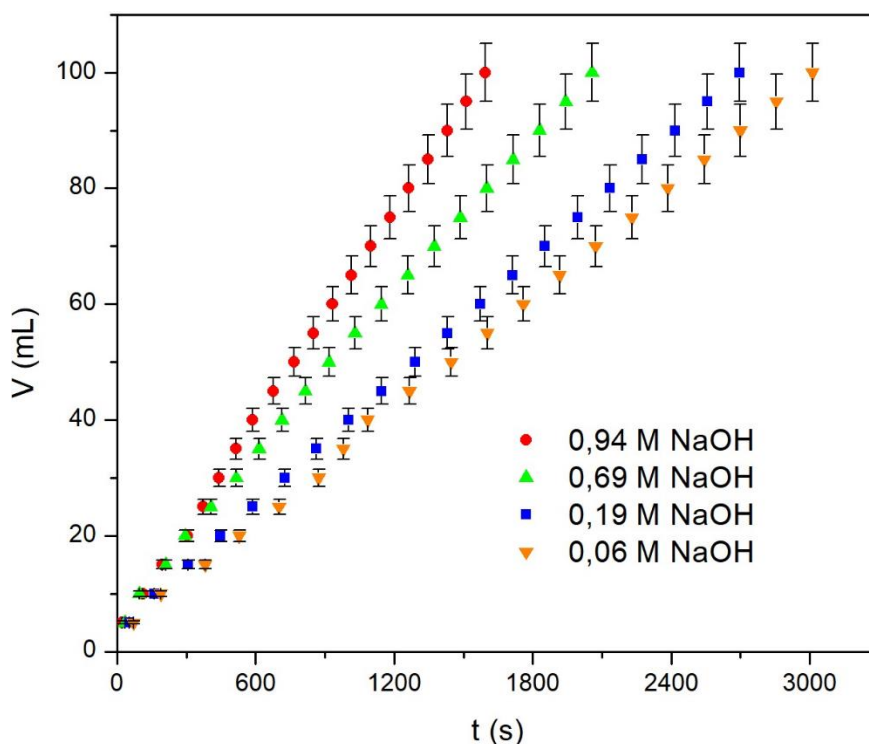


A Figura 18 apresenta uma reta para uma mesma concentração do  $\text{NaBH}_4$  variando a dosagem do Co-Ce/HDL unicamente, pois a reação ocorre na superfície do catalisador quando entra em contato com a solução de  $\text{NaBH}_4$ , portanto, a taxa de hidrogênio é diretamente proporcional à velocidade de superfície na solução, e a velocidade é limitada pela dosagem que é usada do catalisador e pode-se observar que a ordem da reação é 1,2 para a faixa da dosagem Co-Ce/HDL (0,01 g – 0,1 g). Então, quando a dosagem do catalisador aumenta, a velocidade torna-se mais rápida, o que indica a facilidade de adsorção e dessorção do íon  $\text{BH}_4^-$  que é produzido na superfície da partícula de catalisador. Assim, para uma dosagem maior de catalisador, o impacto da viscosidade da solução diminui, o que facilita o transporte de massa, quando a concentração de  $\text{NaBH}_4$  permanece constante durante a hidrólise.

### 5.5. Efeito do NaOH

Para que a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  seja estável, controlada e especialmente para evitar a auto-hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  se adiciona o NaOH; neste caso se mantém constante os 0,198 M  $\text{NaBH}_4$  e os 0,025 g do Co-Ce/HDL para uma solução de 20 ml e apenas varia o NaOH de 0,06 M a 0,94 M. Nas Figuras 19 e 20 são apresentados os dados de volume de  $\text{H}_2$  gerado versus o tempo e o  $\ln(\text{HG})$  versus  $\ln(\text{concentração do NaOH})$  (Adaptado de ZOU et al., 2018; PATEL, FERNANDES e MIOTELLO, 2009).

Figura 19 – Volume de  $\text{H}_2$  vs tempo, para o efeito do NaOH (0,198 M  $\text{NaBH}_4$  e 0,025 g Co-Ce/HDL)



A Figura 19 mostra como o NaOH influencia na cinética da hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ , quando a concentração de NaOH aumenta de 0,06 M a 0,94 M. A produção de  $\text{H}_2$  acontece de forma mais rápida, portanto o volume gerado de  $\text{H}_2$  é proporcional à concentração de NaOH. A produção de  $\text{H}_2$  aconteceu de forma mais rápida com tempo de 26,35 minutos para uma concentração de NaOH 0,94 M e a mais lenta produção de  $\text{H}_2$  aconteceu com tempo de 50,11 minutos para uma concentração de NaOH 0,05 M. O efeito do NaOH é bastante interessante, pois em maior concentração na solução de  $\text{NaBH}_4$  reduz a atividade da água e a viscosidade da solução, diminuindo assim a água livre disponível para reagir com o  $\text{NaBH}_4$ , além de evitar a agregação do catalisador, melhorando sua dispersão, portanto, a presença de NaOH garante uma boa eficiência para a geração de hidrogênio durante a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ . Para um bom desempenho do NaOH sobre a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  e com a finalidade de conseguir altas capacidades de  $\text{H}_2$ , se usou uma concentração de 0,94 M por suas boas condições cinéticas no presente estudo.

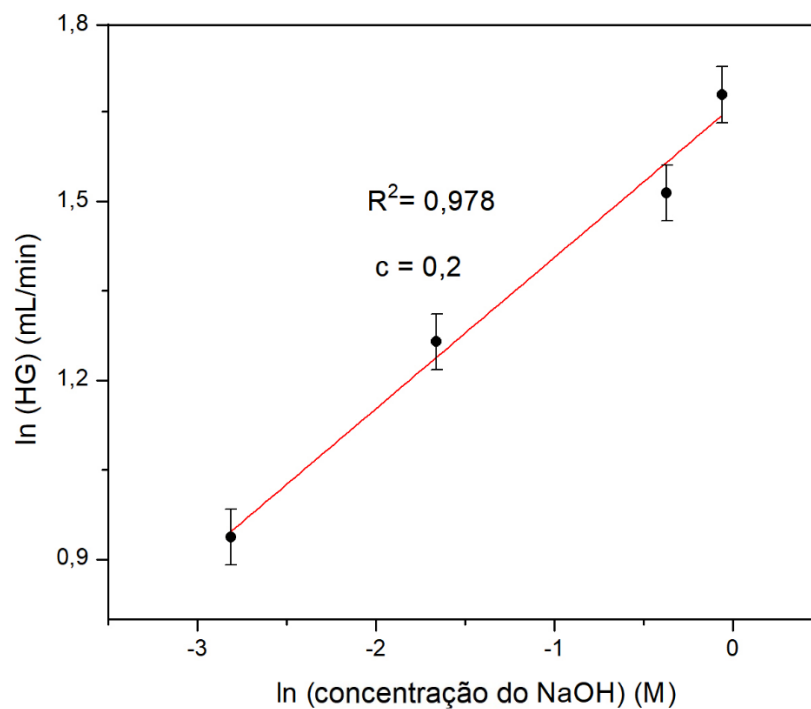
A ordem da reação para o NaOH foi determinada pela seguinte relação (Adaptado de PATEL, FERNANDES e MIOTELLO, 2009):

$$\text{HG} \propto (\text{concentração do NaOH})^c$$

$$\ln(\text{HG}) = c \ln(\text{concentração do NaOH})$$

Onde:  $c$  é a ordem da reação para a concentração do NaOH.

**Figura 20 –  $\ln(\text{HG})$  vs  $\ln(\text{concentração do NaOH})$  (0,198 M  $\text{NaBH}_4$  e 0,025 g Co-Ce/HDL)**





A Figura 20 representa uma reta que mostra o impacto positivo sobre a taxa de geração de  $H_2$  à medida que aumenta a concentração de NaOH e a ordem da reação é 0,2. Então, ao aumentar a concentração do NaOH na reação, facilita que os sítios catalíticos do catalisador sejam ocupados pelos íons  $BH_4^-$ , aumentando a transferência dos íons  $BH_4^-$  para a superfície do catalisador, como resultado, a taxa de geração de hidrogênio aumenta. Portanto, a taxa de geração de hidrogênio não depende apenas da concentração de NaOH da solução, mas também da natureza do catalisador, neste caso o HDL permanece ativo em condições altamente alcalinas, sendo uma boa opção para a desidrogenação de borohidreto de sódio.

A principal característica do NaOH é evitar a auto-hidrólise do  $NaBH_4$ . Assim, a adição de uma solução de NaOH na reação provoca uma lenta auto-hidrólise do  $NaBH_4$ , devido à redução da concentração de prótons e os íons  $OH^-$  atuam como um inibidor de hidrólise catalisada do íon  $BH_4^-$ . Nesse caso, a reação de hidrólise ao usar o catalisador Co-Ce/HDL envolve reações de superfície complicadas com os íons  $OH^-$ . O efeito acelerador do NaOH garante uma boa eficiência para a geração de  $H_2$  durante a reação e compensa um possível efeito negativo causado por uma atividade reduzida da água e uma menor solubilidade do produto da reação para a faixa de concentração de NaOH (0,06 a 0,94) M, sendo o tempo de reação final menor quando a concentração é maior (0,94 M).

Outras investigações sobre catalisadores mostraram o aumento da taxa de geração de hidrogênio com o aumento da concentração de NaOH. Zhang et al. (2007), usando catalisador suportado por Ni, relataram um valor de 0,13, para a ordem da reação em relação à concentração de NaOH. Os autores sugeriram que a dessorção de  $B(OH)_4^-$  da superfície do catalisador é influenciada pela concentração de NaOH, que proporciona a renovação do sítio ativo envolvido na reação. Para o catalisador Co-P-B (Patel, Fernades e Miotello, 2009), o aumento da concentração de NaOH também foi benéfico para a geração de hidrogênio porque a adição de NaOH na solução de  $NaBH_4$  não apenas aumenta o  $R_{max}$  (velocidade máxima de geração de hidrogênio), mas também manteve o  $NaBH_4$  estável por um longo período de tempo.

## 5.6. Efeito da Temperatura

Realizou-se uma serie de experimentos variando a temperatura da reação de 25°C a 45°C mantendo constante a solução de 0,198 M  $NaBH_4$  e 0,94 M NaOH, usando 0,025 g de Co-Ce/HDL. Nas Figuras 21 e 22 são apresentados os dados de volume de  $H_2$  gerado versus tempo e a taxa de geração de  $H_2$  (HG) versus a temperatura (Adaptado de ZOU et al., 2018).

Figura 21 – Volume de  $H_2$  vs tempo, para o efeito da temperatura (0,198 M  $NaBH_4$ , 0,94 M  $NaOH$  e 0,025 g Co-Ce/HDL)

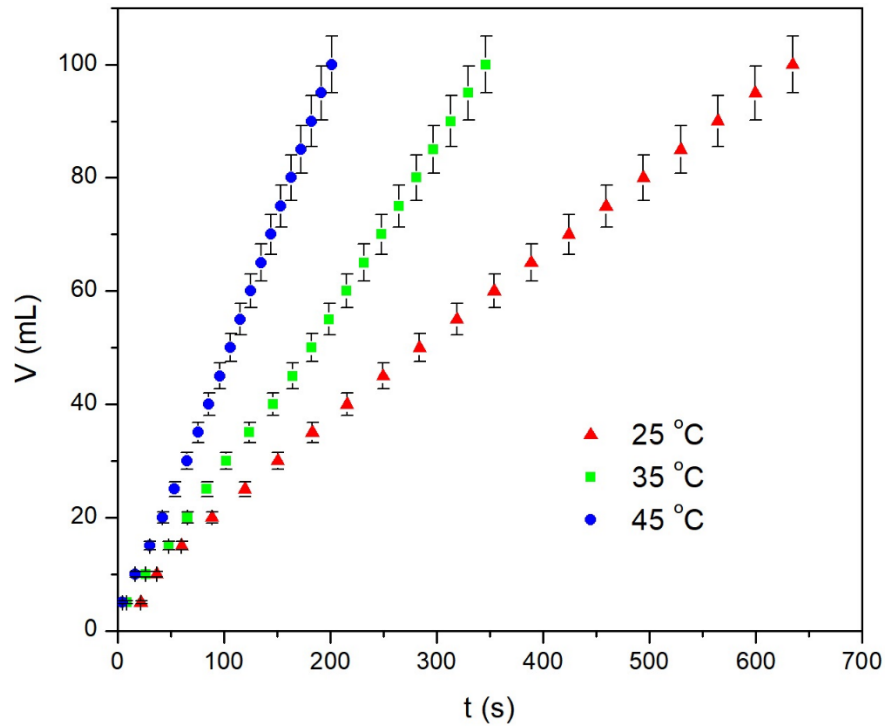
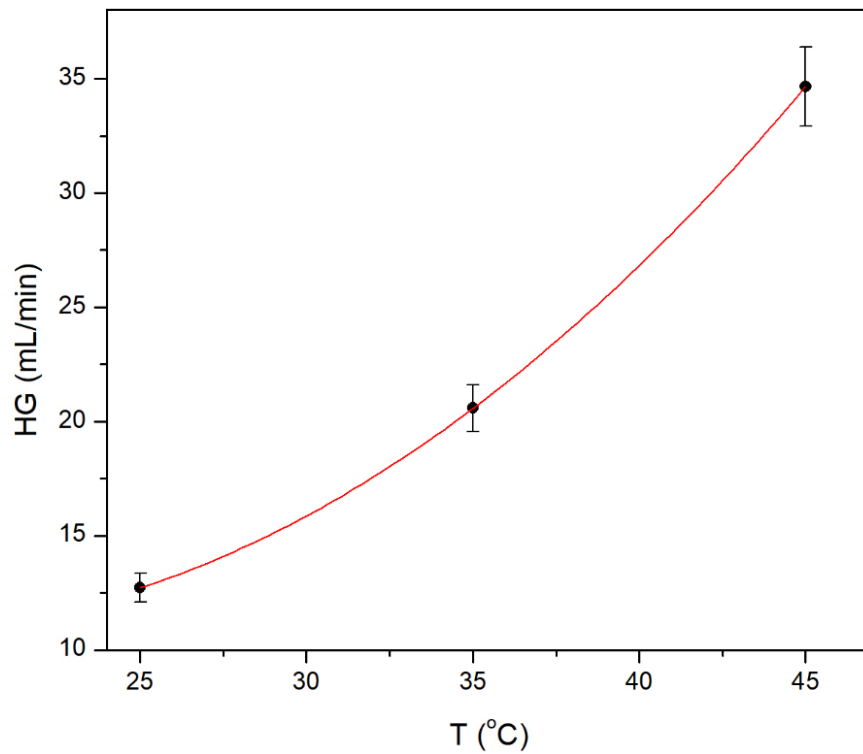


Figura 22 – Taxa de geração de  $H_2$  vs temperatura (0,198 M  $NaBH_4$ , 0,94 M  $NaOH$  0,025 g e Co-Ce/HDL)



A Figura 21 mostra o efeito da temperatura na cinética da hidrólise do  $NaBH_4$ . Quando a temperatura se eleva a reação acontece mais rápido reduzindo os tempos de reação, sendo a

mais lenta produção de H<sub>2</sub> a uma temperatura de 25°C com um tempo de 10,58 minutos e a produção mais rápida de H<sub>2</sub> foi a uma temperatura de 45°C com um tempo de 3,35 minutos. Portanto, a temperatura também é um fator importante que influencia a produção de H<sub>2</sub> a partir da hidrólise do NaBH<sub>4</sub> e melhora a eficiência da reação; então, o volume de H<sub>2</sub> gerado é proporcional ao tempo de reação, variando linearmente a uma determinada temperatura, o que mostra que a geração de H<sub>2</sub> é substancialmente facilitada a temperaturas elevadas, além disso, as velocidades de reação não se alteraram à medida que a reação de hidrólise progrediu.

A Figura 22 representa uma curva a qual mostra o impacto positivo sobre a taxa de geração de H<sub>2</sub> à medida que aumenta a temperatura. Portanto, a taxa máxima de geração de H<sub>2</sub> foi de 34,65 mL/min quando a temperatura atingiu os 45°C e a mínima taxa de geração de H<sub>2</sub> foi de 12,72 mL/min para uma temperatura de 25°C. Se demonstrou que a temperatura é um fator importante para o presente estudo, pois facilita a velocidade da reação de forma positiva à medida que a temperatura aumenta na faixa de 25°C a 45°C e serve para o cálculo das variáveis termodinâmicas da reação, assim, a velocidade de reação é muito sensível a esta variável. Como esperado, a taxa de geração aumenta com o aumento da temperatura e durante o processo de hidrólise, a concentração de NaBH<sub>4</sub> diminui devido ao consumo do hidreto e água.

### 5.6.1. Energia de ativação

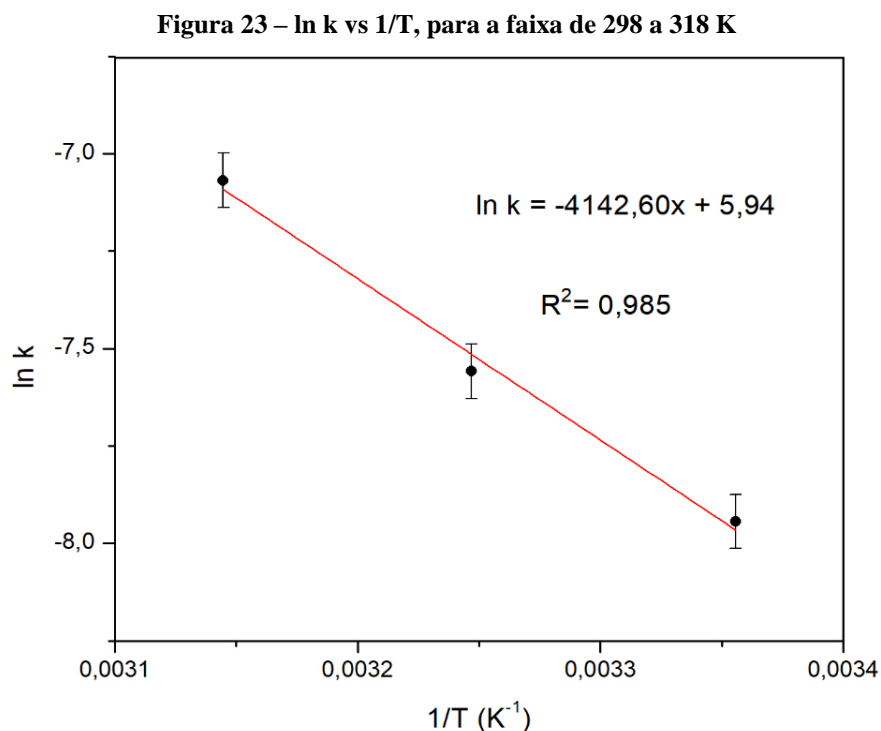
A tabela 6 apresenta a constante de velocidade para a reação de hidrólise do borohidreto de sódio, para a ordem zero de reação e na faixa de 25 a 45 °C.

**Tabela 6 – Constante da velocidade de reação de ordem zero para a faixa de 25 a 45 °C**

T (°C)	$k \times 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
25	3,547	0,987
35	5,218	0,998
45	8,515	0,994

De acordo com a lei de Fick, o aumento da temperatura da solução leva não apenas a melhorar a taxa de transferência de massa, mas também a aumentar a probabilidade de colisão entre o reagente BH<sub>4</sub><sup>-</sup> e os sítios catalíticos ativos. Tendo em vista o que foi mencionado acima, o aumento da temperatura da solução de reação pode melhorar a velocidade de reação. Conforme mostrado na Tabela 6 os pontos de dados se ajustam bem à cinética de ordem zero, que possui um bom coeficiente de correlação equivalente a 0,99 e a constante da velocidade

aumenta para a temperatura final de 45 °C até 2,4 vezes mais que o valor inicial, confirmando que a reação é sensível à temperatura e que em altas temperaturas a velocidade de reação ocorre mais rápido. A Figura 23 representa o  $\ln k$  versus  $1/T$  (Adaptado de SAKA et al., 2015).



A Figura 23 mostra um bom coeficiente de correlação equivalente a 0,985, com uma inclinação negativa; a partir disso, pode-se calcular a energia de ativação, sendo 34,44 kJ/mol, e o fator pré-exponencial é a interceptação da reta a qual tem um valor de  $3,78 \times 10^2 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Comparando a energia de ativação obtida neste estudo com o dos autores Zou et al., (2018), que utilizaram o Co-Ce-B/Chi-C e obtiveram  $E_a$  de 33,1 kJ/mol, pode-se dizer que o valor é semelhante, portanto, a quantidade de energia necessária para a reação é mínima em comparação com os valores da tabela 7. Esses resultados indicam que o compósito de Co-Ce/HDL possui excelente desempenho catalítico. No entanto, em comparação com outros materiais, a  $E_a$  obtida para o Co-Ce/HDL está na média de outros catalisadores, assim, o valor obtido é bom, pois quando a concentração de  $\text{BH}_4^-$  se estabilizou, a energia cinética das moléculas do reagente aumentou com o aumento da temperatura do sistema reacional. Enquanto isso, conforme as moléculas de ativação aumentavam, a frequência de contato entre o catalisador e o reagente também aumentava, além disso, a associação entre a temperatura da solução e a dissolução do subproduto,  $\text{NaBO}_2$ , foi positivo, portanto, o subproduto pode ser desorvido da superfície do catalisador rapidamente, evitando assim que os sítios catalíticos

ativos sejam recobertos por NaBO<sub>2</sub>. Então deu para ver que o catalisador a base de HDL tem várias vantagens, como:

- ❖ Possibilidade de reutilização, pois permanecem ativos em alta alcalinidade, isso se deve à sua estrutura lamelar e sua natureza, o que favorece muito a estabilidade de adsorção.
- ❖ O processo resultante da preparação do HDL proporciona boa estabilidade térmica e área superficial de acordo com os resultados, sendo o HDL de fácil produção e funciona como suporte catalítico para a dispersão de pequenas partículas de metal, a fim de aumentar atividade catalítica.

Neste caso, a síntese do HDL foi por co-precipitação, portanto, o custo desse método é menor em comparação aos catalisadores sintetizados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Energia de ativação dos catalisadores mais atuais**

<b>Catalisador</b>	<b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
CHNA/Ti	39,78
Co-B/Cu	43,30
Cu-Co-P/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,80
Pd/C-dots@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	46,72
Ce <sub>0.05</sub> -Ni-W-B	41,18
Co-Mo-B	43,70
p(SPM)-Co	40,80
p(AAm)-Co	39,70
Ni-Co-P/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,05
Co-Ce-B/Chi-C	33,10
Co-Ce/HDL	34,44

Fonte: Adaptado de Zou e colaboradores, 2018

A lei da velocidade da reação de hidrólise do borohidreto de sódio pode ser determinada a partir da equação 11 da cinética geral (Adaptado de PATEL, FERNANDES e MIOTELLO, 2009):

$$r = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\text{reagentes}]^\alpha \quad (11)$$

onde:

A: Fator pré-exponencial  $\implies 378,2 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$

E: Energia de ativação  $\implies 34442 \text{ J/mol}$

R: Constante universal dos gases perfeitos  $\implies 8,31 \text{ J/mol.K}$

T: Temperatura

$\alpha$ : ordem de reação

$$r = 378,2 \exp\left(-\frac{34442}{RT}\right) [\text{NaBH}_4]^{0,3} [\text{Co} - \text{Ce/HDL}]^{1,2} [\text{NaOH}]^{0,2}$$

### 5.7. Reutilização do catalisador (Co-Ce/HDL)

A reutilização de um catalisador é fator importante no processo reacional, pois a reutilização representa redução do custo do processo, uma vez o que catalisador pode ser utilizado várias vezes. Neste caso, a viabilidade de reutilização é determinada avaliando a taxa de geração de hidrogênio no sistema reacional proposto para cada ciclo catalítico. Uma vez que o catalisador cumpre sua função catalítica com a reação e o catalisador não é consumido, então pode ser reutilizado na reação em outro ciclo.

No caso da reação de hidrogênio através do tetraborato, catalisada por Co-Ce/HDL, o subproduto formado é o  $\text{NaBO}_2$  que eleva o pH final da reação e atinge o valor de 13, portanto, deve-se realizar um método de separação do catalisador de  $\text{NaBO}_2$  residual através de lavagens consecutivas até a solução atingir o pH 5, que é característico do Co-Ce/HDL. A quantidade do catalisador utilizada inicialmente foi de 0,1g, o qual é um valor pequeno em comparação ao  $\text{NaBO}_2$  formado que foi aproximadamente 3,79 g, que ao realizar as sucessivas lavagens perdeu-se massa do catalisador; então, este método para reutilizar o catalisador foi descartado.

Neste caso, para avaliar a reutilização do catalisador usou-se outro método, que consistiu em fazer o procedimento normal da produção de  $\text{H}_2$ , ou seja, colocou-se os reagentes  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{NaOH}$  e o catalisador, anotando os tempos para cada volume até os 100 mL e quando a reação terminou, o que significa que parou de gerar o  $\text{H}_2$ , adicionou-se uma nova carga dos reagentes  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{NaOH}$ , anotando-se o tempo e o volume de hidrogênio gerado. As últimas etapas descritas acima foram repetidas, por mais seis ciclos.

As Figuras 24 e 25 apresentam os ciclos de reutilização para a reação de hidrólise do borohidreto de sódio, com a respectiva geração de hidrogênio em cada ciclo.

Figura 24 – Volume de  $H_2$  vs tempo, para a reutilização do catalisador (0,198 M  $NaBH_4$ , 0,94 M  $NaOH$  e 0,1 g  $Co-Ce/HDL$ )

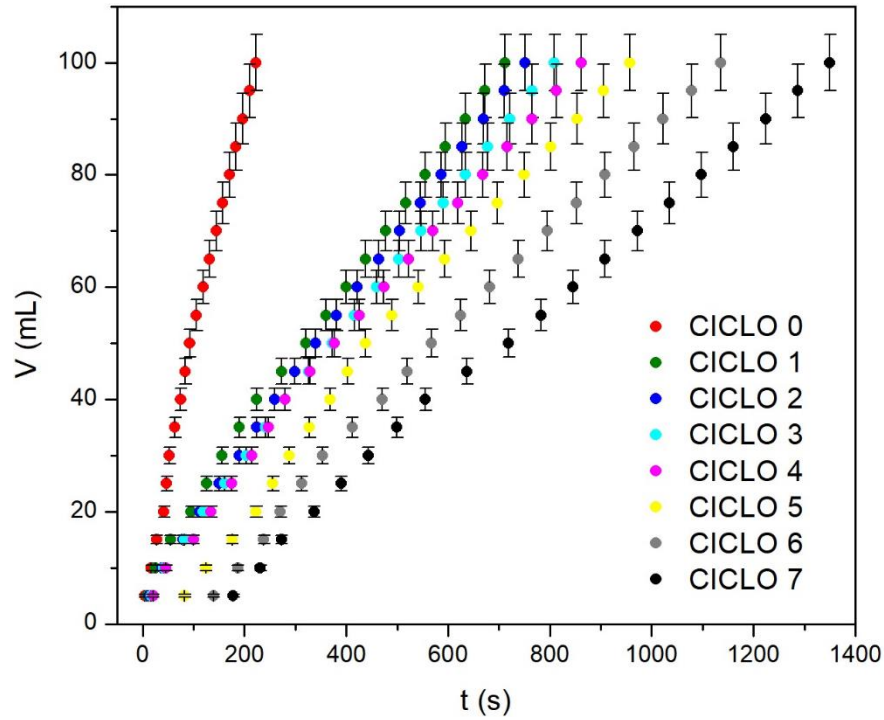
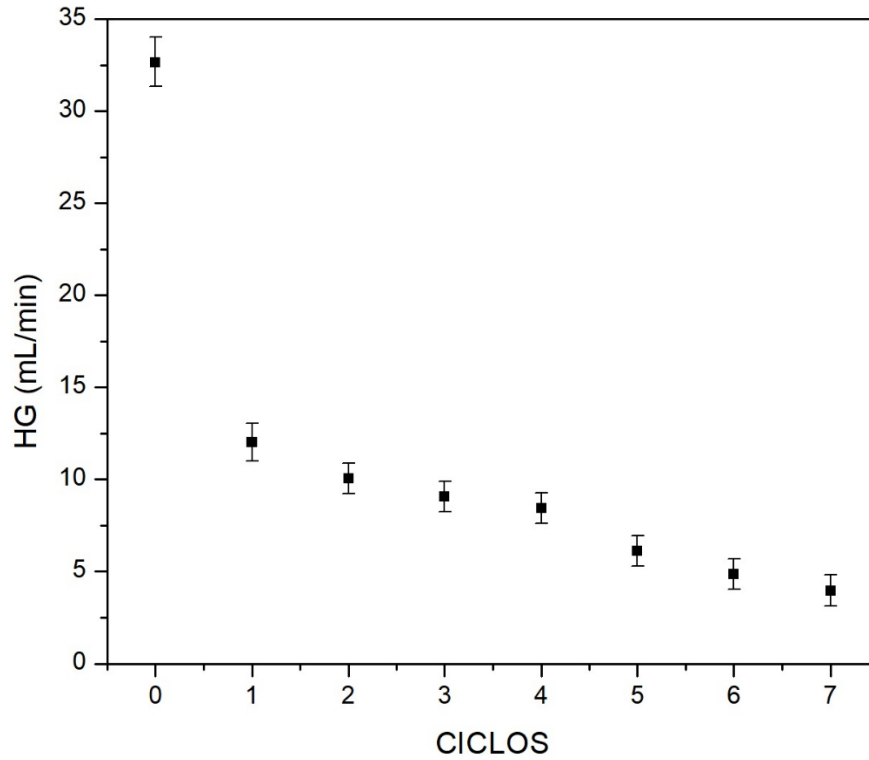


Figura 25 – Taxa de geração  $H_2$  vs ciclos catalíticos (0,198 M  $NaBH_4$ , 0,94 M  $NaOH$  e 0,1 g  $Co-Ce/HDL$ )



As Figuras 24 e 25 mostram como a produção de  $H_2$  se torna lenta com os ciclos de reutilização. No primeiro ciclo tem-se a redução de aproximadamente 64% da eficiência. Nos

ciclos 1 até o 5 os tempos finais de reação são próximos, sendo a diferença de aproximadamente de 1 minuto, e a partir do ciclo 6 e 7 a diferença do tempo final foi de 3 e 4 minutos respectivamente, considerando o volume final de 100 mL. Isto significa que o rendimento do catalisador tendeu a permanecer constante ao longo dos ciclos 1 ao 5, em seguida, diminuiu a produção de H<sub>2</sub> ligeiramente após a quinta reutilização, mas permaneceu estável. Mesmo após o sétimo ciclo o catalisador mostrou excelente atividade para a produção de H<sub>2</sub>, apresentando a taxa de geração de aproximadamente 4 mL/mim. Nas etapas de reutilização a reação se torna lenta devido ao subproduto NaBO<sub>2</sub> que se acumula na solução e na superfície do catalisador diminuindo a acessibilidade dos sítios ativos catalíticos.



## 6 CONCLUSÕES

As caracterizações dos catalisadores mostraram as diferenças do HDL e das duas rotas de sínteses do Co-Ce/HDL. Portanto o catalisador feito pelo método 1 foi bem-sucedido porque a estrutura e composição química foram alcançadas, além disso, foi o mais eficiente na geração de H<sub>2</sub> em relação ao método 2, que não mostrou nenhuma atividade catalítica.

O Co-Ce/HDL mostrou alta atividade catalítica, o que significa que os metais dopantes atingiram o objetivo, portanto o menor tempo da reação catalítica foi de 3,25 minutos para um volume final de H<sub>2</sub> 100 mL e a mais alta taxa de geração de H<sub>2</sub> foi de 52,54 mL/min para as seguintes condições de reação: 0,198 M NaBH<sub>4</sub>, 0,94 M NaOH e 0,1 g de Co-Ce/HDL.

Os seguintes efeitos foram estudados: o efeito do NaBH<sub>4</sub> tem altas taxas de H<sub>2</sub>, pois em mínimas concentrações de NaBH<sub>4</sub> os tempos de reação foram parecidos, o que indica que o NaBH<sub>4</sub> é um bom material armazenador de H<sub>2</sub>. O efeito do catalisador mostrou que ao aumentar a dosagem do catalisador a reação é completada em um curto tempo, tendo assim mais sítios catalíticos ativos que interagem com a solução do NaBH<sub>4</sub>. O efeito do NaOH favorece na produção de H<sub>2</sub>, isso acontece porque em maiores concentrações reduz a atividade da água e atua como inibidor da reação, reduzindo assim a água livre disponível para reagir como o NaBH<sub>4</sub>, além disso melhora a dispersão e evita a agregação do catalisador. Finalmente, o efeito da temperatura, com o aumento da temperatura, facilita a difusão e o transporte de massa, aumentando assim a probabilidade de colisão entre o reagente BH<sub>4</sub><sup>-</sup> e os sítios catalíticos ativos.

A ordem de reação é próxima de zero para os reagentes borohidreto e NaOH, enquanto o catalisador a ordem de reação foi 1,2 o que confirma o excelente desempenho catalítico, portanto melhora a eficiência na geração de H<sub>2</sub> e a energia de ativação foi de 34,44 kJ/mol, o que indica um bom desempenho catalítico, conforme se estabilizou os íons BH<sub>4</sub><sup>-</sup> a frequência de contato entre as moléculas do reagente e o catalisador aumentaram.

A reutilização do catalisador mostrou mais claramente o efeito negativo do NaBO<sub>2</sub>, pois o hidrogênio gerado arrasta o excesso de NaBO<sub>2</sub> de cada ciclo e pelo seu acúmulo, portanto, aumenta a adsorção de NaBO<sub>2</sub>, mas isso não afeta o desempenho do catalisador. Porém o catalisador Co-Ce/HDL apresentou boa estabilidade e atividade catalítica dentro dos 7 ciclos estudados.

De acordo com os resultados obtidos, o catalisador Co-Ce/HDL pode ser usado na produção de H<sub>2</sub> puro, sendo este com potencial fluxo de alimentação para uma célula a combustível tipo PEM, possibilitando gerar energia de baixa escala para dispositivos eletrônicos.

## 7 PERSPECTIVAS

- O próximo passo é compreender e estudar o mecanismo de solubilidade do  $H_2$  no meio reacional. Isso permitirá um melhor conhecimento tanto da produção de  $H_2$  quanto da possibilidade de seu armazenamento simultâneo em um reator batch.
- Para o uso futuro desse vetor energético ( $H_2$ ) em grande escala, são necessárias melhorias na produção de  $H_2$  e regeneração de  $NaBH_4$  para torná-lo possível.
- É essencial fechar o ciclo da reação estudando o subproduto ( $NaBO_2$ ) e encontrar um método economicamente viável para reciclá-lo de volta ao  $NaBH_4$ .
- Dada a crescente necessidade de uma economia verde, os dados obtidos neste trabalho podem proporcionar a adoção da tecnologia de  $H_2$  para alimentar uma célula a combustível tipo PEM em dispositivos eletrônicos, onde o  $H_2$  é produzido e armazenado no mesmo local, de forma segura, estando disponível sob demanda.

## REFERÊNCIAS

ABDELHAMID, H. N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 726-765, 2020.

ADELHELM, P.; DE JONGH, P. E. The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 8, p. 2417-2427, 2011.

ARZAC, G. M.; FERNÁNDEZ, A. Hydrogen production through sodium borohydride ethanolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 15, p. 5326-5332, 2015.

BALBAY, A.; SAKA, C. The effect of the concentration of hydrochloric acid and acetic acid aqueous solution for fast hydrogen production from methanol solution of NaBH<sub>4</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 31, p. 14265-14272, 2018.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494-506, 2019.

DA SILVA, A. F.; DA SILVA DUARTE, J. L.; MEILI, L. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern. **Separation and Purification Technology**, v. 264, p. 118353, 2021.

DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3847-3869, 2020.

DEMIRCI, U. B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40 n. 6, p. 2673-2691, 2015.

DINARI, M.; ALLAMI, H.; MOMENI, M. M. Construction of Ce-doped NiCo-LDH@ CNT nanocomposite electrodes for high-performance supercapacitor application. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 2, p. 1831-1841, 2020.

DING, C.; GAO, Z.; WANG, J.; MA, L.; SHANGGUAN, J.; YUAN, Q.; ZHANG, K. The coralline cobalt oxides compound of multiple valence states deriving from flower-like layered double hydroxide for efficient hydrogen generation from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 2, p. 2390-2404, 2021.

DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148-1156, 2014.

FORANO, C.; COSTANTINO, U.; PRÉVOT, V.; GUEHO, C. T. Layered double hydroxides (LDH). **Developments in clay science**, v. 5, p. 745-782, 2013.

GUILHERME, V. S.; CASTRO, J. A. D. Utilização de gás de coqueria na sinterização de minério de ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, p. 357-362, 2012.

İZGİ, M. S.; BAYTAR, O.; ŞAHİN, Ö.; HOROZ, S. Studies on catalytic behavior of Co–Cr–B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 14, n. 4, p. 1005-1012, 2019.

JUNG, K. W.; LEE, S. Y.; LEE, Y. J. Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spinel-type manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions. **Bioresource technology**, v. 261, p. 1-9, 2018.

KAUR, A.; GANGACHARYULU, D.; BAJPAI, P. K. Catalytic hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O system: effects of catalyst and promoters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 1, p. 131-140, 2018.

KE, D.; TAO, Y.; LI, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, L.; WANG, J.; HAN, S. Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co–B nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 23, p. 7308-7317, 2015.

KOILRAJ, P.; SASAKI, K. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgAl-NO<sub>3</sub>. layered double hydroxide as a magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 984-991, 2016.

KOVAČ, A.; PARANOS, M.; MARCIUŠ, D. Hydrogen in energy transition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 16, p. 10016-10035, 2021.

LEE, J.; SHIN, H.; CHOI, K. S.; LEE, J.; CHOI, J. Y.; YU, H. K. Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) dehydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 2943-2950, 2019.

LEY, M. B.; MEGGOUH, M.; MOURY, R.; PEINECKE, K.; FELDERHOFF, M. Development of hydrogen storage tank systems based on complex metal hydrides. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 5891-5921, 2015.

LUO, Y.; WANG, Q.; LI, J.; XU, F.; SUN, L.; ZOU, Y.; ZHANG, K. Enhanced hydrogen storage/sensing of metal hydrides by nanomodification. **Materials Today Nano**, v. 9, p. 100071, 2020.

MANNA, J.; ROY, B.; PAREEK, D.; SHARMA, P. Hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis using Co-B/AlPO<sub>4</sub> and Co-B/bentonite catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**, 3(4), 157-164, 2017.

MARDANI, H. R. (Cu/Ni)-Al layered double hydroxides Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as efficient magnetic nanocomposite photocatalyst for visible-light degradation of methylene blue. **Research On Chemical Intermediates**, v. 43, n. 10, p. 5795-5810, 2017.

MAZLOOMI, K.; GOMES, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3024-3033, 2012.

MOSTAJERAN, M.; PRÉVOT, V.; MAL, S. S.; MATTIUSI, E.; DAVIS, B. R.; BAKER, R. T. Base-metal catalysts based on porous layered double hydroxides for alkaline-free sodium borohydride hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 20092-20102, 2017.

MUIR, S. S.; YAO, X. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 5983-5997, 2011.

NUNES, H. X.; FERREIRA, M. J. F.; RANGEL, C. M.; PINTO, A. M. F. R. Hydrogen generation and storage by aqueous sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) hydrolysis for small portable fuel cells (H<sub>2</sub>-PEMFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 34, p. 15426-15432, 2016.

PATEL, N.; FERNANDES, R.; MIOTELLO, A. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> with efficient Co-P-B catalyst: a kinetic study. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 2, p. 411-420, 2009

PINTO, A. M. F. R.; FALCAO, D. S.; SILVA, R. A.; RANGEL, C. M. Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 10, p. 1341-1347, 2006.

PRABHUKHOT PRACHI, R.; WAGH MAHESH, M.; GANGAL ANEESH, C. A review on solid state hydrogen storage material. **Adv Energy Power**, v. 4, n. 2, p. 11-22, 2016.

RICHETTA, M.; MEDAGLIA, P.; MATTOCCIA, A.; VARONE, A.; PIZZOFERRATO, R. Layered double hydroxides: tailoring interlamellar nanospace for a vast field of applications. **J. Mater. Sci. Eng.**, v. 6, n. 360, p. 2169-0022, 2017.

RUSMAN, N. A. A.; DAHARI, M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 28, p. 12108-12126, 2016.

RYBKA, K.; MATUSIK, J.; KULIGIEWICZ, A.; LEIVISKÄ, T.; CEMPURA, G. Surface chemistry and structure evaluation of Mg/Al and Mg/Fe LDH derived from magnesite and dolomite in comparison to LDH obtained from chemicals. **Applied Surface Science**, v. 538, p. 147923, 2021.

SAKA, C.; ŞAHİN, Ö.; DEMİR, H.; KARABULUT, A.; SARIKAYA, A. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis with a Cu–Co-based catalyst: a kinetic study. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 37, n. 9, p. 956-964, 2015

SCHNEEMANN, A.; WHITE, J. L.; KANG, S.; JEONG, S.; WAN, L. F.; CHO, E. S.; STAVILA, V. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 22, p. 10775-10839, 2018.

TAMBOLI, A. H.; JADHAV, A. R.; CHUNG, W. J.; KIM, H. Structurally modified cerium doped hydrotalcite-like precursor as efficient catalysts for hydrogen production from sodium borohydride hydrolysis. **Energy**, v. 93, p. 955-962, 2015.

WANG, M. C.; OUYANG, L. Z.; LIU, J. W.; WANG, H.; ZHU, M. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis accelerated by zinc chloride without catalyst: A kinetic study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 48-54, 2017.

XIE, G.; WANG, L.; LI, Z. Progress in metal catalysts for hydrogen generation through hydrolysis of sodium borohydride. **Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)**, v. 36, n. 1, p. 1-9, 2015.

XU, S.; CUI, Y.; YANG, L.; LIU, J. Instant hydrogen production using Ga-In-Sn-Bi alloy-activated Al-water reaction for hydrogen fuel cells. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 12, n. 1, p. 014701, 2020.

YANG, Z.; WANG, F.; ZHANG, C.; ZENG, G.; TAN, X.; YU, Z.; CUI, F. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 83, p. 79415-79436, 2016.

YUAN, X.; JIA, C.; DING, X. L.; MA, Z. F. Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt–Manganese–Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 995-1001, 2012.

Zhang, Q., Wu, Y., Sun, X., & Ortega, J. (2007). Kinetics of catalytic hydrolysis of stabilized sodium borohydride solutions. **Industrial & engineering chemistry research**, 46(4), 1120-1124.

ZHENG, T.; ZHANG, J.; TANG, Y.; WAN, P.; YUAN, Q.; HU, H.; YANG, X. J. Production of High-Purity Hydrogen and Layered Doubled Hydroxide by Hydrolysis of Mg-Al Alloys. **Chemical Engineering & Technology**, v. 44, n. 4, p. 797-803, 2021.

ZOU, Y.; YIN, Y.; GAO, Y.; XIANG, C.; CHU, H.; QIU, S.; SUN, L. Chitosan-mediated Co–Ce–B nanoparticles for catalyzing the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 10, p. 4912-4921, 2018.