



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Andreyra Ferreira Gamba

**ARMAZENAMENTO E LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO:
HIDRÓLISE CATALÍTICA DO BORO-HIDRETO DE SÓDIO EM CONDIÇÕES
BRANDAS PARA APLICAÇÃO ESTACIONÁRIA EM PROTÓTIPO DE PEMFC**

Florianópolis
2024

Andreyana Ferreira Gamba

**ARMAZENAMENTO E LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO:
HIDRÓLISE CATALÍTICA DO BORO-HIDRETO DE SÓDIO EM CONDIÇÕES
BRANDAS PARA APLICAÇÃO ESTACIONÁRIA EM PROTÓTIPO DE PEMFC**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientadora: Prof^a. Dr^a Rosely Aparecida Peralta

Florianópolis

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gamba, Andreyana Ferreira

Armazenamento e liberação de hidrogênio: hidrólise catalítica do borohidreto de sódio em condições brandas para aplicação estacionária em protótipo de PEMFC / Andreyana Ferreira Gamba ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, coorientadora, Rosely Aparecida Peralta, 2024.

158 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Hidrogênio. 3. Catálise heterogênea. 4. Aplicação estacionária. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Peralta, Rosely Aparecida. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Andreyana Ferreira Gamba

Armazenamento e liberação de hidrogênio: hidrólise catalítica do borohidreto de sódio em condições brandas para aplicação estacionária em protótipo de PEMFC

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 30 de abril de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Daniela Zambelli Mezalira, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Bruno Cesar Barroso Salgado, Dr.
Instituto Federal do Ceará

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Química.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof^a Rosely Aparecida Peralta, Dr^a

Florianópolis, 2024

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amparo emocional e espiritual, ao longo da minha trajetória. Aos meus pais, Alvacir e Lolita, pelo suporte e incentivo, por sempre acreditarem em mim e serem a minha força. A meu irmão, Alexandre e cunhada Zenaide, por estarem torcendo por mim, mesmo a 12.545 km de distância.

Ao meu companheiro, Amir, que esteve presente em mais um desafio acadêmico. Agradeço pelo apoio, paciência, amor e serenidade ao longo do projeto. A todos os meus amigos que tornaram essa jornada mais descontraída. Agradecimento especial a Bia M., João, Alves, Buzzi, Truppel, Marie, Lara e Larissa.

A minha orientadora, Prof^a Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pela oportunidade concedida, por confiar no meu trabalho, pelo ensinamento e paciência. A minha coorientadora, a Prof^a. Dr^a Rosely Aparecida Peralta, pelo incentivo e pelo conhecimento em mais um ciclo de orientação. Me encontrei academicamente e sou muito grata. Foi uma honra ser orientada por duas pesquisadoras extraordinárias. A todos os integrantes do LEMA e do LABINC pelas contribuições. Aos colegas que dividi bancada – Luisa, Alberto e André. Agradecimento especial a Maíra e a Manu, vocês foram fundamentais para a construção do meu conhecimento.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Ao Programa de Pós-Graduação em Química, ao Departamento de Química e Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, pela infraestrutura. À Central de Análise da Química e Central de Análises da Engenharia Química e de Alimentos pelas análises concedidas. Agradecimento especial a professora Tatiane A. Maranhão, ao Professor Daniel L.G. Borges e ao Edu pelas análises de ICP-MS. Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC pelas análises de SEM.

Ao Programa de Inovação em Hidrogênio Verde (iH₂ Brasil), ao projeto H₂Brasil e à GIZ Brasil pelo apoio financeiro. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação é reconhecida pela assistência durante os experimentos de Espectrometria de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

RESUMO

As mudanças climáticas têm impulsionado uma transição energética, de modo a substituir fontes não renováveis por energias renováveis. O hidrogênio (H_2) surge como uma alternativa viável em razão de sua alta densidade energética e versatilidade para aplicações de mobilidade e estacionárias. Entretanto, o armazenamento do hidrogênio tem sido o fator limitante desta tecnologia, o que exige a investigação de novas abordagens. Os hidretos metálicos, como o borohidreto de sódio ($NaBH_4$), se apresentam como uma opção promissora, contudo, exigem o uso de catalisadores para liberar o H_2 rapidamente em condições ambiente. Neste cenário, este estudo visou desenvolver um catalisador eficiente para a hidrólise catalítica do $NaBH_4$, permitindo a geração de hidrogênio em condições brandas de reação, através de uma metodologia de síntese simples e econômica. Diferentes catalisadores monometálicos e bimetálicos constituídos de cobalto (Co) e molibdênio (Mo) em diferentes proporções (1:1, 2:1 e 3:1, razão mássica dos precursores de Co:Mo) suportados em g- C_3N_4 foram sintetizados e caracterizados por adsorção física de nitrogênio, FTIR, TEM, SEM, TGA, XRD, ICP-MS e XPS. O catalisador que melhor atendeu aos objetivos propostos neste projeto foi o CoMo/g- C_3N_4 com a razão mássica dos precursores de Co:Mo de 1:1. Esse catalisador foi submetido a um estudo cinético, onde avaliou-se o efeito da temperatura, concentração de $NaBH_4$, concentração de NaOH e concentração de catalisador. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de hidrólise do $NaBH_4$ foram determinados, assim como a lei de velocidade com as respectivas ordens. O catalisador 1:1 CoMo/g- C_3N_4 apresentou uma energia de ativação favorável para a hidrólise do $NaBH_4$ ($22,90 \pm 0,99 \text{ kJ mol}^{-1}$), menor do que outros catalisadores descritos na literatura (faixa de 41,15 - 57,80 kJ mol^{-1}), indicando sua eficiência catalítica. Além disso, exibiu excelente atividade em até 8 ciclos de utilização, mantendo até 80% de sua atividade catalítica por cinco ciclos e seletividade por oito ciclos. A baixa lixiviação de cobalto (<1,0% em massa) e moderada perda de molibdênio (13,0%, em massa) destaca a razoável estabilidade do catalisador. A prova de conceito do catalisador foi avaliada em um protótipo de célula a combustível simulando uma aplicação estacionária operando em batelada, onde demonstrou a capacidade de sustentar a operação da célula por cinco horas, gerando hidrogênio para alimentar a célula e acionar um ventilador, a uma taxa de fluxo mínima de $18,5 \text{ mL min}^{-1}$. Esta pesquisa contribui com um avanço no setor de armazenamento de H_2 , apresentando um catalisador de simples obtenção para a liberação eficiente de H_2 do armazenador $NaBH_4$ e demonstra a viabilidade de integrar o $NaBH_4$ com uma célula a combustível em uma aplicação estacionária.

Palavras-chave: hidrogênio, catalisador heterogêneo, borohidreto de sódio, condições brandas, aplicação estacionária.

ABSTRACT

Climate change has been driving an energy transition, aiming to replace non-renewable sources with renewable energies. Hydrogen (H₂) emerges as a viable alternative due to its high energy density and versatility for both mobility and stationary applications. However, hydrogen storage has been the limiting factor in this technology, demanding the investigation of new approaches. Metal hydrides, such as sodium borohydride (NaBH₄), present themselves as a promising option; however, they require the use of catalysts to release H₂ rapidly under ambient conditions. In this scenario, this study aimed to develop an efficient catalyst for the catalytic hydrolysis of NaBH₄, allowing hydrogen generation under mild reaction conditions through a simple and economical synthesis methodology. Different monometallic and bimetallic catalysts consisting of cobalt (Co) and molybdenum (Mo) in different proportions (1:1, 2:1, and 3:1, mass ratio of Co:Mo precursors) supported on g-C₃N₄ were synthesized and characterized by physical nitrogen adsorption, FTIR, TEM, SEM, TGA, XRD, ICP-MS, and XPS. The catalyst that best met the objectives proposed in this project was the CoMo/g-C₃N₄ with a mass ratio of Co:Mo precursors of 1:1. This catalyst underwent a kinetic study, evaluating the effect of temperature, NaBH₄ concentration, NaOH concentration, and catalyst concentration. The kinetic and thermodynamic parameters of the NaBH₄ hydrolysis reaction were determined, as well as the rate law with their respective orders. The 1:1 CoMo/g-C₃N₄ catalyst exhibited a favorable activation energy for NaBH₄ hydrolysis ($22.90 \pm 0.99 \text{ kJ mol}^{-1}$), lower than other catalysts described in the literature (range of $41.15 - 57.80 \text{ kJ mol}^{-1}$), indicating its catalytic efficiency. Additionally, it showed excellent activity for up to 8 cycles of use, maintaining up to 80% of its catalytic activity for five cycles and selectivity for eight cycles. The low cobalt leaching (<1.0% by mass) and moderate molybdenum loss (13.0% by mass) highlight the reasonable stability of the catalyst. The proof of concept of the catalyst was evaluated in a fuel cell prototype simulating a batch-operating stationary application, where it demonstrated the ability to sustain cell operation for five hours, generating hydrogen to power the cell and operate a fan, at a minimum flow rate of 18.5 mL min^{-1} . This research contributes to an advancement in the H₂ storage sector, presenting a readily available catalyst for the efficient release of H₂ from the NaBH₄ storage medium and demonstrates the feasibility of integrating NaBH₄ with a fuel cell in a stationary application.

Keywords: hydrogen, heterogeneous catalyst, sodium borohydride, mild conditions, stationary application.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificações do hidrogênio de acordo com a sua origem.	25
Figura 2 - Densidade gravimétrica de energia e densidade volumétrica de energia em função do material.	27
Figura 3 - Diferentes maneiras de armazenar hidrogênio.	28
Figura 4 - Armazenamento de 4 kg de hidrogênio de diferentes modos e os volumes ocupados.	28
Figura 5 - (a) Estrutura do NaBH_4 representada da ponte entre o cátion Na^+ e o ânion $[\text{BH}_4]^-$ em tetraedro; (b) Estrutura cúbica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	31
Figura 6 - Os metais mais utilizados para a hidrólise catalítica do borohidreto de sódio.	35
Figura 7 - Esquema genérico do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.	38
Figura 8 - Esquema genérico de um mecanismo de Eley-Rideal.	38
Figura 9 - Principais formas de pellets.	40
Figura 10 – Representação esquemática de um reator em batelada.	41
Figura 11 – Representação esquemática representando os reatores contínuos: (a) CSTR; (b) PRF; (c) PBR.	42
Figura 12 - Figura genérica de uma célula a combustível (FC).	43
Figura 13 - Esquema genérica de uma PEMFC.	44
Figura 14 - Imagem da prensa hidráulica de 15 Ton prensando o pó no molde adotado.	49
Figura 15 - Sistema de geração de hidrogênio, componentes: (1) Chapa de aquecimento magnética; (2) balão de 100 mL; (3) Termopar; (4) Frasco com água para o deslocamento via hidrogênio; (5) Balança.	54
Figura 16 - Catalisadores em pó sintetizados, onde da esquerda para direita (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; (c) 2:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; (d) 3:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; (e) $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$; (f) $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$	59
Figura 17 - Micrografia resultante da análise de SEM com uma ampliação de 2000x dos catalisadores (a) suporte $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) bimetálico 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; (c) monometálico $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$; (d) monometálico $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$	60
Figura 18 - Micrografia resultante da análise de TEM do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a) Campo claro com ampliação de 10 μm ; (b) Campo escuro com ampliação de 10 μm ; (c) Ampliação de 5 μm ; (d) Ampliação de 2 μm	62

Figura 19 - Micrografia resultante da análise de TEM do Mo/g-C ₃ N ₄ (a) Campo claro com ampliação de 10 μm; (b) Campo escuro com ampliação de 10 μm.....	63
Figura 20 - Análise de TEM/EDS do catalisador Mo/g-C ₃ N ₄	63
Figura 21 - Micrografia resultante da análise de TEM do Co/g-C ₃ N ₄ com ampliação de 50 nm.	64
Figura 22 - Análise de TEM/EDS do catalisador Co/g-C ₃ N ₄	64
Figura 23 - Micrografia resultante da análise de TEM do CoMo/g-C ₃ N ₄ na razão 1:1 Co:Mo dos precursores, com ampliação de 100 nm.	65
Figura 24 - Gráfico resultante da análise de TEM/EDS do catalisador CoMo/g-C ₃ N ₄ na razão 1:1 Co:Mo dos precursores.	65
Figura 25 - Mapeamento dos elementos presentes na superfície da partícula analisada de CoMo/g-C ₃ N ₄ na razão 1:1 Co:Mo dos precursores (a) Co; (b) Mo; (c) O ₂	66
Figura 26 - Imagens de SAED do (a) g-C ₃ N ₄ ; (b) 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ ; (c) Mo/g-C ₃ N ₄ ; (d) Co/g-C ₃ N ₄	67
Figura 27 - HRTEM do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ e d-spacing calculados.	68
Figura 28 - Difratoograma do g-C ₃ N ₄ com os principais planos sinalizados.....	69
Figura 29 - Difratoograma do suporte g-C ₃ N ₄ , dos catalisadores monometálicos e dos catalisadores bimetálicos sobrepostos.....	70
Figura 30 - Espectro de XPS do g-C ₃ N ₄ puro (a) Survey (espectro de pesquisa); (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s.	75
Figura 31 - Espectro de XPS (a) Co 2p do catalisador monometálico de cobalto (Co/g-C ₃ N ₄); (b) Mo 3d do catalisador monometálico de molibdênio (Mo/g-C ₃ N ₄).	76
Figura 32 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (a) Survey (espectro de pesquisa); (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s; (e) Co 2p; (f) Mo 3d.....	77
Figura 33 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do g-C ₃ N ₄ , Co/g-C ₃ N ₄ , Mo/g-C ₃ N ₄ e CoMo/g-C ₃ N ₄ em diferentes razões de Co:Mo.	82
Figura 35 - Espectro de FTIR dos materiais sintetizados, onde (a) g-C ₃ N ₄ e (b) g-C ₃ N ₄ , Co/g-C ₃ N ₄ , Mo/g-C ₃ N ₄ e CoMo/g-C ₃ N ₄ em diferentes razões de Co:Mo.	84
Figura 36 - Curvas de TGA em atmosfera de N ₂ do g-C ₃ N ₄ , Co/g-C ₃ N ₄ e Mo/g-C ₃ N ₄ CoMo/g-C ₃ N ₄ nas diferentes razões de cobalto e molibdênio.	85
Figura 37 - Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perdas de massa do g-C ₃ N ₄	86

Figura 38 - Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perdas de massa de a) 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ ; b) 2:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ ; c) 3:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	87
Figura 39 - Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perdas de massa de a) Co/g-C ₃ N ₄ ; b) Mo/g-C ₃ N ₄	88
Figura 40 – Hidrólise catalítica de borohidreto de sódio a 298 K e pH>11 (a) Conversão (%) em função da razão de cobalto:molibdênio após 8 minutos de reação; (b) Volume de hidrogênio gerado (mL) produzido em função do tempo de reação utilizando diferentes catalisadores (Condições da reação: Concentração de NaBH ₄ : 15,0 g L ⁻¹ , concentração de catalisador: 10,0 g L ⁻¹ , concentração de NaOH: 50,0 g L ⁻¹)......	89
Figura 41 – Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH ₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ e diferentes concentrações iniciais de NaBH ₄ . (Condições de reação: Concentração de catalisador: 10,0 g L ⁻¹ , concentração de NaOH: 50,0 g L ⁻¹ , Temperatura: 298 K, pH > 11; Concentrações iniciais de NaBH ₄ avaliadas: 5,0 g L ⁻¹ , 10,0 g L ⁻¹ , 13,5 g L ⁻¹ , 15,0 g L ⁻¹ e 18,0 g L ⁻¹)......	92
Figura 42 – Conversão de NaBH ₄ para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes concentrações iniciais de NaBH ₄ (g L ⁻¹) (5,0 g L ⁻¹ ; 10,0 g L ⁻¹ ; 13,5 g L ⁻¹ ; 15,0g L ⁻¹ ; 18,0 g L ⁻¹), com 10,0 g L ⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ e 50,0 g L ⁻¹ de NaOH, a 298 K e pH>11.....	93
Figura 43 - Representação logarítmica da velocidade inicial (v ₀) em função da concentração de inicial de NaBH ₄ (C ₀), com as informações do R ² e equação da reta, como slope e o intercept, mantendo as concentrações de NaOH (50,0 g L ⁻¹) e catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (10,0 g L ⁻¹) constantes, a 298 K e pH>11.....	94
Figura 44 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH ₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ e diferentes dosagens iniciais de catalisador. (Condições de reação: Concentração de NaBH ₄ : 15,0 g L ⁻¹ , concentração de NaOH: 50,0 g L ⁻¹ , Temperatura: 298 K, pH > 11; Dosagens de catalisador avaliadas: 0,0 g L ⁻¹ ; 2,0 g L ⁻¹ ; 5,0 g L ⁻¹ ; 7,5 g L ⁻¹ ; 10,0 g L ⁻¹ ; 12,5 g L ⁻¹)......	95
Figura 45 - Conversão de NaBH ₄ para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes dosagens iniciais de catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (2,0 g L ⁻¹ ; 5,0 g L ⁻¹ ; 7,5 g L ⁻¹ ; 10,0 g L ⁻¹ ; 12,5 g L ⁻¹), com concentração inicial de 15,0 g L ⁻¹ de NaBH ₄ e 50,0 g L ⁻¹ de NaOH, a 298 K e pH>11.	96

Figura 46 - Representação logarítmica da velocidade inicial (v_0) em função da concentração de inicial do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (C_0), com as informações de R^2 e equação da reta, slope e o intercept, com as concentrações de NaOH (50,0 g L ⁻¹) e NaBH ₄ (15,0 g L ⁻¹) constante, a 298 K e pH>11.	97
Figura 47 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH ₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ e diferentes concentrações iniciais de NaOH. (Condições de reação: Concentração de NaBH ₄ : 15,0 g L ⁻¹ , concentração de catalisador: 10,0 g L ⁻¹ , Temperatura: 298 K, pH > 11; Concentrações de NaOH avaliadas 0,0 g L ⁻¹ ; 5,0 g L ⁻¹ ; 12,5 g L ⁻¹ ; 25,0 g L ⁻¹ ; 37,5 g L ⁻¹ ; 50,0 g L ⁻¹).....	98
Figura 48 - Conversão de NaBH ₄ para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes concentrações iniciais de NaOH (g L ⁻¹) (0,0 g L ⁻¹ ; 5,0 g L ⁻¹ ; 12,5 g L ⁻¹ ; 25,0 g L ⁻¹ ; 37,5 g L ⁻¹ ; 50,0 g L ⁻¹), com 15,0 g L ⁻¹ de NaBH ₄ e 10,0 g L ⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ , a 298 K.	99
Figura 49 - Representação logarítmica da velocidade inicial (v_0) em função da concentração inicial de NaOH (C_0), com as informações de R^2 e equação da reta, como slope e o intercept, mantendo as concentrações de NaBH ₄ (15,0 g L ⁻¹) e catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (10,0 g L ⁻¹) constante a 298 K e pH>11.....	101
Figura 50 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH ₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ em diferentes temperaturas. (Condições de reação: Concentração de NaBH ₄ : 15,0 g L ⁻¹ , concentração de catalisador: 10,0 g L ⁻¹ , concentração de NaOH: 50,0 g L ⁻¹ , pH > 11; Temperaturas avaliadas: 298 K; 308 K; 313 K; 318 K; 328 K).	102
Figura 51 - Gráfico de Arrhenius de ln(k) em função de 1/T (K ⁻¹) e a energia de ativação calculada usando a constante do gás ideal ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}$) na hidrólise catalítica de 15,0 g L ⁻¹ de NaBH ₄ com 10,0 g L ⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ , 50,0 g L ⁻¹ de NaOH e em pH>11.....	103
Figura 52 - Conversão de NaBH ₄ para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes temperaturas (K) (298 K; 308 K; 313 K; 318 K; 328 K), com 15,0 g L ⁻¹ de NaBH ₄ , 10,0 g L ⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ e 50,0 g L ⁻¹ de NaOH, em pH>11.	105
Figura 53 - Gráfico de Eyring de ln(k/T) em função de 1/T com 10,0 g L ⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ , 50,0 g L ⁻¹ de NaOH e 15,0 g L ⁻¹ de NaBH ₄ , com as informações de entalpia e entropia de ativação, bem como o R^2 , apresentados.....	106

Figura 54 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH ₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ em diferentes solventes, onde a linha preta refere-se a 10 mL de água e a linha vermelha a 10 mL de água deuterada. (Condições de reação: Concentração de NaBH ₄ : 15,0 g L ⁻¹ , concentração de catalisador: 10,0 g L ⁻¹ , concentração de NaOH: 50,0 g L ⁻¹ , pH>11 e pD>11, a 298 K).....	107
Figura 55 - Gráfico do consumo de NaBH ₄ e evolução do H ₂ ao longo de 12 minutos, onde a linha com triângulo refere-se a reação com 10 mL de D ₂ O e a linha com quadrado refere-se a 10 mL de D ₂ O (Condições de reação: Concentração de catalisador: 10,0 g L ⁻¹ de catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ ; Concentração de NaBH ₄ : 15,0 g L ⁻¹ de NaBH ₄ ; Concentração de NaOH: 50,0 g L ⁻¹ , 298 K, pH>11 e pD>11).....	107
Figura 56 - HGR e porcentagem de conversão em função do número de ciclos do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (10,0 g L ⁻¹) frente a reação de hidrólise alcalina (50,0 g L ⁻¹ de NaOH) do NaBH ₄ (15,0 g L ⁻¹), a 298 K e pH>11.....	110
Figura 57- Gráfico do consumo de NaBH ₄ e evolução do H ₂ ao longo de 12 minutos, utilizando a lei de velocidade expressa na Equação 19 e dados experimentais. (Condições de reação: Concentração de catalisador: 10,0 g L ⁻¹ de catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ ; Concentração de NaBH ₄ : 15,0 g L ⁻¹ de NaBH ₄ ; Concentração de NaOH: 50,0 g L ⁻¹ , 298 K e pH>11).	113
Figura 58 - Difratoograma do (a) catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ após os oito ciclos de reação; (b) do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ antes e após os oito ciclos de reação.	114
Figura 59 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ após os oito ciclos (a) Survey (espectro de pesquisa); (b) B 1s; (c) Na 1s; (d) O 1s.....	117
Figura 60 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (a) Co 2p; (b) Mo 3d.....	118
Figura 61 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ (a) C 1s; (b) N 1s.....	119
Figura 62 - Morfologia do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ após 8 ciclos com (a) ampliação de 2000x e (b) ampliação de 1000x em microscopia eletrônica de varredura (SEM).	120
Figura 63 - Espectro de FTIR do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ antes da reação de hidrólise do NaBH ₄ e após 8 ciclos.	121

Figura 64 - Pellet do catalisador CoMo/g-C₃N₄ (a) Vista superior; (b) Vista Isométrica 125

Figura 65 - Imagem do bolhometro utilizado para calibrar o rotâmetro e o protótipo ao lado equipado com: 1) tanque de alimentação; 2) rotâmetro; 3) célula a combustível; 4) ventilador; 5) manômetros; 6) tanque de armazenamento..... 126

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Esquema reacional da síntese do nitreto de carbono grafitico (g-C ₃ N ₄).	47
Esquema 2 - Diagrama esquemático da preparação do catalisador CoMo/g-C ₃ N ₄ . .	47
Esquema 3 - Diagrama do protótipo simulando uma aplicação estacionária com uma PEMFC.....	57
Esquema 4 - Mecanismo proposto para a reação de hidrólise do borohidreto de sódio catalisada pelo catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Hidretos metálicos e a capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio.....	30
Tabela 2 - Identificação dos catalisadores com diferentes razões mássicas dos precursores de cobalto, molibdênio e g-C ₃ N ₄ , identificados conforme a porcentagem em massa do precursor adicionado.	48
Tabela 3 - Composição química elementar superficial do catalisador CoMo/g-C ₃ N ₄ em diferentes concentrações de metal e de g-C ₃ N ₄	71
Tabela 4 - Razão mássica nominal Co:Mo e a razão mássica obtida pelo XPS Co:Mo. Essas razões são referentes aos metais e não aos precursores.	71
Tabela 5 - Energias de ligação e resultados da deconvolução do CoMo/g-C ₃ N ₄ em diferentes concentrações de metal e g-C ₃ N ₄ a partir dos espectros de XPS.....	73
Tabela 6 - Análise elementar em porcentagem atômica dos elementos presentes no catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ por meio do XPS e ICP-MS, assim como o valor nominal para os elementos e as razões atômicas Co:Mo.....	79
Tabela 7 – Parâmetros de medição de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores em diferentes concentrações de cobalto, molibdênio e g-C ₃ N ₄ , com porcentagem atômica obtida do XPS (%at) e o raio iônico do metal (nm).	80
Tabela 8 – Resumo das principais atribuições das bandas (cm ⁻¹) nos espectros de FTIR referentes aos grupos funcionais dos materiais sintetizados: g-C ₃ N ₄ , Co/g-C ₃ N ₄ , Mo/g-C ₃ N ₄ e CoMo/g-C ₃ N ₄ em diferentes razões dos precursores de Co:Mo.	85
Tabela 9 - Comparação da performance de diferentes catalisadores frente a hidrólise do NaBH ₄ em condições semelhantes (25 °C).....	90
Tabela 10 - Diferentes catalisadores e Energia de Ativação (kJ mol ⁻¹) para hidrólise do NaBH ₄ a 298 K.	104
Tabela 11 - Comparativo de catalisadores descritos na literatura e sua reciclabilidade.	110
Tabela 12 - Valores médio, e desvio padrão, de cobalto e molibdênio que lixiviam durante os oito ciclos, dados obtidos pelo ICP com LOD =0,07 mg L ⁻¹ e LOQ = 0,21 mg L ⁻¹ para cobalto e LOD=0,17 mg L ⁻¹ e LOQ=0,51 mg L ⁻¹ para molibdênio.	111
Tabela 13 - Composição química elementar superficial do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ antes e após os oito ciclos em porcentagem atômica.	114

Tabela 14 - Energias de ligação e resultados de deconvolução do catalisador 1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ antes e após os oito ciclos a partir dos espectros de XPS.	115
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

LEMA	Laboratório de energia e meio ambiente
LABINC	Laboratório de bioinorgânica e cristalografia Ademir Neves
PEMFC	Célula a combustível membrana trocadora de prótons
FC	Célula a combustível
DMFC	Célula a combustível de metanol direto
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
AFC	Célula a combustível alcalina
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
XRD	Difratometria de raios X
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
SAED	Difração de elétrons por área selecionada
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
SP	Satélite pico
HGR	Taxa de geração de hidrogênio
PBR	Reator contínuo de leito fixo
CSTR	Reator contínuo com agitação contínua
PRF	Reator contínuo tubular
GEE	Gases do efeito estufa
IRENA	Agência Internacional de Energias Renováveis
US-DoE	Departamento de Energia dos Estados Unidos
LOHC	Líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio
E_a	Energia de ativação
$\Delta H^\#$	Entalpia de ativação

ΔS^\ddagger	Entropia de ativação
ΔG^\ddagger	Energia livre de Gibbs de transição
K_B	Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
h	Constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$)
v_0	Velocidade inicial
C_0	Concentração inicial
k	Constante de velocidade
k'	Constante de <i>pseudo ordem</i>
a, b, c	Ordens aparente da reação
A	Parâmetro de Arrhenius (fator pré-exponencial)
R	Constante dos gases ideais ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}$)
L-H	Langmuir-Hinshelwood
FFT	Transformada de Fourier rápida
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafitico
Co/g-C ₃ N ₄	Catalisador de cobalto suportado em nitreto de carbono grafitico
Mo/g-C ₃ N ₄	Catalisador de molibdênio suportado em nitreto de carbono grafitico
CoMo/g-C ₃ N ₄	Catalisador de cobalto e molibdênio suportado em nitreto de carbono grafitico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	MUDANÇAS CLIMÁTICAS E A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA	24
3.2	HIDROGÊNIO	25
3.3	ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO	27
3.4	HIDRETOS METÁLICOS.....	29
3.4.1	Borohidreto de sódio (NaBH₄)	31
3.5	CATALISADORES	32
3.5.1	Catalisadores para a hidrólise do borohidreto de sódio	33
3.5.1.1	<i>Estudo cinético e o mecanismo de reação da hidrólise catalítica do borohidreto de sódio</i>	36
3.5.2	Peletização de catalisadores	39
3.5.2.1	<i>Modos de operação dos reatores para catálise heterogênea</i>	40
3.6	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	42
3.6.1	Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) .	44
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
4.1	MATERIAIS.....	46
4.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES	46
4.2.1	Síntese do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄)	46
4.2.2	Síntese dos catalisadores CoMo/g-C₃N₄	47
4.2.3	Peletização do catalisador	48
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	49
4.3.1	Adsorção física de nitrogênio	49
4.3.2	Difração de raios X (XRD)	50
4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	51
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	51
4.3.5	Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	51
4.3.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	52
4.3.7	Análise Termogravimétrica (TGA)	52

4.3.8	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	
	52	
4.4	LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA HIDRÓLISE DO NaBH_4 PROMOVIDA PELO CATALISADOR $\text{CoMo}/\text{G-C}_3\text{N}_4$ EM PÓ EM UM REATOR EM BATELADA.....	53
4.4.1	Estudo cinético da hidrólise catalítica do NaBH_4	55
4.4.2	Estabilidade e reciclabilidade do catalisador em pó	56
4.5	PROVA DE CONCEITO EM PROTÓTIPO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC).....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ.....	59
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	60
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	61
5.1.3	Difração de raios X (XRD)	68
5.1.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	70
5.1.5	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	79
5.1.6	Adsorção física de nitrogênio	80
5.1.7	Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	83
5.1.8	Análise Termogravimétrica (TGA)	85
5.2	LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA HIDRÓLISE DO NaBH_4 PROMOVIDA PELO CATALISADOR $\text{CoMo}/\text{G-C}_3\text{N}_4$ EM PÓ EM UM REATOR BATELADA.....	88
5.3	ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DO NaBH_4 PROMOVIDA PELO CATALISADOR 1:1 $\text{CoMo}/\text{G-C}_3\text{N}_4$ EM PÓ EM UM REATOR BATELADA.....	91
5.3.1	Efeito da concentração de NaBH_4 na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 $\text{CoMo}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	91
5.3.2	Efeito da concentração de catalisador na velocidade de evolução de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 $\text{CoMo}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	95
5.3.3	Efeito na concentração de NaOH na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 $\text{CoMo}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	98
5.3.4	Efeito da temperatura na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 $\text{CoMo}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	102
5.3.5	Efeito isotópico de solvente na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 $\text{CoMo}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	106

5.4	ESTABILIDADE E RECICLABILIDADE DO CATALISADOR EM PÓ CoMo/G-C ₃ N ₄	109
5.4.1	Análise da estabilidade e reciclabilidade.....	109
5.4.2	Caracterização do catalisador em pó após reciclabilidade.....	113
5.4.3	Possível mecanismo para a hidrólise do NaBH₄ catalisada pelo catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄	122
5.5	CATALISADOR CoMo/G-C ₃ N ₄ PELETIZADO.....	124
5.6	PROVA DE CONCEITO EM PROTÓTIPO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC) EM BATELADA.....	125
6	CONCLUSÃO	128
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	129
	APÊNDICE A – MICROGRAFIA DE SEM DO SUPORTE G-C₃N₄ (A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	147
	APÊNDICE B – MICROGRAFIA DO CATALISADOR BIMETÁLICO CoMo/G-C₃N₄ (A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X.	147
	APÊNDICE C – MICROGRAFIA DO CATALISADOR MONOMETÁLICO Mo/G-C₃N₄ (A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X. ..	147
	APÊNDICE D – MICROGRAFIA DO CATALISADOR MONOMETÁLICO Co/G-C₃N₄ (A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X....	148
	APÊNDICE E - ESPECTROS D XPS DO CATALISADOR MONOMETÁLICO DE Co/G-C₃N₄ (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s.	148
	APÊNDICE F - ESPECTROS DE XPS DO CATALISADOR MONOMETÁLICO DE Mo/G-C₃N₄ (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s.	149
	APÊNDICE G - ESPECTROS DE XPS DO CATALISADOR BIMETÁLICO DE CoMo/G-C₃N₄ NA RAZÃO MÁSSICA DOS PRECURSORES DE 2:1 Co:Mo (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s; (E) Co 2p; (F) Mo 3d.150	
	APÊNDICE H - ESPECTROS DE XPS DO CATALISADOR BIMETÁLICO DE CoMo/G-C₃N₄ NA RAZÃO MÁSSICA DOS PRECURSORES DE 3:1 Co:Mo (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s; (E) Co 2p; (F) Mo 3d..151	
	APÊNDICE I – MICROGRAFIA DO CATALISADOR MICROGRAFIA DO CATALISADOR BIMETÁLICO CoMo/G-C₃N₄ APÓS O USO COM	

**AMPLIAÇÃO DE 500X EM PARTÍCULAS DIFERENTES; (A) PARTÍCULAS
EM FORMA DE HASTES (B) AGLOMERADO COM HASTES. 152**

1 INTRODUÇÃO

Em 2015, o Acordo de Paris foi abonado por 195 países, com o intuito de reduzir o aquecimento global.^{1,2} Este acordo reconhece a necessidade de combater as mudanças climáticas ocasionadas pela emissão massiva de gases do efeito estufa, os quais são provenientes da queima dos combustíveis fósseis.² Levando isso em conta, as energias renováveis têm sido apontadas como alternativas para a substituição destes combustíveis. Dentre estas, o hidrogênio (H_2) destaca-se por conta de sua alta densidade gravimétrica de energia (140 MJ kg^{-1}), podendo ser utilizado para a mobilidade, aplicações estacionárias, assim como para armazenamento e transporte de energia.³

Não obstante, o uso extensivo do hidrogênio enfrenta desafios significativos devido à sua baixa densidade e capacidade volumétrica de energia ($0,0899 \text{ g cm}^{-3}$ e $2,22 \text{ kWh L}^{-1}$), o que dificulta o seu transporte e armazenamento.^{3,4} Uma alternativa para o armazenamento e transporte seguro do hidrogênio é o uso de hidretos metálicos, com destaque para o borohidreto de sódio ($NaBH_4$), devido à sua capacidade teórica elevada de armazenamento de hidrogênio (10,8% m/m), características de segurança e estabilidade.⁵ Embora promissor, sua auto-hidrólise à temperatura ambiente é lenta e resulta numa baixa conversão do $NaBH_4$ em hidrogênio (7-8%).⁶ Para viabilizar o seu uso como armazenador de hidrogênio é essencial o emprego de catalisadores para a sua hidrólise, os quais devem ser capazes de manter a taxa de hidrólise elevada e constante ao longo do tempo.⁷

Os catalisadores de cobalto têm sido amplamente estudados para catalisar a hidrólise do $NaBH_4$, porém, a desativação destes catalisadores causada pelos subprodutos de borato é um desafio significativo.⁶ Nesse cenário, o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos se destaca como uma perspectiva promissora para mitigar a desativação catalítica.⁸ O molibdênio, entre outros metais, tem sido identificado como uma escolha viável para essa abordagem e atuação como promotor.⁹ Ademais, os suportes de carbono dopados com nitrogênio, como o nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$), são reconhecidos por sua capacidade de estabilizar intermediários reacionais, resultando em uma maior velocidade de reação.^{10,11}

Diante desses desafios, este projeto propõe o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bimetálicos de cobalto e molibdênio suportados em

g-C₃N₄, visando a aplicação na hidrólise do NaBH₄ em condições brandas. Uma metodologia simplificada de impregnação assistida por ultrassom foi proposta neste trabalho para reduzir os custos da síntese, juntamente com o uso de catalisadores não nobres (em diferentes proporções mássicas dos precursores) e suportes de fácil obtenção (como o nitreto de carbono grafitico). Todos os catalisadores foram caracterizados antes e após as reações para avaliar os subprodutos gerados na hidrólise catalítica do NaBH₄.

O estudo cinético e a otimização das condições operacionais foram realizadas para o catalisador mais eficiente dentre os sintetizados neste trabalho e com maior conversão do reagente NaBH₄. Baseando-se nos dados experimentais e fundamentando-se na revisão da literatura, um mecanismo reacional foi proposto. Além disso, a integração do sistema de armazenamento de hidrogênio (NaBH₄) com um protótipo de célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) foi explorada em batelada, simulando uma aplicação estacionária, onde avaliou-se o tempo de descarga e tempo de sustentação da PEMFC. Por fim, um método alternativo de obtenção de pellets do catalisador heterogêneo foi testado, para sua avaliação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores heterogêneos bimetálicos, suportados em nitreto de carbono grafitico, aplicados à liberação catalítica de hidrogênio através da reação de hidrólise do borohidreto de sódio, sob condições brandas, para aplicação estacionária em PEMFC, e avaliar o efeito promotor do molibdênio na atividade dos catalisadores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência das diferentes proporções de metais não nobres (cobalto e molibdênio) na atividade dos catalisadores heterogêneos frente a hidrólise do borohidreto de sódio e identificar se há um efeito promotor do molibdênio;
- Estimar como a concentração de borohidreto de sódio, concentração de hidróxido de sódio, concentração de catalisador e temperatura influenciam na velocidade de geração de hidrogênio da reação catalisada e se é possível operar em condições brandas (temperatura e pressão ambiente);
- Analisar a reciclabilidade do catalisador para a hidrólise catalítica do NaBH_4 e realizar o estudo da lixiviação dos metais entre os ciclos, a fim de avaliar se está ocorrendo perda da fase ativa ou do promotor;
- Examinar os subprodutos depositados no catalisador após o ensaio de reciclabilidade com o intuito de propor um possível mecanismo, considerando o papel da fase ativa (cobalto) e do promotor (molibdênio);
- Aplicar a prova de conceito em um protótipo de célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) operando em batelada para simular uma aplicação estacionária e evidenciar a viabilidade do processo em condições brandas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada tem o intuito de introduzir conceitos importantes para o desenvolvimento e aplicação de catalisadores heterogêneos para a liberação de hidrogênio a partir da hidrólise de hidretos metálicos. Evidenciar-se-ão os princípios de produção, armazenamento e transporte de H₂ carreadores químicos de hidrogênio, destacando o potencial dos metais hidretos. A motivação para o estudo, bem como os processos catalíticos de hidrogenação e desidrogenação já descritos na literatura para este fim também serão apresentados.

3.1 MUDANÇAS CLIMÁTICAS E A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA

Há mais de 50 anos tem sido reconhecido que o uso extensivo de combustíveis fósseis provocou alterações climáticas e diversas políticas mundiais têm sido estabelecidas.¹² Em 2015, no Acordo de Paris, os países pertencentes a Convenção Quadro das Nações Unidas (UNFCCC, do inglês, *United Nations Framework Convention on Climate Change*) se comprometeram em manter o aumento de temperatura média global em menos de 2 °C dos níveis pré-industriais e diminuir os gases do efeito estufa (GEE).^{2,13}

Cerca de dois terços das emissões dos GEE são geradas pelos setores de energia e transporte, que ainda são muito dependentes do uso de combustíveis fósseis.³ Inevitavelmente, os danos ao meio ambiente ocasionados pelo uso de energias não renováveis (fósseis), tornou necessária a substituição destas por energias renováveis.^{2,14} Apesar de ainda não ser vista como financeiramente lucrativa, a transição energética se tem intensificado e as instituições governamentais passaram a investir em pesquisas nesse âmbito.^{15,16}

As fontes de energias renováveis em estágio de aplicação em maior escala são a eólica e a solar. Essas, por sua vez, são dependentes de condições meteorológicas^{3,17} e há uma limitação quanto a sua distribuição, pois as regiões com alta produção destas energias geralmente ficam distantes dos locais de demanda.¹⁸ Deste modo, faz-se necessário armazenar a energia renovável gerada em um vetor energético para posterior distribuição no ponto final de uso.^{15,17,19,20} Isso pode ser realizado com as baterias, capacitores, supercapacitores e hidrogênio. Ainda que sua capacidade de armazenamento de energia seja menor, frente às outras tecnologias

citadas, o hidrogênio se sobressai como vetor energético em razão da sua capacidade de armazenamento a longo prazo.^{21,22}

3.2 HIDROGÊNIO

O hidrogênio molecular (H_2) se destaca como combustível devido à sua capacidade de armazenamento a longo prazo e alta densidade gravimétrica de energia (140 MJ kg^{-1}), podendo ser empregado em aplicações estacionárias, mobilidade, assim como para o armazenamento e transporte de energia.³ O H_2 recebe designações conforme a sua origem.²³ De acordo com a Agência Internacional de Energias Renováveis (IRENA, do inglês *International Renewable Energy Agency*) as principais classificações são: hidrogênio verde (obtido a partir do uso de energias renováveis, como eólica, solar, reforma do biogás, por exemplo); hidrogênio cinza (da reforma de metano oriundo de gás natural, biomassa e gaseificação do carvão); hidrogênio azul (oriundo da reforma de metano oriundo de gás natural, biomassa e gaseificação do carvão, com processo de captura de carbono).²²⁻²⁴ Porém, as cores do hidrogênio não restringem a apenas às descritas pela IRENA,²⁴ na Figura 1 está apresentada outra classificação mais abrangente das cores do hidrogênio.

Figura 1 - Classificações do hidrogênio de acordo com a sua origem.

	Hidrogênio natural ou geológico
	Hidrogênio oriundo da eletrólise da água com energias renováveis (eólica/solar)
	Reforma a vapor de gás natural sem captura e armazenamento de CO_2
	Reforma a vapor de gás natural com captura e armazenamento de CO_2
	Gaseificação do carvão mineral sem captura e armazenamento de CO_2
	Energia nuclear como fonte de hidrogênio
	Hidrogênio obtido pela eletrólise da água com energia de rede elétrica
	A partir de resíduos plásticos através de gaseificação ou pirólise com captura de CO_2
	Pirólise do metano sem geração de CO_2

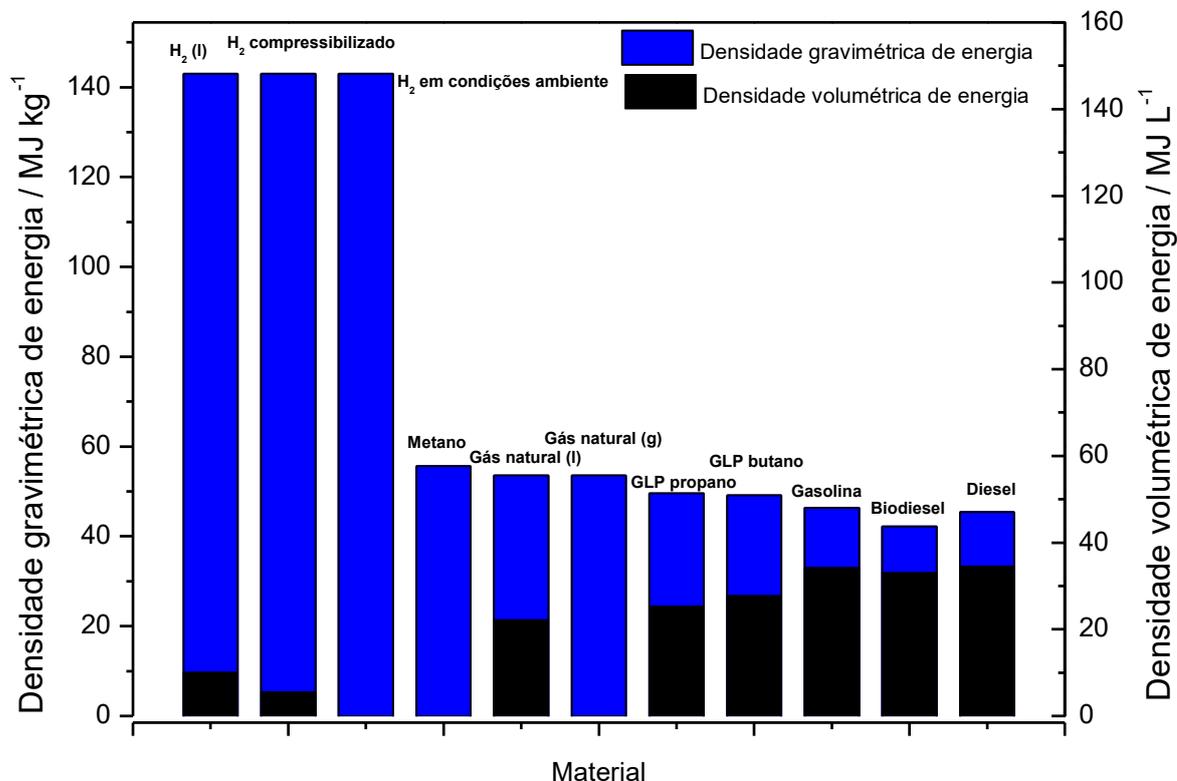
Fonte: Adaptado de Incer-Valverde *et al.*, 2024.²⁴

Considerado o mais ecologicamente adequado para ser empregado como combustível e como vetor energético, o hidrogênio verde se sobressai, visto que é considerado renovável.²⁵ Não obstante, a produção de hidrogênio por meio da

eletrólise da água representa menos de 5% da produção total de H₂,^{22,23} visto que seu custo de produção ainda é elevado. Atualmente, a produção de hidrogênio verde depende do sistema de eletrolisador, do preço da eletricidade e das horas de funcionamento, onde a eficiência estimada do sistema é de 65%.^{22,25} À vista disso, na literatura têm sido reportados outros meios de produzir H₂ verde, a fim de tornar a produção mais competitiva. Para isso, diversos grupos de pesquisa têm visado a obtenção de hidrogênio verde a partir da biomassa e outros biocombustíveis (tais como, a reforma e fotorreforma do biogás, do etanol, do biodiesel, ou das tecnologias de *water splitting*).

Apesar dos avanços nas tecnologias atuais para obtenção de hidrogênio, a falta de sistemas adequados e seguros para o seu armazenamento continua a ser um obstáculo significativo para a sua adoção como combustível e vetor energético.⁴ O armazenamento de hidrogênio continua a ser desafiador em razão de ser um gás, apresentar baixa densidade (0,0899 g cm⁻³ em condições ambientes de pressão e temperatura) e alta inflamabilidade.^{25,26} Comparado com outras fontes de energia, o H₂ é o que apresenta maior densidade gravimétrica de energia, mas quando nas condições ambiente, apresenta baixa densidade volumétrica de energia (Figura 2).

Figura 2 - Densidade gravimétrica de energia e densidade volumétrica de energia em função do material.



Fonte: Adaptado de Muduli; Kale, 2023 e Mazloomi; Gomes, 2012.²⁷

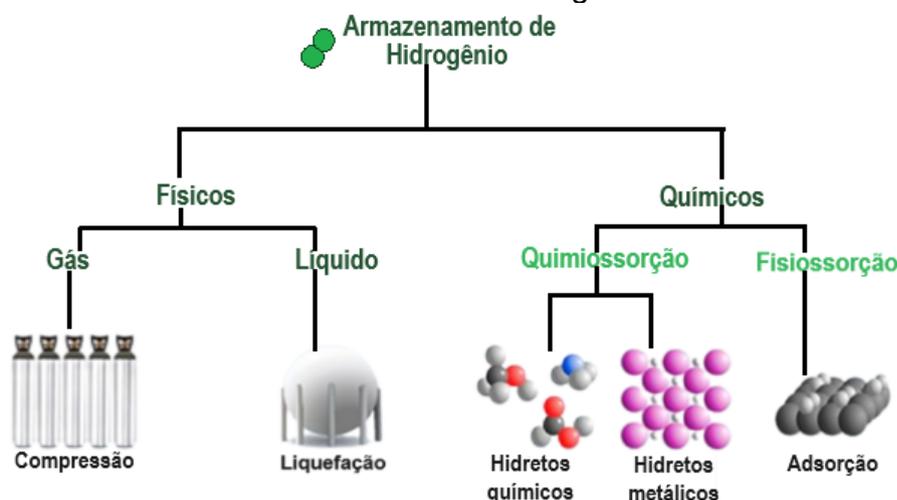
À vista disso, priorizar o desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais seguros e eficientes para viabilizar a utilização do hidrogênio em larga escala é crucial. Nesse sentido, o uso de carreadores químicos de hidrogênio (sejam compostos orgânicos ou inorgânicos) têm sido propostos como alternativa segura e economicamente viável para o armazenamento e transporte de hidrogênio.^{19,20}

3.3 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

As metas de desempenho técnico para sistemas de armazenamento de hidrogênio, reconhecidos internacionalmente, são os dispostos pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (US-DoE).²⁶⁻²⁸ Conforme estabelecido, alguns dos critérios são: capacidade gravimétrica de 5,5% (em massa), tempo de carga/descarga (tempo para armazenar/liberar energia) de 3-5 min e a temperatura de operação entre 40-60 °C.²⁸ Como o armazenamento de hidrogênio é um dos maiores gargalos da tecnologia de H₂, tem-se intensificado a busca por estratégias de armazenamento e transporte. Em geral, os métodos de armazenamento de H₂ são classificados em

físicos (compressão, criocompressão e liquefação)^{16,29} e químicos (absorção, via fissionossorção, ou adsorção, via quimiossorção),^{27,29} como ilustrado na Figura 3.^{27,29}

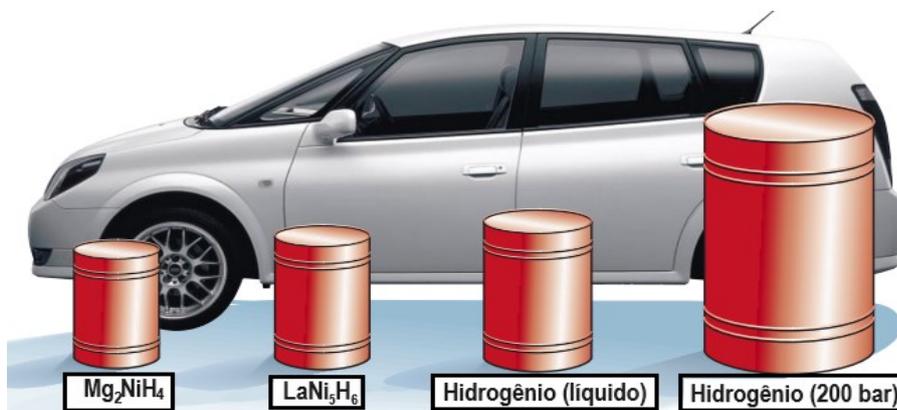
Figura 3 - Diferentes maneiras de armazenar hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Andersson, 2019.²⁸

Apesar de serem mais difundidos, os métodos físicos apresentam problemas associados à baixa capacidade volumétrica – isto é, exigem um volume alto, cerca de 11,2 L a cada 1 g H₂ –, alta energia de compressão e elevado consumo energético. Todos esses fatores resultam em um alto custo operacional, visto que a capacidade volumétrica é reduzida e temos um gasto energético associado ao processo.^{27,30} A Figura 4 ilustra o armazenamento de 4 kg de hidrogênio de diferentes modos e os volumes ocupados. É notável que quando o hidrogênio é armazenado pelo método físico, o volume ocupado é muito maior, frente ao armazenamento em um carregador químico na forma de sólido.²⁹

Figura 4 - Armazenamento de 4 kg de hidrogênio de diferentes modos e os volumes ocupados.



Fonte: Adaptado de Schlapbach; Züttel, 2001.²⁹

Nesse cenário, os processos de armazenamento de H₂ por via química têm ganhado ênfase e permitem contornar a problemática da capacidade volumétrica. Para serem considerados eficazes, os métodos químicos devem exibir rápida cinética, reversibilidade e alta capacidade de armazenamento de H₂ em condições brandas.^{3,16,22,31} Na fissiossorção, faz-se uso de adsorventes como materiais carbonáceos, estruturas metalorgânicas e zeólitas.^{27,31} Embora existam materiais com capacidade de adsorção seletiva, ainda é uma tecnologia cara e com baixa eficiência, frente aos carreadores de hidrogênio.

No caso da quimissorção é possível utilizar diferentes carreadores de hidrogênios, como os hidretos químicos não metálicos – derivados da amônia, líquidos orgânicos (LOHC, do inglês *Liquid Organic Hydrogen Carriers*) – e os hidretos metálicos.⁵ Os LOHC são carreadores de hidrogênio líquidos que apresentam alta reversibilidade e alta capacidade de armazenamento de hidrogênio,^{31,32} mas exigem condições extremas de operação, como altas temperaturas e altas pressões, mesmo na presença de catalisadores. Conseqüentemente, os LOHC também requerem um alto custo energético para atender as condições operacionais.^{3,30} Salienta-se que os LOHC são mais visados para transportes intercontinentais, mas a literatura não os recomenda para aplicações estacionárias.^{31,32} Já os derivados de amônia exigem condições mais extremas operacionais e tendem a formar muitos subprodutos no processo, não compensando o seu emprego como armazenador.⁵

Por sua vez, os hidretos metálicos são carreadores sólidos que, apesar de possuírem baixa reversibilidade e menor capacidade de armazenamento de hidrogênio frente aos outros carreadores citados, demonstram rápida liberação de hidrogênio em condições brandas na presença de catalisadores, isto é, uma cinética favorável.^{25,28} Por conseguinte esses carreadores químicos exigem menor custo operacional e se mostram os mais apropriados para operar em ambientes normais e em aplicações estacionárias.³¹⁻³³

3.4 HIDRETOS METÁLICOS

Os hidretos metálicos são espécies químicas que se caracterizam por conter hidrogênio quimicamente ligado a um metal ou a uma liga metálica.⁵ Para que essa ligação ocorra, o hidrogênio é absorvido e se dissocia ao atingir a superfície do metal, após esse processo, o hidrogênio se difunde na estrutura metálica. Os hidretos

metálicos podem ser classificados como hidretos elementares, hidretos intermetálicos e hidretos metálicos complexos.³⁴ Na Tabela 1 estão apresentados os principais hidretos e a capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio.

Tabela 1 - Hidretos metálicos e a capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio.

Hidretos	Capacidade teórica de armazenamento de H ₂
MgH ₂	7,60% m/m
AlH ₃	10,10% m/m
LaNi ₅ H ₆	1,50% m/m
TiFeH ₆	1,85% m/m
LiBH ₄	13,80% m/m
NaBH ₄	10,80% m/m

Fonte: Adaptado de Drawer, 2024.⁵

Os hidretos elementares são os mais simples, onde o hidrogênio está ligado a apenas um elemento, como por exemplo MgH₂ e AlH₃.³⁵ São hidretos que, geralmente, exigem condições extremas de operação, como altas pressões e altas temperaturas, consequentes das altas energias de dessorção de H₂ (>74 kJ mol⁻¹).²⁸ Contudo, são os hidretos com alta capacidade teórica de armazenamento de H₂ e na literatura são reconhecidos pela alta reciclabilidade, isto é, são facilmente desidrogenados e hidrogenados novamente.^{5,36,37}

Os hidretos intermetálicos são espécies químicas que contém pelo menos dois metais em sua constituição ligados ao hidrogênio.²⁸ Geralmente considera-se que um metal é fortemente ligado ao hidrogênio e o outro é fracamente ligado.⁵ Essa classe opera em condições mais brandas, porém sua capacidade teórica de armazenamento é bastante limitada (<2% m/m) e em geral são compostos caros.^{38,39} Os mais estudados na literatura são o LaNi₅H₆ e o TiFeH₆.^{5,38,40}

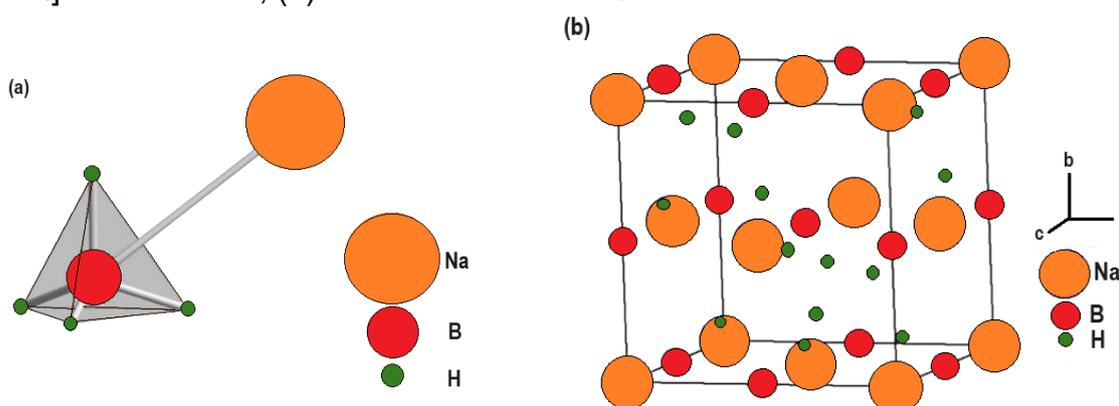
A última classe refere-se aos hidretos metálicos complexos, em que o hidrogênio está ligado a um complexo aniônico, combinado a um metal.⁴¹ Os ânions mais usuais são os borohidretos ([BH₄]⁻), hidretos de alumínio ([AlH₄]⁻) e aminas ([NH₂]⁻), enquanto os cátions mais comuns são os de sódio e lítio.⁴² Alguns hidretos metálicos complexos apresentam condições extremas de operação, em decorrência da forte ligação entre o hidrogênio e o metal,²⁸ porém, outros se sobressaem pelas operações mais brandas.^{41,42} Outrossim, os hidretos metálicos complexos apresentam a maior capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio^{5,28,40} e, por conta disso,

são amplamente relatados na literatura. O mais reconhecido é o borohidreto de sódio (NaBH_4) por sua viabilidade de operação em condições mais brandas.^{28,32}

3.4.1 Borohidreto de sódio (NaBH_4)

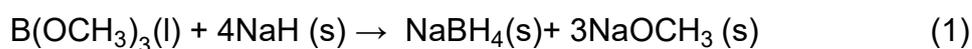
O borohidreto de sódio é um sólido não tóxico, seguro, com boa estabilidade e com capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio de 10,8% m/m, atendendo os critérios do US-DoE.⁵ Sua estrutura é característica por conter um ânion $[\text{BH}_4]^-$ de estrutura tetraédrica, com átomos de boro hibridizados sp^3 , estabelecendo uma ponte com o cátion Na^+ (Figura 5a).^{7,43,44} A literatura descreve que o NaBH_4 apresenta três polimorfos estáveis (α, β, γ).^{7,45} Em condições ambiente, a fase estável é a $\alpha\text{-NaBH}_4$ com estrutura cúbica, descrita como grupo $Fm\bar{3}m$, representada na Figura 5b.^{7,45,46}

Figura 5 - (a) Estrutura do NaBH_4 representada da ponte entre o cátion Na^+ e o ânion $[\text{BH}_4]^-$ em tetraedro; (b) Estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$.



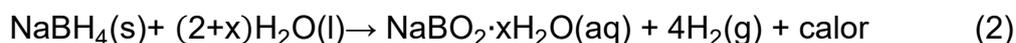
Fonte: Adaptado de Dragan, 2022.⁷

Existem várias maneiras de obter o borohidreto de sódio, mas o mais comum de ser empregado em escala industrial é por meio da reação do borato de trimetila ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) com o hidreto de sódio (NaH) a uma temperatura média de 533 K,⁴⁵ conforme representado na Equação 1.

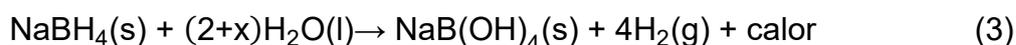


Frente aos outros borohidretos, como LiBH_4 e KBH_4 , o NaBH_4 emerge como melhor opção em razão de sua segurança e maior capacidade teórica de

armazenamento de H₂.⁴⁵ Schlesinger *et al.*⁴⁷, em 1953, foram os pioneiros em investigar a reação de hidrólise do NaBH₄ como potencial fonte de hidrogênio. A reação de auto-hidrólise do NaBH₄ (Equação 2) ocorre espontaneamente e é exotérmica ($\Delta H = -210 \text{ kJ mol}^{-1}$), liberando calor no processo.⁴⁸



O subproduto gerado contém água de hidratação, podendo conter duas ou quatro moléculas de água, onde *x* indica o número de hidratação.^{49,50} Desde o ano 2000 estudos têm sido desenvolvidos para investigar a estrutura dos subprodutos gerados durante essa reação, mas ainda não há nenhum consenso.^{6,51} A grande maioria cita que os subprodutos majoritários são o metaborato de sódio hidratado (NaBO₂) e o tetrahidroxiborato de sódio (NaB(OH)₄) quando a reação é conduzida em condições alcalinas (pH > 11).^{6,52} Por esta razão, a Equação 2 pode ser reescrita como a Equação 3.



Embora o NaBH₄ apresente características promissoras, sua auto-hidrólise sob condições ambientais de temperatura e pressão resulta em uma conversão bastante limitada, geralmente alcançando apenas 7-8%.^{7,45} Para viabilizar sua aplicação como um armazenador de hidrogênio eficaz, é imprescindível empregar catalisadores que possam intensificar a taxa de conversão da reação. A limitação da conversão do borohidreto de sódio à temperatura ambiente tem sido reconhecida como um dos grandes entraves no seu uso como um carreador químico de hidrogênio.

3.5 CATALISADORES

O termo “catálise” foi concebido pela primeira vez em 1835 pelo químico J. J. Berzelius, o qual definiu catalisador como uma espécie química capaz de aumentar a velocidade de uma reação química e que não é consumida durante a reação.^{53–55} Atualmente, o Gold Book IUPAC (2019)⁵⁶ define os catalisadores como:

Uma substância que aumenta a taxa de uma reação sem modificar a mudança padrão geral da energia de Gibbs na reação; o processo é chamado de catálise. O catalisador é tanto um reagente quanto um produto da reação [...] A catálise pode ser classificada como catálise homogênea, na qual

apenas uma fase está envolvida, e catálise heterogênea, na qual a reação ocorre na interface entre as fases ou próximo a ela [...] (tradução própria).⁵⁶

O catalisador é capaz de encontrar caminhos reacionais alternativos, de modo a gerar estados de transição com menor energia de ativação e, por essa razão, é comumente conhecido por diminuir a energia de ativação de uma reação.⁵⁴ Como supracitado, os catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos se destacam em razão da sua alta área superficial e disponibilidade de sítios ativos.^{57,58} Em contraponto, há uma baixa reciclabilidade desses catalisadores, visto que os catalisadores homogêneos estão na mesma fase que os reagentes, dificultando sua recuperabilidade.^{58,59}

Por sua vez, os catalisadores heterogêneos apresentam menor disponibilidade de sítios ativos, frente aos catalisadores homogêneos.⁶⁰ Em contraste, apresentam alta reciclabilidade por vários ciclos, pois o catalisador heterogêneo – geralmente sólido – se encontra em uma fase diferentes dos reagentes – líquidos ou gases.^{60,61} Em razão dessa facilidade de recuperação, os catalisadores heterogêneos são mais vantajosos economicamente para a indústria, sendo extensivamente aplicados em diferentes setores,⁶² como para o craqueamento do petróleo,⁶³ síntese de amônia⁶⁴ e oxidação do etileno.⁶¹

Os catalisadores heterogêneos são geralmente constituídos por nanopartículas de metais (nobres ou não nobres) ou óxidos metálicos suportados em um material com alta área superficial.^{60,61} Comumente, as nanopartículas metálicas atuam como os sítios ativos da reação – isto é, onde ocorre a reação – e o suporte, por sua vez, deve apresentar uma elevada área superficial de modo a facilitar o acesso do reagente aos sítios ativos.^{54,61,65} Existe uma série de fatores que influenciam no desempenho catalítico, como o tamanho,⁶⁶ estrutura⁶⁷ e composição dos sítios ativos,⁶⁸ bem como porosidade e área superficial do suporte. Todos esses fatores influenciam a seletividade, atividade e vida útil do catalisador.^{54,60,61} Em razão disso, a caracterização dos catalisadores heterogêneos é crucial para compreender sua atividade e seletividade.⁶⁰

3.5.1 Catalisadores para a hidrólise do borohidreto de sódio

A reação de hidrólise do borohidreto de sódio catalisada já é bastante documentada na literatura, visto que a reação de auto-hidrólise do NaBH_4 , ainda que

ocorra espontaneamente, apresenta conversões bastante baixas e é lenta.⁶⁹ O emprego de catalisadores permite aumentar a conversão, a velocidade da reação e permite que a reação ocorra em temperatura e pressão ambiente.⁷

No âmbito da catálise homogênea ácida e básica, a hidrólise do NaBH_4 costuma ser mais rápida em meio ácido do que em meio básico.^{6,69} Isso se deve ao fato do ácido inibir a formação do subproduto hidratado $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, o qual geralmente diminui a concentração de hidrogênio gerado⁶⁹. Porém, como os ácidos são corrosivos, isso restringe as suas aplicações industriais. Em alguns casos, o ácido pode danificar a estrutura até mesmo das células a combustível.⁶⁹

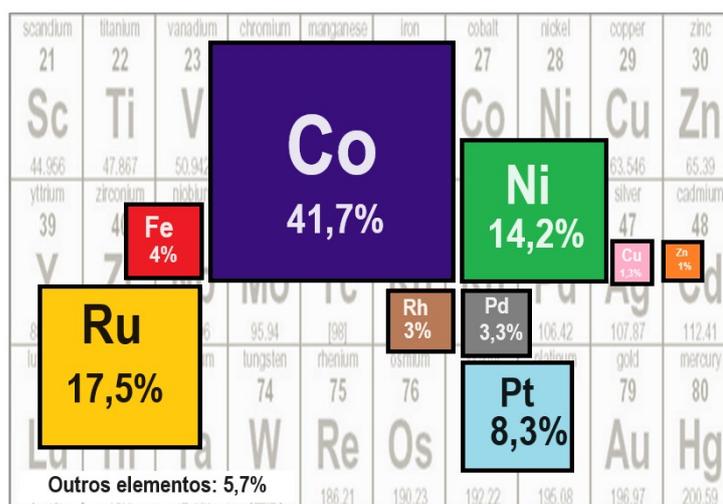
Em contraponto, ainda que a reação seja um pouco mais lenta em meio neutro ou básico, a reação apresenta boa estabilidade em meio alcalino ($\text{pH} > 11$)⁶⁹. Ademais, o pH alcalino evita a auto-hidrólise do NaBH_4 , permitindo que seja monitorada apenas a reação catalisada.⁷⁰ Logo, quando deseja-se realizar a hidrólise catalisada do NaBH_4 é adicionado hidróxido de sódio (NaOH) para manter o sistema estabilizado e garantir que seja observada apenas a reação catalisada e a atividade catalítica dos diferentes catalisadores possa ser comparada.⁷¹ Aqui, chamamos a atenção do leitor, pois todos os resultados experimentais do trabalho serão racionalizados sob esse consenso da literatura.

Outros catalisadores homogêneos bastante reconhecidos são haletos metálicos – como CoCl_2 ⁶⁹ e FeCl_3 ⁷² – e complexos inorgânicos – como o Pd-salicilaldeído⁷³ e $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ^{1,74}. São catalisadores com alta atividade, mas com a limitação da baixa reciclabilidade, devido à dificuldade de recuperação após o uso.⁶⁹

Em 2015, Demirci fez um levantamento dos artigos dedicados a catálise do NaBH_4 .⁶ Nesse estudo, ele observou que cerca de 98% dos artigos eram voltados para catálise heterogênea e apenas 2% em catálise homogênea. Nesse mesmo estudo, ele apontou os nove metais mais aplicados para a hidrólise do borohidreto de sódio, com maior destaque para o cobalto, o qual apareceu em 41,7% dos artigos analisados.⁶ Os outros metais e suas porcentagens estão ilustrados na Figura 6. É interessante observar que tanto os metais nobres, como os metais não nobres são amplamente empregados.

¹ $(\text{acac})_3$ = tris(acetilacetato)

Figura 6 - Os metais mais utilizados para a hidrólise catalítica do borohidreto de sódio.



Fonte: Adaptado de Demirci, 2015.⁶

Cerca de nove anos se passaram desde a publicação deste artigo e, mesmo que muitos estudos tenham sido feitos com outros metais, o cobalto ainda se destaca, devido à sua alta atividade.⁷⁵ Outro fator de suma importância para o *design* de catalisadores diz respeito a metodologia escolhida para a síntese. Quanto mais etapas, mais demorado o processo, conseqüentemente, maior o gasto energético e o gasto de reagentes, tornando a metodologia com maior custo.^{76,77} Por exemplo, a síntese hidrotérmica, muito empregada para a obtenção de catalisadores de cobalto é uma metodologia demorada, baixo rendimento e maior custo energético, frente a outra metodologia alternativa como a impregnação assistida por ultrassom.⁷⁷⁻⁷⁹

Em geral, os catalisadores heterogêneos com metais nobres apresentam maior velocidade de reação frente aos não nobres.⁸⁰ Como os catalisadores nobres são mais caros, uma alternativa plausível para obter um catalisador efetivo e com menor custo seria a construção dos catalisadores bimetálicos.^{6,69} Esses catalisadores geralmente empregam um metal não nobre com um metal nobre, visando potencializar a atividade e diminuir o custo de produção, como por exemplo o CoRu desenvolvido por Hansu *et al.*⁸¹ Ademais, podem ser desenvolvidos catalisadores multimetálicos usando apenas metais não nobres, como CoFe,⁸² CoCuB⁸³ e CoNi.⁷⁵

Os catalisadores heterogêneos oferecem a vantagem da reciclabilidade, porém na hidrólise do NaBH₄, os subprodutos gerado, como os boratos e poliboratos, tendem a desativá-los.^{9,84,85} À vista disso, além do aumento da velocidade da reação e custo de produção – seja ele relacionado ao custo dos reagentes ou complexidade

de metodologia –, é crucial escolher um metal que evite essa desativação, aumentando o número de ciclagens. Esse é o ponto chave no âmbito de desenvolvimento de catalisadores para a reação de hidrólise do NaBH_4 .⁸

A deposição de borato pode ser prevenida pelo uso de catalisador multimetálicos, onde pelo menos um metal é um metal de transição,⁸⁶ como níquel,⁸⁷ zinco⁸⁸ e molibdênio.⁹ O molibdênio, embora pouco estudado, é sugerido como uma boa opção, por sua capacidade de modular eletronicamente a ligação B–H do NaBH_4 ⁸⁹ e facilitar a dissociação da molécula de água,⁹⁰ além de prevenir a desativação do catalisador.⁹¹ Além disso, alguns suportes têm a capacidade de estabilizar intermediários formados na reação de hidrólise do NaBH_4 , e evitar a deposição dos boratos.⁹²

Na literatura, uma variedade de suportes tem sido relatada, como os derivados do carbono – grafite, grafeno,⁸² nanotubos de carbono⁸¹–, carbono dopado com nitrogênio⁹³– grafeno dopado com nitrogênio⁹⁴ e nitreto de carbono grafitico¹⁰–, silicatos,⁹⁵ aluminatos,⁹⁶ cerâmicas,⁹⁷ zeólitas,⁹⁸ estruturas metalorgânicas (MOFs),⁹⁹ polímeros¹⁰⁰ e cerâmicas derivadas de polímeros (PDC)¹⁰¹. Cada um detém características distintas e custos variados. Dentre os suportes, o nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) merece especial atenção por ser facilmente obtido e de baixo custo frente a outros suportes comuns,¹⁰² além de já ser reconhecido por auxiliar na estabilização dos intermediários da hidrólise do NaBH_4 .^{10,11}

Sobretudo, para desenvolver um catalisador com *design* efetivo, se faz necessário desenvolver um estudo cinético com o catalisador e entender o mecanismo de reação a ser estudado. Por meio do estudo cinético é possível otimizar as condições ideais, obtendo um catalisador operando em condição de máxima velocidade e eficiência possível.^{61,103}

3.5.1.1 *Estudo cinético e o mecanismo de reação da hidrólise catalítica do borohidreto de sódio*

O estudo cinético é o estudo da velocidade da reação e como diferentes fatores podem afetá-la, como concentração, pressão, temperatura e catalisador.¹⁰³ Com um estudo cinético determina-se a lei de velocidade. Em geral, para reações mais simples, a lei de velocidade expressa que a taxa de reação é diretamente proporcional ao produto da constante de velocidade da reação pela concentração dos

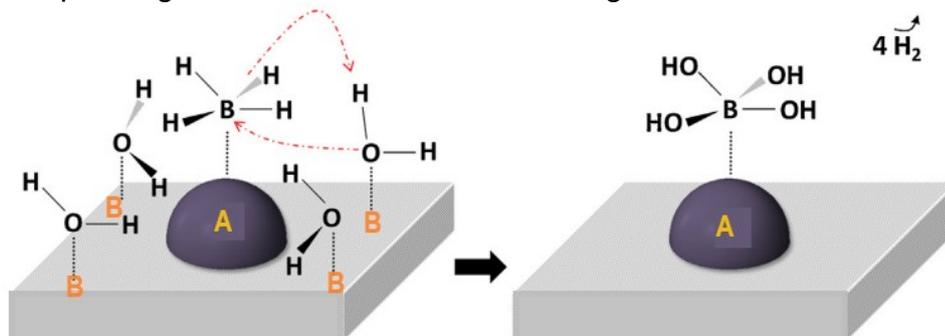
reagentes, onde cada reagente é elevado a sua respectiva ordem.¹⁰³ A ordem da reação, por sua vez, indica a dependência que existe entre a concentração do reagente e a velocidade global.¹⁰³ Importante ressaltar que a lei de velocidade também pode ser escrita em função dos produtos, ao invés dos reagentes.¹⁰³ Neste trabalho será avaliado em função dos reagentes.

A lei de velocidade e as ordens da reação são obtidas experimentalmente, por meio de uma série de experimentos, variando cada fator (temperatura, concentração de reagentes e catalisador).^{103,104} Os parâmetros cinéticos – constante de velocidade (k)– e parâmetros termodinâmicos – energia de ativação (E_a), entalpia ($\Delta H^\#$), entropia ($\Delta S^\#$) e energia livre de Gibbs de ativação ($\Delta G^\#$)– são obtidos experimentalmente.¹⁰⁵

Para obter essas informações são aplicados diferentes modelos matemáticos e aquele que apresenta o melhor coeficiente de determinação (R^2) é o mais representativo para o sistema analisado.¹⁰⁶ Existem diferentes modelos, sendo os principais: ordem zero (a velocidade independe da concentração dos reagentes), primeira ordem (velocidade varia proporcionalmente com a concentração do reagente), segunda ordem (velocidade varia ao quadrado da concentração do reagente) e método do isolamento ou *pseudo* ordem (aproximação que varia apenas um reagente e mantém os outros em excesso ou constantes).^{103,104,107}

Vários mecanismos são propostos na literatura, buscando atender os modelos cinéticos obtidos experimentalmente para a hidrólise do NaBH_4 e que façam sentido com os subprodutos identificados após as reações, caracterizados *ex situ*^{104,106}. Entre os mecanismos mais plausíveis está o de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Esse mecanismo sugere que duas moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador e após adsorção, essas moléculas interagem formando uma nova ligação.¹⁰⁷ Para a hidrólise do NaBH_4 , o mais aceito é que o BH_4 e uma molécula de água são adsorvidos em dois sítios ativos distintos (A e B), após a adsorção forma-se o B(OH)_4^- e são liberadas quatro moléculas de H_2 .^{108,109} Vale ressaltar que ainda não é bem definida a ordem da saída das moléculas de H_2 , variando conforme o catalisador, no esquema da Figura 7 é representado o modo mais genérico.¹⁰⁷

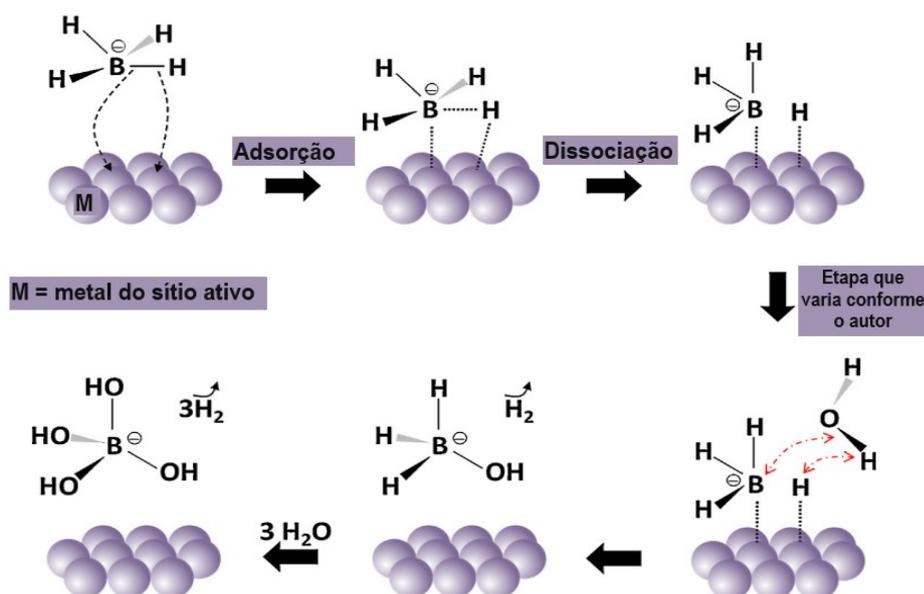
Figura 7 - Esquema genérico do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.



Fonte: Adaptado de Demirci, 2014.¹⁰⁷

Outro modelo possível é o de Eley-Rideal, o qual sugere que o borohidreto sofre adsorção dissociativa em dois sítios ativos do catalisador. Quando adsorvido, ocorre a quebra homolítica da ligação B–H gerando os intermediários BH_3^- e hidrogênio adsorvido. A primeira etapa descrita é considerada a etapa lenta, esta etapa é um consenso entre os pesquisadores que observaram esse mecanismo. Já as etapas subsequentes variam conforme o catalisador. De acordo com Guella *et al.* (2006) em um segundo momento esse intermediário e o hidrogênio reagem com uma água livre no meio, gerando o intermediário $\text{BH}_3(\text{OH})^-$, o qual é adsorvido. Após, a troca dos hidrogênios ainda restantes no $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ por hidroxila ocorre muito mais rapidamente, até que sejam liberadas as quatro moléculas de H_2 e o $\text{B}(\text{OH})_4^-$, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema genérico de um mecanismo de Eley-Rideal.



Fonte: Adaptado de Demirci, 2014.¹⁰⁷

Já Peña-Alonso *et al.* sugerem que quando o suporte é um bom condutor (nanotubos, grafeno, etc), a segunda etapa difere do descrito por Guella *et al.* Para eles, o BH_3^- transfere sua carga negativa ao hidrogênio adsorvido, por meio do suporte condutor. Esse hidrogênio com carga negativa se liga com o hidrogênio da água, libera uma molécula de hidrogênio e a hidroxila remanescente da molécula de água reage com o BH_3^- adsorvido, enquanto este transfere seus hidretos restantes para o sítio ativo que o hidrogênio estava ocupando. A reação prossegue até que sejam liberadas as quatro moléculas de hidrogênio e o B(OH)_4 .

Ainda há uma grande escassez de trabalhos que caracterizam os catalisadores *in situ* e *modo operando* conforme a reação prossegue, em razão da complexidade da reação e das condições operacionais exigidas.^{8,107} Com as caracterizações *ex situ* dos catalisadores após as reações pode-se apenas supor possíveis mecanismos que se adequem aos modelos cinéticos obtidos experimentalmente.¹⁰⁶

Diante disso, quando a cinética de um novo catalisador para a hidrólise do borohidreto de sódio é compreendida e todos os fatores otimizados, pode-se investigar os subprodutos da reação por meio da caracterização do catalisador após as reações *ex situ*. Uma vez feito isso, pode-se então propor um mecanismo para a hidrólise catalisada do NaBH_4 , baseando-se nos modelos cinéticos experimentais. Por fim, com todo esse embasamento, torna-se possível explorar outras maneiras de estruturar esse catalisador, agora visando a otimização da recuperabilidade do catalisador e aplicação industrial.

3.5.2 Peletização de catalisadores

O catalisador heterogêneo pode apresentar diferentes estruturas, como pó particulado,⁸⁹ espumas,¹⁰ cerâmicas,⁹ monólitos¹¹⁰ e pellets.¹¹¹ Quanto maior o catalisador heterogêneo, mais fácil de recuperá-lo.⁶² Na indústria, o uso de catalisadores em pellet é muito comum, pois facilita a recuperabilidade do material.^{112,113} De maneira simplificada, o catalisador peletizado pode ser obtido por meio da compressão de um pó particulado, gerando um material com maior resistência.¹¹² Na Figura 9 estão apresentados as principais formas de pellets empregadas na indústria.

Figura 9 - Principais formas de pellets.



Fonte: Adaptado de Afandizadeh, 2001.¹¹⁴

O processo de peletização envolve a adesão das partículas de pó, por meio de forças superficiais. Durante o processo, ocorre um aumento de pressão, o que causa um ligeiro aumento da área superficial dos pellets compactados a 2 e 6 ton cm⁻², decorrente da formação de mesoporos.¹¹⁵ Porém, quando o pó é compactado a 10 ton cm⁻², a área superficial diminui, pois a amostra tende a alterar sua plasticidade para uma estrutura mais dura e rígida.^{115,116}

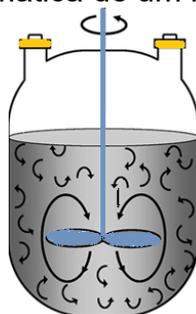
De acordo com Rasmussen *et al.* (2012)¹¹⁵ pellets com formas cilíndricas produzem diâmetros menores e comprimentos de poros mais longos, em comparação com o pó. Os catalisadores peletizados tem sua atividade dependente de sua forma e tamanho, visto que influenciam nas etapas de transferência de massa externa e interna do reagente.^{117,118} Portanto, a utilização de um catalisador peletizado ou de um catalisador heterogêneo em pó varia conforme a aplicação desejada e modo de operação do reator disponível. Para os estudos mais fundamentais, a utilização de catalisador pulverizado é a opção mais adequada, pois as etapas de transferência de massa (interna ou externa) podem ser desprezadas na avaliação da taxa de reação.^{117,118}

3.5.2.1 Modos de operação dos reatores para catálise heterogênea

As reações químicas desenvolvidas, seja em escala laboratorial ou escala industrial, fazem uso de reatores.^{119,120} Esses reatores podem apresentar diferentes modos de operação, sendo reatores em batelada (descontínuos) e reatores contínuos.¹²¹ Em escala laboratorial, o mais usual é o uso de reatores em batelada, enquanto na industrial é mais comum o uso de reatores contínuos.^{119,121}

Os reatores em bateladas são empregados para operações de menor escala, para testar novos processos, produzir produtos caros e para processos que são difíceis de serem realizados em condições contínuas.¹²⁰ A operação do reator consiste em adicionar os reagentes de uma só vez e após a reação finalizar, parar a operação e retirar os produtos. Após é adicionada uma nova carga de reagente e o processo se repete.^{120,121} Essa operação é dita como de estado não estacionário, já que as condições operacionais podem variar com o tempo. A vantagem do reator em batelada é a alta conversão, decorrente do maior contato do reagente dentro do reator. Já as desvantagens consistem no alto custo de mão de obra que precisa ficar operando o reator a cada batelada e a dificuldade de produção em maior escala.^{120,121} A Figura 10 apresenta uma figura genérica de um reator em batelada.

Figura 10 – Representação esquemática de um reator em batelada.



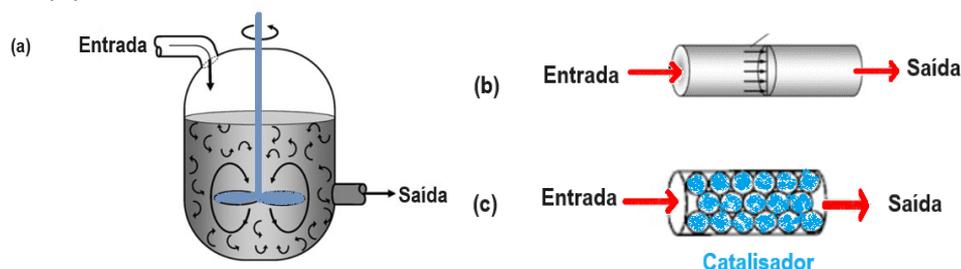
Fonte: Adaptado de Fogler, 2005.¹²⁰

Os reatores contínuos são caracterizados por não apresentar interrupções. Nesse modo de operação, os reagentes são adicionados e conforme os produtos são gerados no interior do reator, eles são retirados de maneira contínua, sem precisar parar a operação.¹²⁰ Essa operação é dita como de estado estacionário, pois as condições operacionais não variam com o tempo. A principal vantagem do uso desse reator diz respeito ao menor custo relacionado a mão de obra, enquanto a principal desvantagem refere-se a higienização e manutenção dos reatores.^{120,121}

Os reatores contínuos são divididos em reatores de tanque com agitação contínua (CSTR, do inglês *Continuous-Stirred Tank Reaktor*), reatores tubulares (PRF, do inglês *Plug-Flow Reaktor*) e reatores de leito empacotado ou leito fixo (PBR, do inglês *Packed-Bed Reaktor*).¹²⁰ Os CSTR são reatores que contém agitadores, de modo a permitir a agitação constante da mistura, conforme são adicionados os reagentes.^{120,121} Os PRF são reatores cilíndricos, onde os reagentes são bombeados

para o interior dos tubos e reagem ali.^{120,121} Por fim, os PBR contém o catalisador fixo no interior do reator, isto é, os reagentes são adicionados continuamente, entram em contato com o leito fixo referente ao catalisador, e os produtos gerados saem continuamente.^{120,121} A Figura 11 apresenta um detalhamento genérico dos reatores.

Figura 11 – Representação esquemática representando os reatores contínuos: (a) CSTR; (b) PRF; (c) PBR.



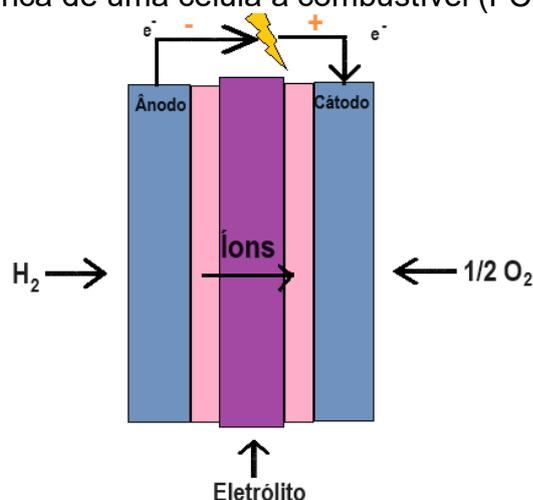
Fonte: Adaptado de Fogler, 2005.¹²⁰

Para a reação de hidrólise catalítica do borohidreto de sódio, a grande maioria dos artigos fazem uso de reatores em batelada,^{122,123} pois visam a compreensão de um novo processo e aplicação de novos catalisadores. Uma vez tendo a cinética da reação e o processo compreendidos, é feito o escalonamento para reatores contínuos.¹²⁴ A fim de realizar a prova de conceito do processo, alguns artigos recentes têm visado a integração dos reatores de geração de hidrogênio com células a combustível.^{31,125} Para isso podem ser usados reatores em batelada ou contínuos.⁵

3.6 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível (FC, do inglês *Fuel Cell*) consistem em uma célula eletroquímica capaz de converter energia química de um combustível em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas.^{126,127} De maneira geral, as células a combustível são compostas por um núcleo de célula constituída de eletrólito em contato com o ânodo (eletrodo negativo) e cátodo (eletrodo positivo). Algumas células a combustível comerciais podem ser de: uma célula única, pilhas (células em série) e um sistema. Nesse último caso, a célula a combustível é o núcleo de cada sistema, mas possui outros componentes para operar.¹²⁸ A Figura 12 mostra a estrutura geral das FC, com exceção das células a combustível de líquido direto (DLFC, do inglês *Direct Liquid Fuel Cell*, a qual entra o combustível líquido (etanol, metanol, ácido fórmico, etc) no ânodo, ao invés de H₂.^{127,128}

Figura 12 - Figura genérica de uma célula a combustível (FC).



Fonte: Adaptado de Kalkan, 2014.¹²⁹

As FC são classificadas conforme o eletrólito, existem várias reportadas, cada qual com sua aplicação, condições operacionais e características distintas. As mais difundidas são: 1) membrana trocadora de prótons (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*); 2) óxido sólido (SOFC, do inglês *solid oxid fuel cell*); 3) alcalinas (AFC do inglês, *alkaline fuel cell*); 4) ácido fosfórico (PAFC do inglês, *phosphoric acid fuel cell*); 5) carbonato fundido (MCFC, do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell*).^{126,127,130} As células a combustível podem ser aplicadas para a mobilidade, aplicações estacionárias e aplicações em sistemas portáteis.

As aplicações de mobilidade são referidas principalmente aos setores de transporte, como carros, aviões e foguetes elétricos.^{127,131} Há bastante progresso nesse setor, mas o custo de operação de veículos com células a combustível ainda é muito elevado.^{128,132} Atualmente, as grandes fabricantes de automóveis têm programas voltados para o desenvolvimento veículos com células a combustível, onde o hidrogênio é produzido e armazenado a bordo (*on board*).¹²⁸ Para essas aplicações geralmente são empregadas PEMFC e PAFC.¹³³

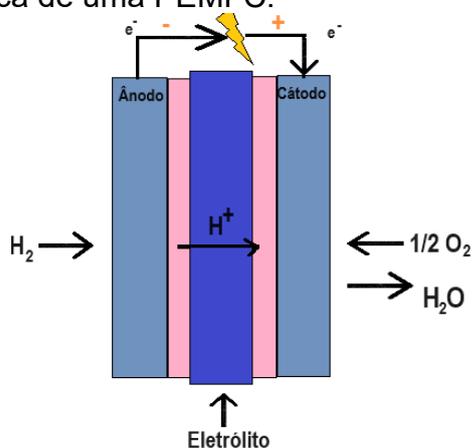
As aplicações estacionárias visam o fornecimento de energia descentralizado aos consumidores e para áreas remotas, fornecendo energia de maneira contínua ou fornecendo energia de reserva para equipamentos estacionários, como por exemplo geradores de energia.^{31,131,132} Por sua vez, os sistemas portáteis são dispositivos que precisam operar a certa distância de uma fonte de energia, como por exemplo computadores alimentados por células a combustível, carregadores de celulares e geradores portáteis.^{131,134} Ambas as aplicações não exigem que o armazenamento de

hidrogênio seja feito a bordo.^{31,125} As SOFC são indicadas para algumas aplicações estacionárias, mas tanto para estacionárias, como para portáteis, as PEMFC são as mais adequadas, por operarem em condições mais brandas.^{31,133,134}

3.6.1 Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)

Hodiernamente, células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) são as mais propagadas, operando em batelada ou continuamente.^{31,125} A temperatura operacional de máxima eficiência é 80 °C, porém é capaz de operar em menores temperaturas.^{131,135} Seu eletrólito característico é uma membrana polimérica, em que a Nafion® é a mais empregada comercialmente.¹³⁵ Os eletrodos (ânodo e cátodo) são constituídos de eletrocatalisadores, onde o mais empregado é a platina.¹³⁶ Inúmeras pesquisas visam o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes.^{137,138} O princípio de operação de PEMFC é ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Esquema genérica de uma PEMFC.



Fonte: Adaptado de Lehmann; Töpler, 2016.¹³³

O hidrogênio é alimentado no ânodo e o ar (oxigênio) é alimentado no cátodo, os produtos gerados são eletricidade, água e calor.¹³⁶ As semirreações que ocorrem no ânodo e no cátodo são representadas nas Equações 4 e 5, respectivamente.¹³⁶



No ânodo ocorre a oxidação do hidrogênio inserido, durante esse processo são liberados elétrons. Os íons H^+ gerados são transportados pela membrana polimérica e encontram as moléculas de oxigênio que foram inseridas no cátodo.^{136,139} Os elétrons liberados percorrem um circuito externo, saindo do ânodo, entrando no cátodo e, conseqüentemente, gerando eletricidade. No cátodo, o oxigênio reage com os íons H^+ que atravessaram a membrana e com os elétrons que foram transportados do ânodo para o cátodo pelo circuito externo. Assim, o oxigênio é reduzido e libera água como produto final.^{130,136,140}

A PEMFC é amplamente difundida em todos os setores, desde mobilidade, aplicações portáteis e estacionárias.^{136,137} Em especial, as aplicações estacionárias não exigem que o armazenamento de hidrogênio seja feito a bordo, o que permite a integração de uma unidade de armazenamento separada.^{136,141} A integração entre PEMFC e um armazenador de hidrogênio sólido, como metais hidretos, em aplicações estacionárias é uma realidade plausível, como já demonstrado por pesquisas recentes.^{31,125} Porém, o atual desafio segue em encontrar condições operacionais mais brandas e com menor custo de operação para a liberação deste hidrogênio armazenado.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordados os materiais e os procedimentos adotados para o desenvolvimento da pesquisa. Esse projeto foi desenvolvido em parceria com o Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, sob supervisão da professora doutora Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, e no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Professor Ademir Neves (LABINC), sob supervisão da professora doutora Rosely Aparecida Peralta, ambos os laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina. Alguns ensaios de caracterização foram realizados em outros laboratórios parceiros dos grupos de pesquisa, os quais serão citados no decorrer das seções da dissertação.

4.1 MATERIAIS

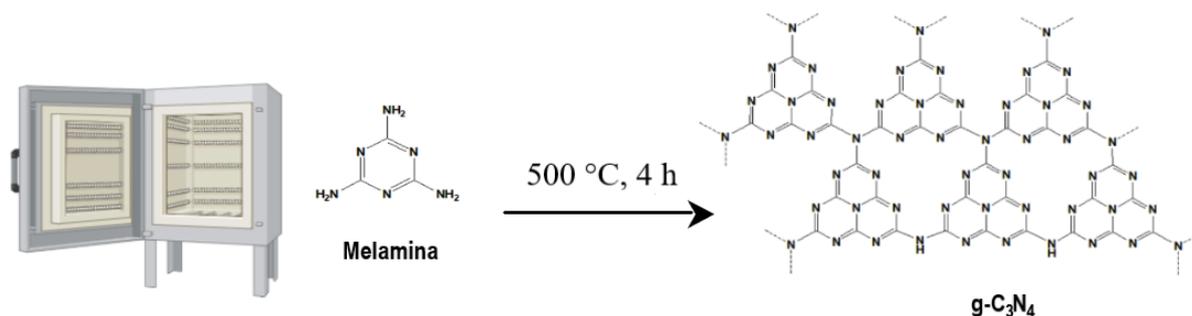
Os reagentes químicos foram utilizados sem tratamento prévio. Hidróxido de sódio em microperólas foi adquirido da Qhemis (98%, pureza analítica). Melamina (99% de pureza), cloreto de cobalto(II) anidro (CoCl_2 , pureza analítica), molibdato de amônio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pureza analítica), borohidreto de sódio (NaBH_4 , 99% de pureza) foram obtidos Sigma-Aldrich.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.2.1 Síntese do nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4)

O suporte catalítico (g- C_3N_4) foi obtido por meio da calcinação da melamina, conforme proposto por Yan *et al.*¹⁴² (Esquema 1). Cerca de 5,0 g de melamina foram adicionadas em um cadinho semifechado e a calcinação foi realizada em uma mufla, sob atmosfera oxidante, com uma rampa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente, o sólido amarelo foi macerado e armazenado em frasco fechado.

Esquema 1 - Esquema reacional da síntese do nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$).

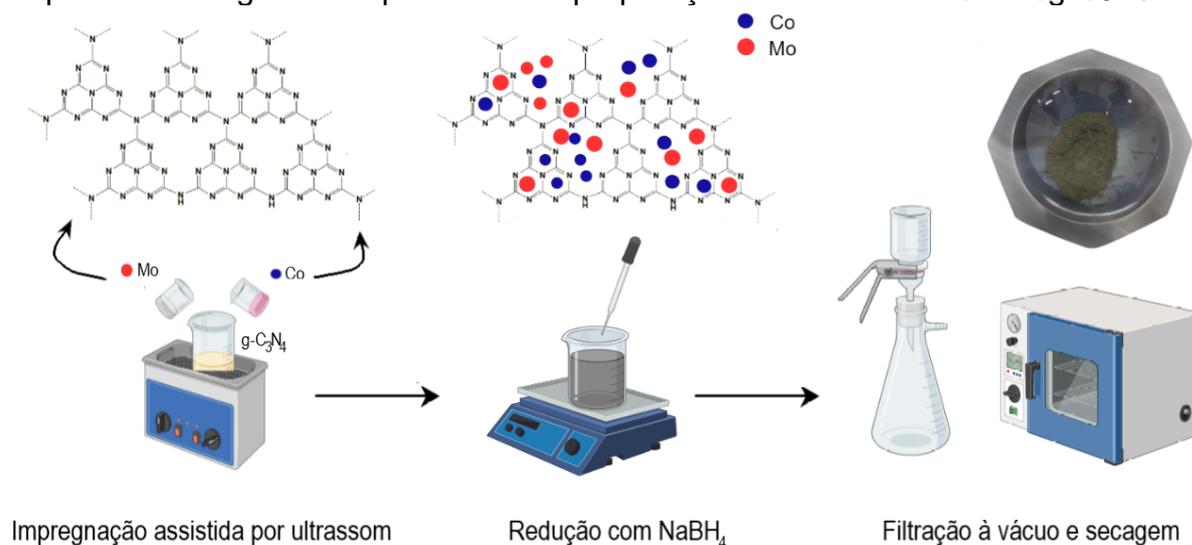


Fonte: Autor, 2024.

4.2.2 Síntese dos catalisadores $\text{CoMo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$

Os catalisadores bimetálicos $\text{CoMo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ em pó foram sintetizados empregando o método de impregnação assistida por ultrassom, adaptado de Yang *et al*⁷⁹ e Zhu *et al.*¹⁴³, representado no Esquema 2.

Esquema 2 - Diagrama esquemático da preparação do catalisador $\text{CoMo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Fonte: Autor, 2024.

As proporções adotadas de cada precursor estão apresentadas na Tabela 2. Para a síntese foi considerada a porcentagem em massa do precursor e a partir da razão mássica dos precursores foi considerada a nomenclatura dos catalisadores. O método consistiu em adicionar $g\text{-C}_3\text{N}_4$ em 70,0 mL de água deionizada, juntamente com CoCl_2 e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Essa mistura foi submetida a sonicação por 1 h (Modelo Sonics, frequência ultrassônica 40 kHz). Após 11,0 mL de uma solução de NaBH_4 ($0,02\text{ g mL}^{-1}$) foi lentamente adicionada à mistura, sob agitação contínua para

reduzir os íons metálicos, a agitação foi mantida por mais 30 min. O pó obtido foi recolhido por filtração a vácuo e lavado com água deionizada. Após, foi seco em estufa por 12 h a 60 °C. Os catalisadores bimetálicos foram nomeados como CoMo/g-C₃N₄, indicando a razão mássica dos precursores adotada na frente, como visto na Tabela 2. Além desses, preparou-se os catalisadores monometálicos de Co/g-C₃N₄ e Mo/g-C₃N₄ pelo mesmo método e todos foram utilizados na forma de pó.

Tabela 2 - Identificação dos catalisadores com diferentes razões mássicas dos precursores de cobalto, molibdênio e g-C₃N₄, identificados conforme a porcentagem em massa do precursor adicionado.

Identificação	%Co	%Mo	%g-C₃N₄
Co/g-C ₃ N ₄	40	0	60
Mo/g-C ₃ N ₄	0	40	60
1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	40	40	20
2:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	53	27	20
3:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	60	20	20

4.2.3 Peletização do catalisador

A atividade catalítica dos materiais identificados na Tabela 2 foi determinada em reator em batelada para a evolução de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio. O catalisador que mostrou a mais alta atividade catalítica e maior conversão foi peletizado. Para isso foi adotado o processo mecânico de pressão, com auxílio de uma prensa hidráulica. Para obter pellets do catalisador, foi utilizada a prensa hidráulica e os moldes apresentados na Figura 14. Inicialmente, foram adicionados 150 mg de catalisador em moldes cilíndricos e foi feita uma força de 3 ton cm⁻², mantendo essa força aplicada por 1 min. Após, foi feito o desmolde para obtenção de pellets com diâmetro de 7,06 mm e altura de 1,64 mm. Essas medidas foram feitas com um paquímetro digital. Em seguida, foi determinada a densidade do catalisador com auxílio de um picnômetro de 25 mL previamente calibrado.

Figura 14 - Imagem da prensa hidráulica de 15 Ton prensando o pó no molde adotado.



Fonte: Autor, 2024.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As técnicas adotadas para determinação da estrutura, composição, morfologia e propriedades físico-químicas dos catalisadores em pó foram: determinação da área superficial por adsorção física de nitrogênio, difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e análise termogravimétrica (TGA). Ademais, foi empregada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para avaliar a composição elementar dos catalisadores antes da reação e da composição da fase líquida após as reações. Os catalisadores peletizados não foram passíveis de serem caracterizados utilizando as mesmas técnicas, em razão de limitações instrumentais relacionados ao tamanho do pellet. Porém, como o pellet é constituído somente do catalisador pulverizado, sem adição de ligante, admitiu-se que a composição se manteve após a compactação.

4.3.1 Adsorção física de nitrogênio

A área superficial específica, o volume e o diâmetro médio de poros foram determinados por meio das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.

Para a análise é feito um pré-tratamento dos catalisadores desgaseificando-os à vácuo, na temperatura de 200 °C, por 24 h. Após é feita a adsorção e dessorção de nitrogênio, no equipamento Autosorb-1 (Quantachrome Instrument) disponibilizado pela Central de Análises da Engenharia Química (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Por meio do modelo matemático BET (Brunauer; Emmet; Teller, 1938)¹⁴⁴ pôde-se determinar a área superficial específica. Este método consiste no cálculo do volume de gás nitrogênio que é necessário para formar uma monocamada adsorvida na superfície do catalisador. Para obter as informações acerca da distribuição de poros foi levado em consideração o modelo matemático BJH (Barret; Joyner; Halenda).¹⁴⁵

4.3.2 Difração de raios X (XRD)

Através da difração de raios X (do inglês *X-ray diffraction*, XRD), foi possível identificar se o catalisador apresentava estrutura cristalina ou amorfa. Foi usado o MiniFlex 600 DRx Rigaku, do Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do departamento de EQA da UFSC, adotando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), no intervalo de 2θ , entre 5° e 90° , velocidade de varredura de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$. Os catalisadores foram macerados e utilizados na forma de pó. Os picos do difratograma foram identificados com base no banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, 1993). O tamanho médio dos catalisadores que continham cristalitos foi calculado baseando-se na equação de Debye-Scherrer (Equação 6),

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

na qual:

D é o tamanho do cristalito;

λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$;

k é a constante de Scherrer (0,91);

θ é o ângulo de difração;

b é a largura total na metade do máximo do pico máximo em radianos (FWHM).

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (do inglês *transmission electron microscopy*, TEM) foi feita a fim de avaliar morfologia, dispersão e informações de distâncias interplanares dos metais do catalisador. Por meio desta análise foram obtidas imagens de campo claro e campo escuro, mapeamento de elementos na superfície, imagens de alta resolução pelo HRTEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês *High-resolution transmission electron microscopy*) e difração de elétrons por área selecionada (SAED, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*). Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G² F20 que opera a 200 kV, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). A composição da área de cada imagem foi determinada por EDS (espectroscopia de energia dispersiva). As micrografias resultantes foram analisadas com o software *Image J*. Para a análise as amostras foram fixadas em grades (também denominados como grids) de cobre específicos para a microscopia.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Consiste na emissão de feixe de elétrons oriundos de um filamento de tungstênio, o qual sofre modificações na trajetória quando em contato com a superfície do catalisador e promove a emissão de elétrons secundários. Na microscopia eletrônica de varredura (do inglês *scanning electron microscopy*, SEM), os elétrons secundários geram a imagem da superfície dos catalisadores. Por meio desse método, em conjunto com o TEM, identificou-se a morfologia e características estruturais. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura JSM-6390LV (JEOL) disponibilizado pelo Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Para a análise, as amostras foram fixadas com fita de carbono no porta amostras do microscópio (conhecido como stub) e foram recobertas com ouro.

4.3.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) é utilizada com o intuito de reconhecer os grupos funcionais dos catalisadores. Para a análise, será utilizado o

espectrômetro BRUCKER, modelo Alpha, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC e o espectrômetro Agilent Technologies - Cary 660 Infrared Spectrophotometer, disponibilizado pela Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) gera dados da composição da superfície catalítica e avalia os estados de valência dos elementos que compõem a superfície.¹⁴⁶ Por meio da deconvolução dos espectros, obtém-se a quantidade relativa de cada elemento e seu estado de oxidação. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional De Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), utilizando o equipamento K-Alpha da Thermo Scientific. Os espectros foram registrados utilizando o carbono C 1s como referência (284,8 eV).

4.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Baseia-se na mensuração da perda de massa do catalisador em função da temperatura. Por meio da análise termogravimétrica (do inglês *thermogravimetric analysis*, TGA) pode-se avaliar a estabilidade do catalisador, visto que a temperatura influencia na capacidade do material em manter sua composição. As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da marca *Shimadzu* modelo TGA-50 e o seu funcionamento consiste em submeter a amostra em atmosfera inerte de N_2 (g) com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 25 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.8 Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O ICP-MS foi adotado com duas finalidades: avaliar a composição elementar dos catalisadores antes da reação e avaliar a fase líquida após a reação para avaliar se houve lixiviação dos metais do catalisador. Para determinação elementar foi utilizado 0,060 g de catalisador, onde foi feita a sua digestão com ácido sulfúrico e ácido nítrico bidestilado, assistido por microondas. O processo consistiu em adicionar

3 mL de ácido sulfúrico PA, levar as amostras ao microondas por 5 min em uma potência de 400 W. Em seguida as amostras foram retiradas do microondas (modelo DSL 2000, PROVECTA), esperou-se o resfriamento e foram adicionados 2 mL de ácido nítrico bidestilado. As amostras foram levadas novamente para o microondas por 5min a 400W, 4 min a 660 W e 3min a 0 W. Em seguida as amostras digeridas foram diluídas em 30 mL de água e após, a solução resultante, foi diluída 80x e foi quantificado no ICP-MS. Para determinação do LOD e LOQ foram realizadas 10 leituras do branco. As amostras foram analisadas em triplicata para fins estatísticos. Verificou-se a exatidão do método pela avaliação de material de referência certificado (NIST 1643e) encontrando-se concordância com os analitos boro, cobalto e molibdênio. Previamente foi feita uma curva de calibração utilizando padrões de cobalto, molibdênio, boro e sódio, com faixa de concentração de 1 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para o estudo de lixiviação não foi necessário fazer digestão das amostras. Como a análise foi feita com a fase líquida, o único tratamento necessário consistiu em diluir 1000x a fase líquida e analisar no equipamento. Vale ressaltar que os limites de quantificação e limite de detecção foram calculados considerando a diluição. Importante ressaltar que previamente foi feita uma curva de calibração utilizando padrões de cobalto e molibdênio, com faixa de concentração de 1 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Estas análises foram feitas empregando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Elan 6000 da Perkin Elmer, com potência de rádio frequência de 1100 W e vazão do gás de nebulizador de 1,03 mL min^{-1} , no Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa (LEMA) do Departamento de Química da UFSC.

4.4 LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA HIDRÓLISE DO NaBH_4 PROMOVIDA PELO CATALISADOR $\text{CoMo}/\text{G-C}_3\text{N}_4$ EM PÓ EM UM REATOR EM BATELADA

A atividade catalítica de $\text{CoMo}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ para a desidrogenação do NaBH_4 em batelada foi avaliada pela medição da taxa de geração de hidrogênio (HGR do inglês, *hydrogen generation rate*) na reação de hidrólise do NaBH_4 . A taxa de geração de hidrogênio (HGR) é definida como o volume de hidrogênio produzido (a 1 bar e 298 K) por unidade de tempo e por unidade de massa de catalisador, sob determinadas condições experimentais.

Adotou-se o método clássico de deslocamento de água para medir o volume de hidrogênio gerado, como proposto por Bu *et al.*¹⁴⁷. Esse método consiste em determinar o volume de água deslocada pelo gás hidrogênio gerado (à pressão atmosférica) em função do tempo de reação. Para determinação do volume de água (igual ao volume de hidrogênio), a massa de água deslocada no frasco reservatório foi constantemente registrada numa balança. Com o conhecimento da massa de água e sua densidade, é possível conhecer o volume de água que é igual ao volume do gás produzido, à pressão atmosférica.

O reator empregado foi um balão de uma boca, suspenso sobre uma placa magnética de aquecimento, com um banho de água e um termopar. Esse frasco é acoplado a uma mangueira em um sistema de dois frascos, no qual um dos frascos contém uma coluna de água, enquanto o outro permanece desprovido de água. Esses dois frascos são interligados por meio de uma mangueira. O frasco vazio é posicionado sobre uma balança, a fim de quantificar a HGR. Todo o sistema utilizado pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 - Sistema de geração de hidrogênio, componentes: (1) Chapa de aquecimento magnética; (2) balão de 100 mL; (3) Termopar; (4) Frasco com água para o deslocamento via hidrogênio; (5) Balança.



Fonte: Autor, 2024.

Para determinação da HGR foi ajustada a temperatura do banho para o valor desejado de 298 K. Adicionou-se ao reator 50,0 g L⁻¹ de NaOH e 10,0 g L⁻¹ g do

catalisador em pó, com $15,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaBH_4 dissolvidos em $10,0 \text{ mL}$ de água. Este sistema foi mantido sob agitação constante. A medida da massa de água deslocada pelo hidrogênio gerado foi registrada ao longo do tempo de reação até que não houvesse mais variação da massa. Além do HGR, foi possível determinar a conversão da reação. Vale destacar que a massa de água foi acompanhada por um *software* e por uma câmera. Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

4.4.1 Estudo cinético da hidrólise catalítica do NaBH_4

O catalisador que mostrou a mais alta atividade catalítica e maior conversão foi selecionado para o estudo cinético. O estudo consistiu em utilizar o sistema apresentado na Figura 15 e avaliou-se o efeito da temperatura, da concentração de catalisador em pó, da concentração de NaBH_4 e da concentração de NaOH na taxa de produção de hidrogênio. Vale ressaltar que todos os ensaios foram feitos em triplicata. Para inferir a influência da temperatura foram mantidas as concentrações de catalisador ($10,0 \text{ g L}^{-1}$), de NaBH_4 ($15,0 \text{ g L}^{-1}$) e NaOH ($50,0 \text{ g L}^{-1}$) constantes e variou-se a temperatura na faixa de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) até $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (328 K). Por meio desta variação, pôde-se obter a energia de ativação (E_a), entalpia de ativação, entropia de ativação e energia livre de Gibbs de ativação.

A análise referente ao efeito da concentração de NaBH_4 consistiu em variar a concentração de NaBH_4 de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ até $18,0 \text{ g L}^{-1}$. Por meio destes ensaios, foi possível determinar a ordem da reação em relação ao NaBH_4 . O efeito da concentração de NaOH foi feito variando apenas a concentração de NaOH de $0,0 \text{ g L}^{-1}$ para $50,0 \text{ g L}^{-1}$ e obteve-se a ordem da reação em relação ao NaOH . Por fim, o efeito na concentração do catalisador consistiu em examinar a concentração de catalisador de $0,0 \text{ g L}^{-1}$ até $12,5 \text{ g L}^{-1}$, podendo assim encontrar a sua ordem. Destaca-se que todos estes ensaios foram feitos na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) e utilizando o catalisador em pó.

Por fim, foi feita a avaliação do efeito isotópico de solvente. As condições operacionais foram as mesmas da reação expressa na Seção 4.4 ($50,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaOH e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ g do catalisador escolhido para a cinética, com $15,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaBH_4 , a 298 K e $\text{pH}>11$) e ao invés de utilizar $10,0 \text{ mL}$ de água, utilizou-se $10,0 \text{ mL}$ de água deuterada. Após, foi calculada a constante cinética e comparado com a constante

cinética nas mesmas condições reacionais realizadas utilizando H₂O. Com esses valores, foi possível avaliar se houve efeito isotópico de solvente.

Com o intuito de identificar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, foi avaliada a velocidade inicial nas diferentes condições experimentais, de acordo com o método diferencial, descrito por Fogler.¹²⁰

4.4.2 Estabilidade e reciclabilidade do catalisador em pó

Para avaliar a reciclabilidade do catalisador, uma solução composta de 10,0 mL contendo 15,0 g L⁻¹ de NaBH₄, 5,0 g L⁻¹ de NaOH e 10,0 g L⁻¹ de catalisador em pó foi preparada. O experimento foi conduzido a uma temperatura de 25°C (298 K) e a solução foi introduzida no reator descrito na Figura 3, mantendo sob agitação contínua. A HGR foi quantificada em balança de precisão, como indicado anteriormente. Após a conclusão da reação, o catalisador utilizado foi centrifugado por 2 min, a 4000 rpm (rotações por minuto), e o sobrenadante foi retirado e guardado.

O sólido foi lavado com 3,0 mL de água, agitado manualmente e centrifugado por mais 3 min, a 4000 rpm. Novamente o sobrenadante foi retirado e armazenado junto com o sobrenadante retirado anteriormente. Já o sólido foi reutilizado em uma nova hidrólise, onde adicionou-se o sólido úmido no balão reacional com mais 10,0 mL da solução de NaBH₄ e NaOH, com a mesma concentração inicial. Este procedimento sequencial foi repetido oito vezes.

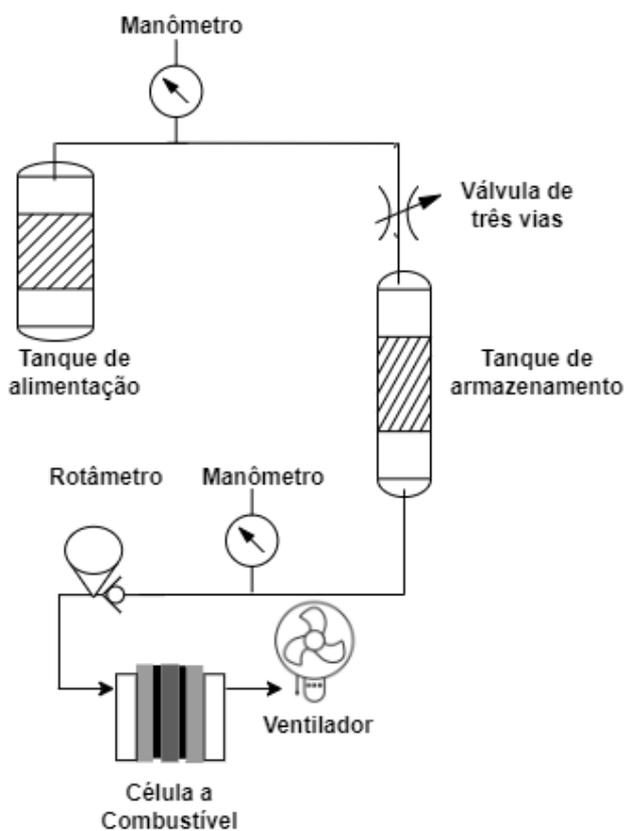
Após os oito ciclos, o catalisador pó foi seco em estufa a 60 °C, por 24 h, para posterior caracterização via FTIR, XRD, SEM e XPS. O sobrenadante de cada ciclo, foi coletado e armazenado para posterior análise no ICP-MS.

4.5 PROVA DE CONCEITO EM PROTÓTIPO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC)

Como prova de conceito, foi desenvolvido um protótipo para simular uma aplicação estacionária de hidrogênio. O reator foi configurado como um reator em batelada acoplado a uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) comercial, que forneceria a energia necessária para acionar um pequeno ventilador. O Esquema 3 representa um diagrama do protótipo empregado. De acordo com o manual, a PEMFC é capaz de gerar 0,5 V – 1,2 V e uma corrente de circuito

aberto de 200 mA. Por sua vez, o ventilador exige uma voltagem entre 0,7 V – 0,8 V para ser acionado. Durante o experimento, foi medida a tensão gerada pela PEMFC, utilizando um multímetro digital (marca Exbom, modelo MD-180 L).

Esquema 3 - Diagrama do protótipo simulando uma aplicação estacionária com uma PEMFC.



Fonte: Autor, 2024.

Conforme ilustrado no Esquema 3, há um tanque de alimentação no qual são adicionados NaBH_4 ($15,0 \text{ g L}^{-1}$), NaOH ($50,0 \text{ g L}^{-1}$) e o catalisador em pó com melhor atividade e conversão ($10,0 \text{ g L}^{-1}$), juntamente com $30,0 \text{ mL}$ de água. As condições operacionais foram as mesmas utilizadas durante o estudo de estabilidade e reciclabilidade do catalisador com a única alteração sendo a ampliação da escala, passando de microescala para piloto, enquanto as proporções foram mantidas. Além disso, há um tanque de armazenamento onde o hidrogênio é mantido sob pressão.

O protótipo é equipado com dois manômetros para monitorar a pressão do gás na linha. Um manômetro está vinculado à pressão do hidrogênio na linha entre o tanque de alimentação e o tanque de armazenamento, enquanto o outro está associado à pressão que entra na célula a combustível. Adicionalmente, há um rotâmetro localizado entre a célula a combustível e o segundo manômetro, permitindo

o controle do fluxo de hidrogênio que entra na célula a combustível. O rotâmetro foi previamente calibrado com um bolhometro, a fim de avaliar a vazão mínima de hidrogênio que mantém a célula a combustível gerando eletricidade para acionar o ventilador e para avaliar se os valores eram coerentes. Para isso, foi monitorado o tempo para que uma bolha percorresse um volume de 10,0 mL de uma bureta. Esse procedimento foi repetido 10 vezes. Com isso, foi observado que a vazão mínima de hidrogênio que mantém o ventilador funcionando é de 18,5 mL min⁻¹.

A prova de conceito foi dividida em três momentos, em um primeiro momento todas as válvulas do sistema foram abertas para avaliar por quanto tempo a PEMFC é capaz de gerar eletricidade – acionando o ventilador – após a adição dos reagentes e o catalisador no tanque de alimentação com uma vazão mínima de 18,5 mL min⁻¹. Em um segundo momento todas as válvulas foram fechadas e foi observado o tempo necessário para que a pressão de hidrogênio estequiométrica fosse alcançada. Quando não houvesse mais variação na pressão, as válvulas foram abertas, a vazão foi mantida em 59,0 mL min⁻¹ e avaliou-se o tempo que a PEMFC foi capaz de gerar eletricidade para o ventilador. Por fim, foi avaliado o tempo de descarga para a célula a combustível começar a gerar eletricidade com a vazão de 59,0 mL min⁻¹. Importante salientar que as vazões escolhidas para operação foram determinadas de acordo com as limitações da instalação experimental, e dentre elas, a faixa de medição de vazão do rotâmetro disponibilizado pelo laboratório.

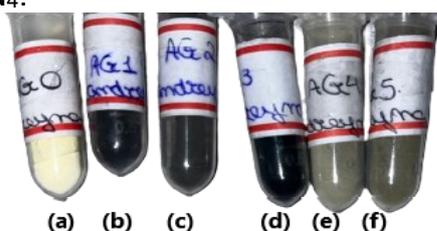
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste estudo foram desenvolvidos catalisadores na forma de pó e peletizado, mas de mesma composição. Esses catalisadores sintetizados foram aplicados no sistema reacional em batelada e posteriormente testados no protótipo de célula a combustível também operando em batelada.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ

Os catalisadores em pó, monometálicos ($\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ e $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$) e bimetálicos ($\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ em diferentes proporções mássica dos precursores), desenvolvidos foram obtidos via impregnação assistida por ultrassom, seguida de redução com NaBH_4 . Essa síntese é simples e rápida, quando comparado com outros métodos convencionais, como hidrotérmicos,⁷⁸ os quais requerem tempos de reação prolongados e incorre em custos operacionais mais elevados.¹⁴⁸ Os materiais obtidos podem ser vistos nas Figuras 16a-16f. Os catalisadores em pó são constituídos de partículas muito finas e com boa dispersão em água, viabilizando a reação de hidrólise de NaBH_4 .

Figura 16 - Catalisadores em pó sintetizados, onde da esquerda para direita (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b) 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; (c) 2:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; (d) 3:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; (e) $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$; (f) $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$.



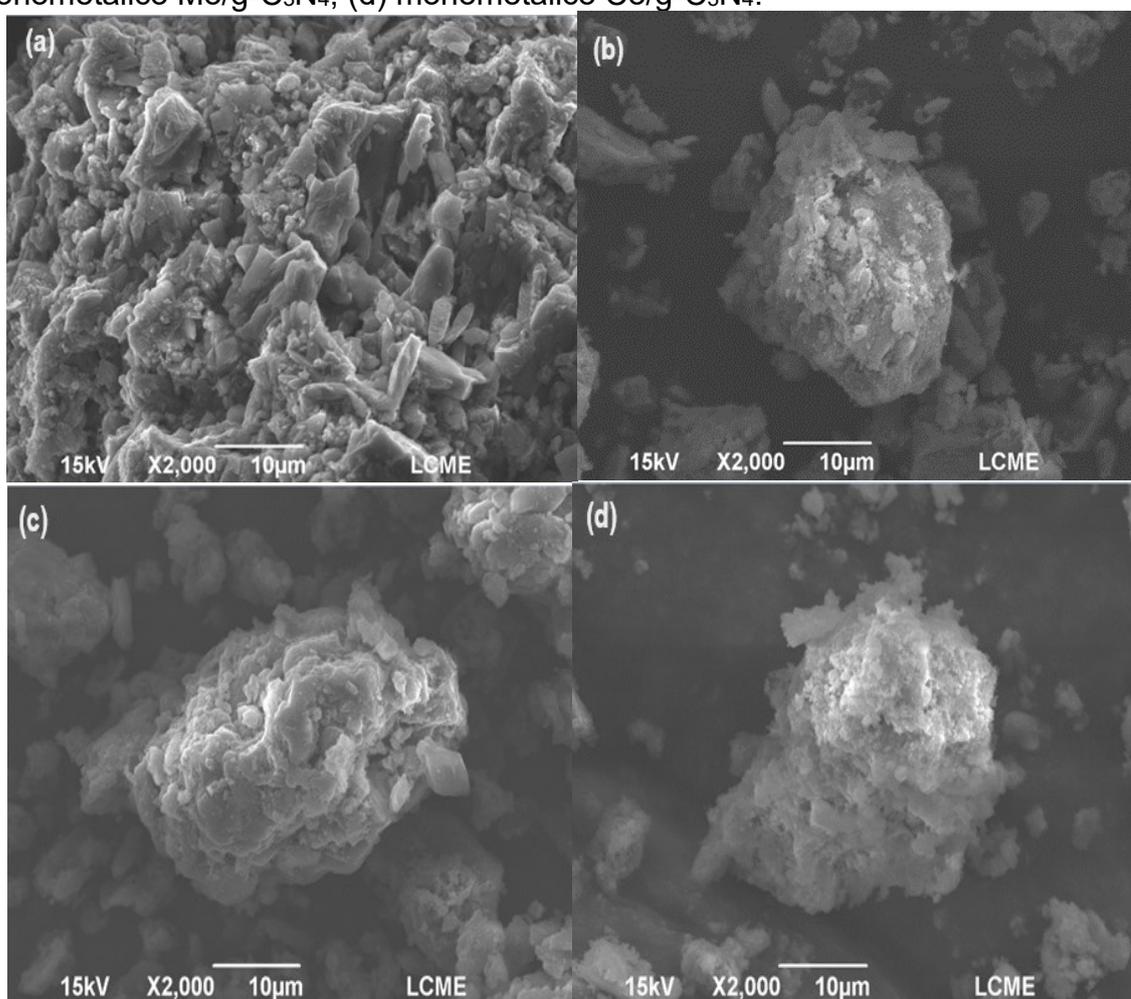
Fonte: Autor, 2024.

Considerando a boa dispersão em água, todos os testes catalíticos com os catalisadores em pó foram realizados no reator em batelada. O catalisador em pó que demonstrou a maior atividade catalítica na hidrólise do NaBH_4 foi selecionado para um estudo mais aprofundado de sua cinética química. Nesta seção será abordada a caracterização de todos os catalisadores em pó, utilizando diferentes técnicas.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia das partículas do catalisador foi estudada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A Figura 17a-17d apresenta as imagens do suporte $g\text{-C}_3\text{N}_4$, do catalisador bimetálico e dos catalisadores monometálicos, respectivamente. É notável que o material apresenta não uniformidade, com aglomerados, formas amorfas e irregulares. O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 17a) exibe uma estrutura irregular, formando aglomerados,¹⁴⁹ consequente do processo de calcinação, o qual não proporciona controle sobre as formas das partículas formadas.¹⁵⁰⁻¹⁵²

Figura 17 - Micrografia resultante da análise de SEM com uma ampliação de 2000x dos catalisadores (a) suporte $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (b) bimetálico 1:1 CoMo/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (c) monometálico Mo/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (d) monometálico Co/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Fonte: Autor, 2024.

Tanto o catalisador bimetálico (Figura 17b) quanto os monometálicos (Figura 17c-17d) exibem aglomerados de tamanhos variados. Este resultado era

esperado, uma vez que nenhum agente estabilizante ou outra técnica foi empregada para controlar o crescimento de nanopartículas no suporte.¹⁵³ As formas dos aglomerados e sua dispersão, tanto para os catalisadores monometálicos quanto para os bimetálicos, são bastante similares, sem uniformidade na dispersão.¹⁵³ Da mesma forma, Li *et al.*⁴³ observaram a mesma morfologia em catalisadores heterogêneos bimetálicos de CoMo.

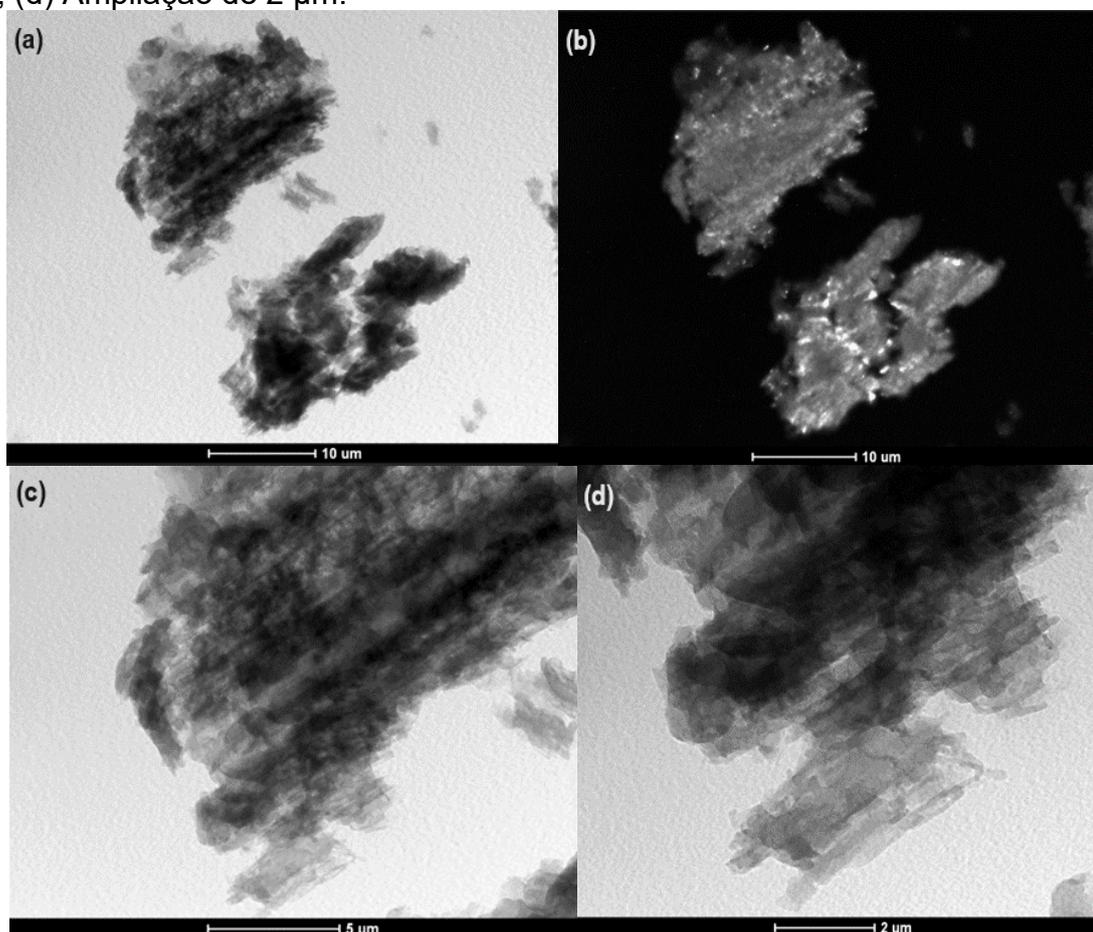
Nos apêndices estão as micrografias com outras ampliações feitas para os materiais sintetizados, onde Apêndice A refere-se ao suporte g-C₃N₄, Apêndice B ao catalisador bimetálico CoMo/g-C₃N₄ na razão mássica dos precursores de 1:1 Co:Mo, Apêndice C ao catalisador monometálico Mo/g-C₃N₄ e, por fim, o Apêndice D ao catalisador monometálico Co/g-C₃N₄.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para avaliar as características estruturais dos catalisadores. Não foi possível determinar com precisão o tamanho das partículas dos catalisadores devido à formação de aglomerados com distribuições de tamanho variados. Esta situação era esperada, uma vez que nenhuma técnica foi empregada para controlar o crescimento das nanopartículas de cobalto e molibdênio no suporte g-C₃N₄.^{154,155} Como resultado, sem a presença de um agente estabilizante, ocorre o processo de coalescência orientadas.¹⁵⁴ Assim, as partículas tendem a se aproximar e gerar aglomerados de maior tamanho, de modo a minimizar a energia interfacial e estabilizar as partículas.^{154,155}

Em relação ao suporte, pelas micrografias de campo claro e de campo escuro (Figura 18a-18b), é possível avaliar a formação de nanofolhas empacotadas em diferentes camadas, o que é bem característico da estrutura de nitretos de carbono.¹⁵⁶ Com maior ampliação (Figura 18c-18d) é mais visível a formação das nanofolhas empacotadas.

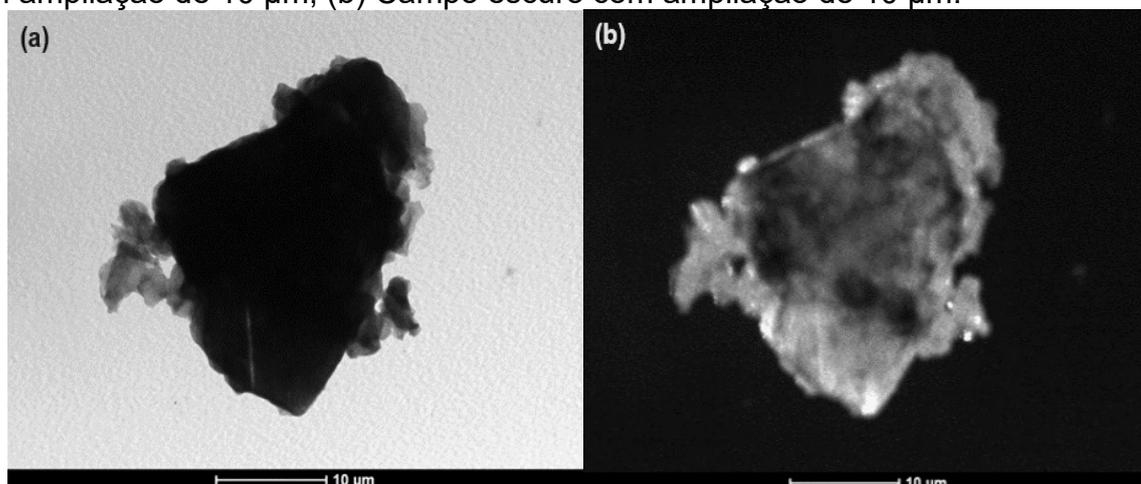
Figura 18 - Micrografia resultante da análise de TEM do g-C₃N₄ (a) Campo claro com ampliação de 10 μ m; (b) Campo escuro com ampliação de 10 μ m; (c) Ampliação de 5 μ m; (d) Ampliação de 2 μ m.



Fonte: Autor, 2024.

Em relação aos catalisadores monometálicos é perceptível a heterogeneidade com baixa dispersão, ausência de formatos regulares e a presença de aglomerados. A Figura 19a-19b apresenta a micrografia de campo claro e de campo escuro do catalisador monometálico Mo/g-C₃N₄ com ampliação de 10 μ m. Nota-se que o Mo/g-C₃N₄ apresentou um aglomerado, com bordas bastante delimitadas em formato irregular, e com microcristais nas bordas.

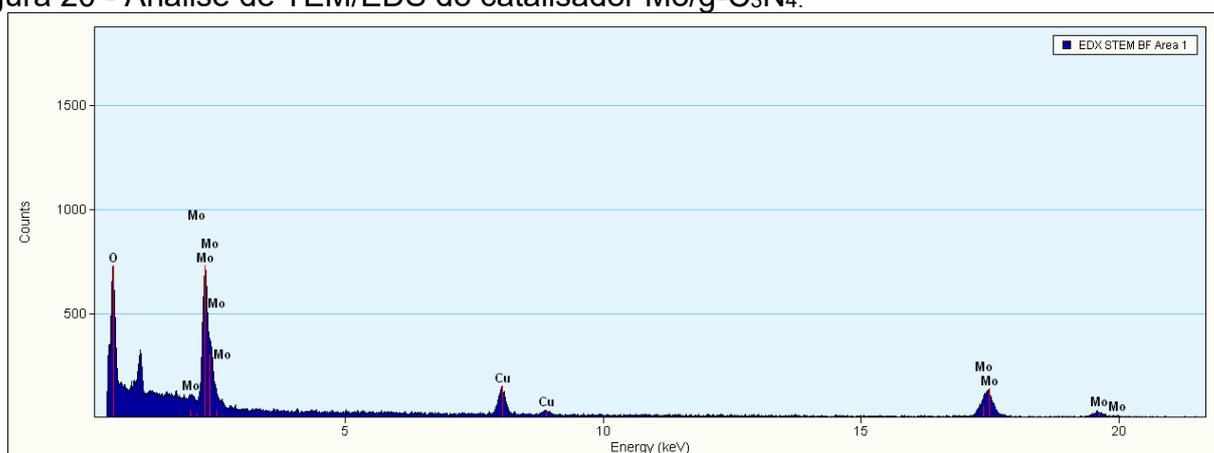
Figura 19 - Micrografia resultante da análise de TEM do Mo/g-C₃N₄ (a) Campo claro com ampliação de 10 µm; (b) Campo escuro com ampliação de 10 µm.



Fonte: Autor, 2024.

Todos os catalisadores foram analisados por EDS para verificar a presença dos elementos propostos. É importante ressaltar que o EDS é uma técnica de análise qualitativa, não quantitativa. Assim, o objetivo foi verificar qualitativamente a presença dos elementos nos aglomerados examinados pela microscopia. Na Figura 20, é exibido o resultado da análise de TEM/EDS do catalisador monometálico de Mo/g-C₃N₄, indicando a presença de molibdênio e oxigênio nas partículas, sugerindo a presença de óxidos de molibdênio. O cobre presente é consequente do *grid* empregado.

Figura 20 - Análise de TEM/EDS do catalisador Mo/g-C₃N₄.

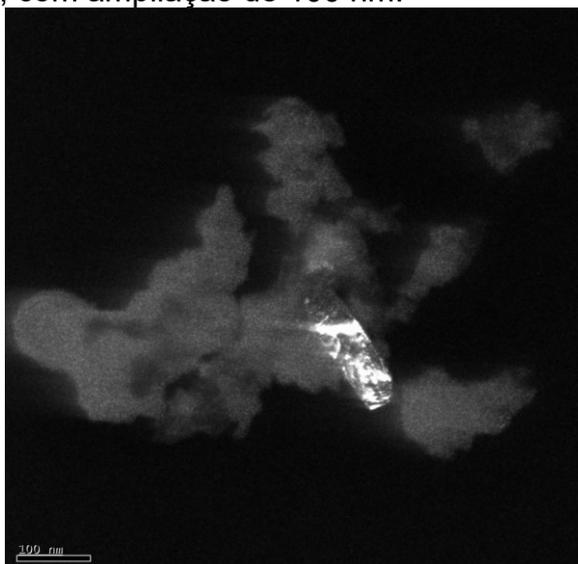


Fonte: Autor, 2024.

A Figura 21 apresenta a micrografia do catalisador monometálico Co/g-C₃N₄ com ampliação de 50 nm. Diferentemente do Mo/g-C₃N₄, o catalisador monometálico

distribuição heterogênea de tamanho e formato, bastante amorfo, como demonstrado na Figura 23. Pela microscopia de campo escuro com ampliação de 100 nm, foi possível identificar a presença de microcristais, assim como no catalisador Mo/g-C₃N₄. Contudo, estes microcristais são maiores e com bordas mais definidas.

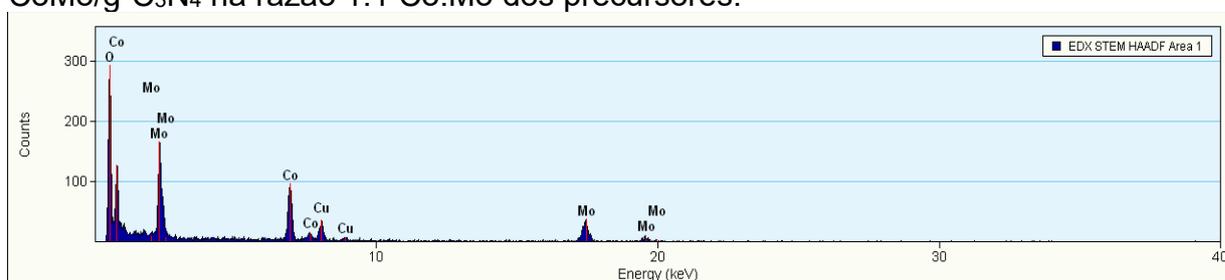
Figura 23 - Micrografia resultante da análise de TEM do CoMo/g-C₃N₄ na razão 1:1 Co:Mo dos precursores, com ampliação de 100 nm.



Fonte: Autor, 2024.

A análise de TEM/EDS do catalisador bimetálico é apresentada na Figura 24, indicando a presença de cobalto e molibdênio, juntamente com oxigênio, sugerindo a presença de óxidos. Analogamente, o cobre presente é consequente do *grid* empregado durante a análise.

Figura 24 - Gráfico resultante da análise de TEM/EDS do catalisador CoMo/g-C₃N₄ na razão 1:1 Co:Mo dos precursores.

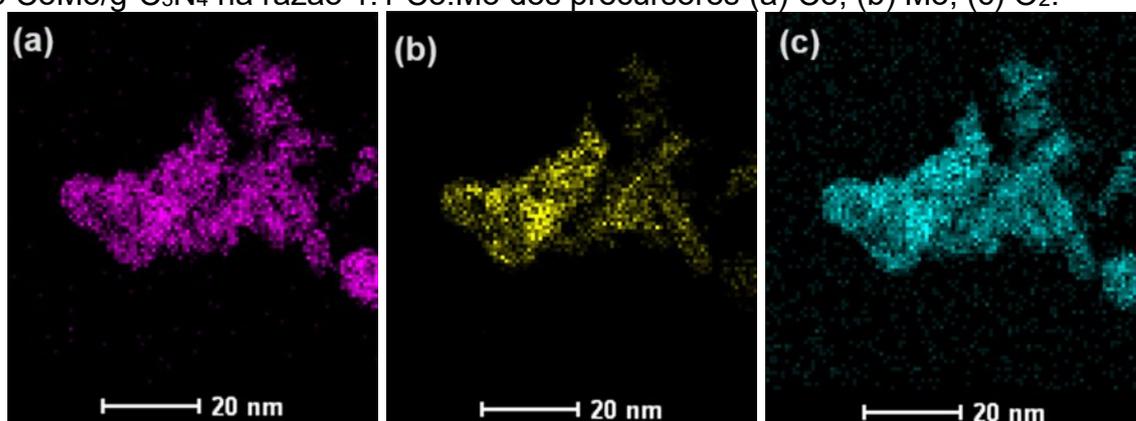


Fonte: Autor 2024.

Este catalisador bimetálico foi submetido a análise de mapeamento, a fim de avaliar a distribuição dos elementos na superfície do catalisador analisado. A Figura

25a refere-se ao mapeamento de Co, a Figura 25b ao mapeamento de Mo e a Figura 25c ao mapeamento de O. É notável que há uma distribuição de todos os elementos na superfície com certa homogeneidade. Nesse aglomerado em questão aparenta ter uma maior quantidade de Co do que Mo, mas isso não representa o todo, pois é possível que tenham outras espécies de molibdênio e de cobalto em outros aglomerados e que não foram passíveis de serem identificadas.⁸⁹ Observa-se que há uma grande quantidade de oxigênio distribuído homogeneamente por todo o aglomerado, sugerindo a presença de óxidos na superfície do material.

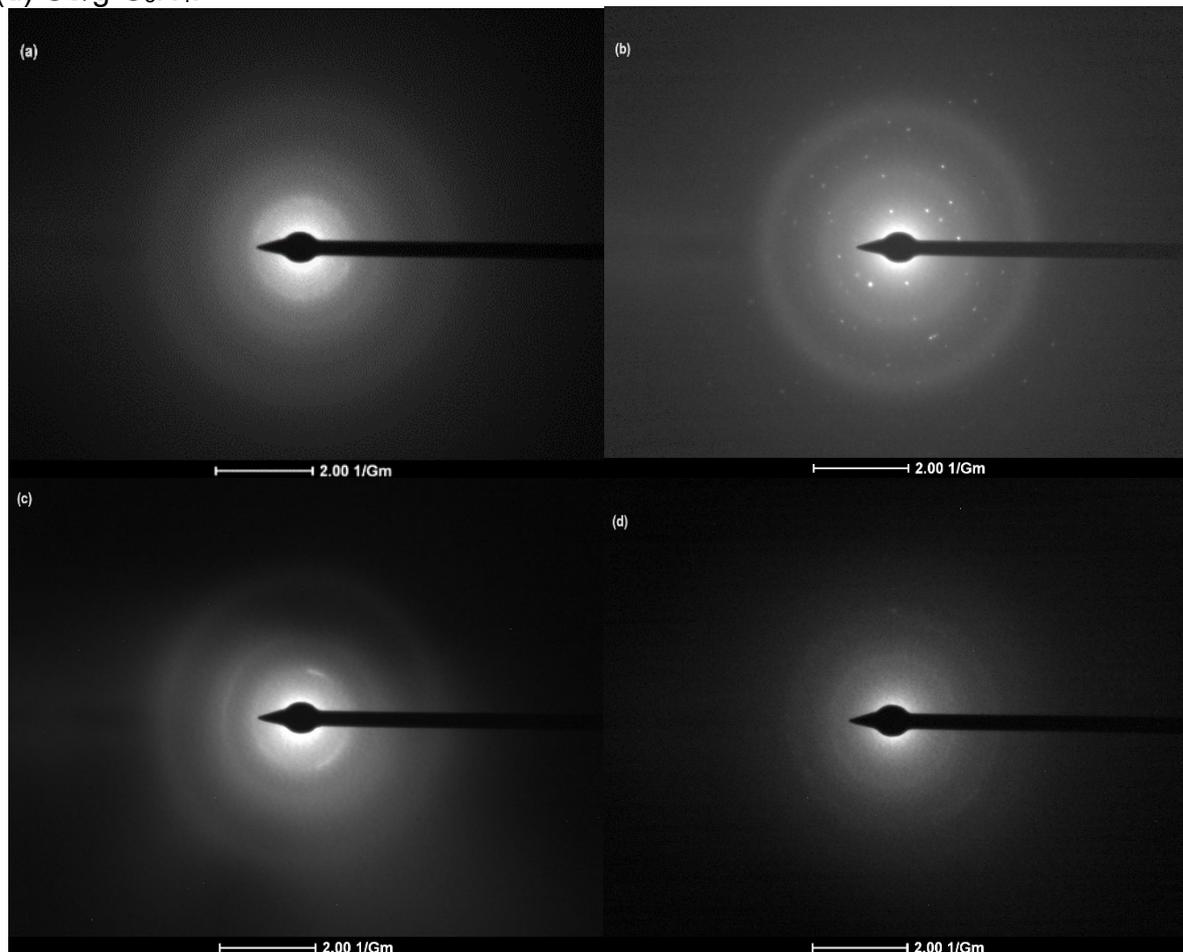
Figura 25 - Mapeamento dos elementos presentes na superfície da partícula analisada de CoMo/g-C₃N₄ na razão 1:1 Co:Mo dos precursores (a) Co; (b) Mo; (c) O₂.



Fonte: Autor, 2024.

Para o suporte g-C₃N₄, os catalisadores monometálicos e o catalisador bimetalico na proporção mássica de 1:1 CoMo/g-C₃N₄ foi feita a Difração de Elétrons por Área Seleccionada (SAED, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*). Esta análise foi feita com o intuito de avaliar o padrão de difração dos catalisadores e, por meio disso, obter-se informações acerca da estrutura cristalina dos catalisadores, como por exemplo a distância interplanar (*d-spacing*). As Figuras 26a-26d representam as imagens resultantes da SAED do g-C₃N₄, 1:1 CoMo/g-C₃N₄, Mo/g-C₃N₄ e do Co/g-C₃N₄, respectivamente.

Figura 26 - Imagens de SAED do (a) g-C₃N₄; (b) 1:1 CoMo/g-C₃N₄; (c) Mo/g-C₃N₄; (d) Co/g-C₃N₄.



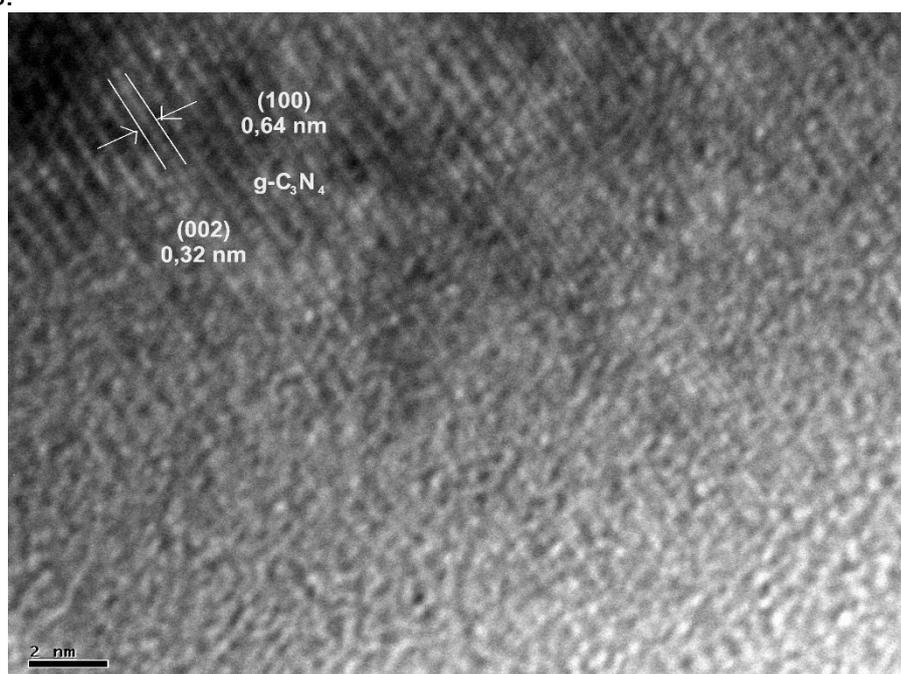
Fonte: Autor, 2024.

É notável que o g-C₃N₄ e todos os catalisadores apresentam uma difração bastante difusa em formato de anéis. O g-C₃N₄ apresenta o padrão de anéis difratados oriundos dos planos (002) e (100)¹⁵⁷ com *d-spacing* iguais a 0,35 nm e 0,60 nm, respectivamente calculadas pelo *Image J*. Os dados são coerentes com a literatura para o g-C₃N₄.^{157–159} Esses mesmos planos são encontrados em todos os catalisadores monometálicos e bimetálicos, sugerindo a preservação do suporte após a impregnação dos metais.¹⁶⁰

O catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C₃N₄ apresentou dois conjuntos de difração diferentes: os anéis circulares difusos e alguns pontos brilhantes isolados. Ao calcular o *d-spacing*, pelo *Image J*, foram identificadas apenas as distâncias referentes ao plano do g-C₃N₄.^{157–159} Como o catalisador bimetálico apresentou dois conjuntos de difração diferentes, foi feita a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*). A

Figura 27 apresenta o HRTEM resultante, onde foi obtido o *d-spacing* igual a 0,64 nm e 0,32 nm, referente aos dois pontos equidistantes encontrados pelo processamento da imagem *inverse FFT* (transformada de Fourier rápida inversa, do inglês *inverse Fast Fourier Transform*). Esses mesmos valores são oriundos dos planos (100) e (002) do g-C₃N₄, sugerindo que a única estrutura semicristalina é de fato do suporte.^{157–159}

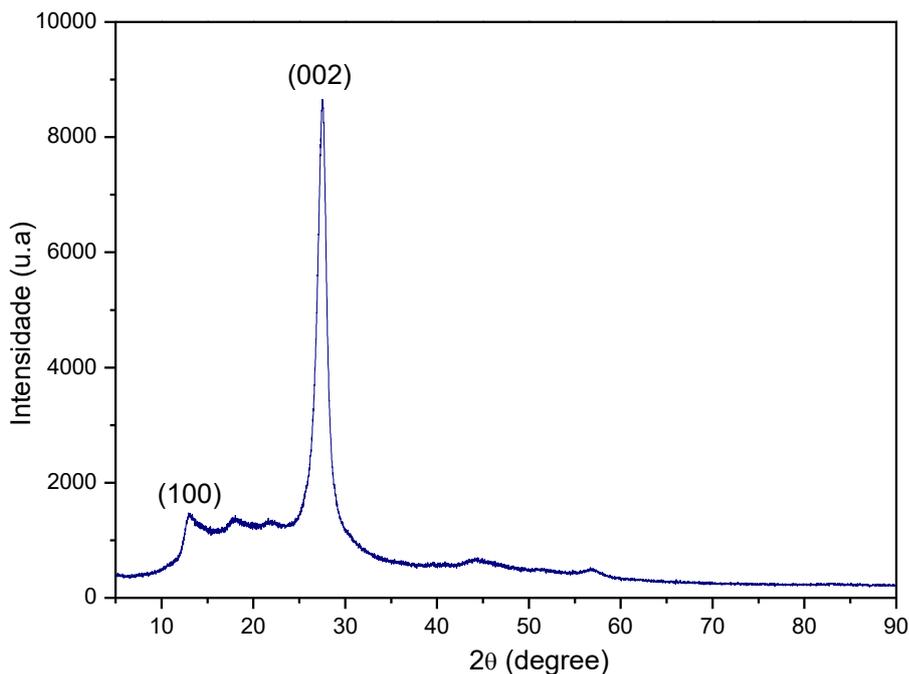
Figura 27 - HRTEM do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C₃N₄ e *d-spacing* calculados.



Fonte: Autor, 2024.

5.1.3 Difração de raios X (XRD)

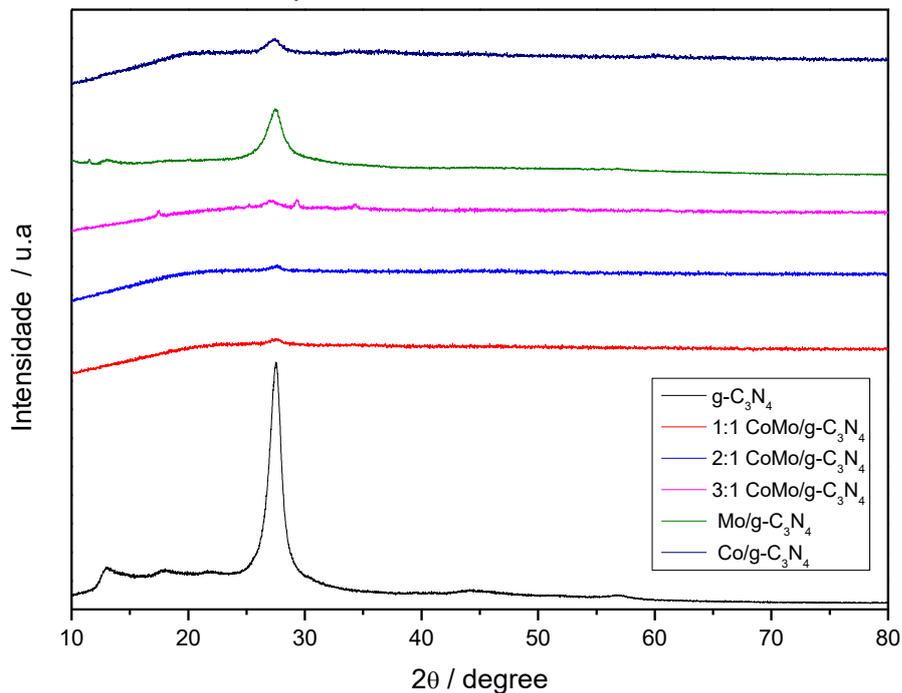
O difratograma do suporte g-C₃N₄ é apresentado na Figura 28, onde foi possível identificar dois picos característicos desse material. O pico fraco em $2\theta = 13,4^\circ$ indica a presença do plano (100), com *d-spacing* de 0,66 nm, e é associado ao empacotamento estrutural intraplano das unidades de tri-s-triazina.^{150,161} Por sua vez, o pico mais forte em $2\theta = 27,3^\circ$ corresponde ao plano de reflexão (002), com *d-spacing* de 0,32 nm, o qual é característico do empilhamento entre camadas aromáticas conjugadas.¹⁵⁰ Esses dados estão de acordo com os valores reportados pelo JCPDS (n° 87-1526)^{161,162} e os *d-spacing* foram coerentes com os calculados pelo SAED. O tamanho médio dos cristaltos foi calculado conforme a Equação 6 e o valor médio foi de 4,66 nm, muito próximo ao descrito por outros trabalhos.¹⁶³

Figura 28 - Difratoograma do g-C₃N₄ com os principais planos sinalizados.

Fonte: Autor, 2024.

A Figura 29 representa o difratoograma dos catalisadores monometálicos e bimetalicos nas diferentes razões dos precursores de cobalto e molibdênio. É observável que em todos os difratogramas aparece o pico intenso característico do g-C₃N₄ ($2\theta = 27,1^\circ$), mas com menor intensidade e mais alargado, do que em comparação quando se tinha apenas o suporte. Além disso, o pico de menor intensidade ($2\theta = 13,4^\circ$) não aparece. Tanto para os catalisadores monometálicos, como para os catalisadores bimetalicos, não há a formação de picos característicos de molibdênio e cobalto. Alguns trabalhos que introduziram metais no g-C₃N₄ descritos na literatura indicam esse mesmo comportamento e sugerem que a falta de informação acerca dos metais no XRD, com apenas um alargamento do pico $27,1^\circ$, indicam que as espécies metálicas foram incorporadas em planos internos.^{162,164,165}

Figura 29 - Difratoograma do suporte g-C₃N₄, dos catalisadores monometálicos e dos catalisadores bimetálicos sobrepostos.



Fonte: Autor, 2024.

A falta de atribuição de novos planos cristalinos nos difratogramas devido à escassez de picos característicos dos metais inseridos, e a diminuição dos picos característicos do g-C₃N₄, sugere a possibilidade de perda de cristalinidade do g-C₃N₄ durante a impregnação do cobalto e molibdênio em sua estrutura. Essa perda de cristalinidade indica que os catalisadores resultantes estão com maior predominância de fase amorfa.^{8,165,166} Importante ressaltar que os dados do XRD são coerentes com o que foi observado no SAED e no HRTEM. Diante disso, não foi possível extrair nenhuma informação adicional do XRD acerca de tamanhos de cristalitos para os catalisadores monometálicos e bimetálicos.

5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Na catálise heterogênea, a superfície de um catalisador é um dos aspectos fundamentais para compreensão de sua eficiência e atividade. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma das técnicas mais importantes, visto que permite avaliar a composição química elementar superficial do catalisador.^{167,168} A composição química elementar superficial do catalisador CoMo/g-C₃N₄ em diferentes concentrações de metal e de g-C₃N₄ pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química elementar superficial do catalisador CoMo/g-C₃N₄ em diferentes concentrações de metal e de g-C₃N₄

Amostras	Análise elementar obtida do XPS em %at ¹						razão ² C:N	razão ² Co:Mo
	C	N	O	Co	Mo			
g-C ₃ N ₄	43,40	55,17	1,43	0,00	0,00	0,79	-	
Co/g-C ₃ N ₄	23,28	20,79	42,05	13,88	0,00	1,12	-	
Mo/g-C ₃ N ₄	24,84	37,07	23,56	0,00	6,89	0,67	-	
1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	15,16	27,37	38,54	7,18	6,86	0,55	1,05	
2:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	19,96	21,00	41,32	10,28	4,20	0,95	2,45	
3:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	21,21	17,64	42,30	10,00	3,57	1,20	2,80	

¹ Porcentagem atômica

² Razão atômica

O suporte g-C₃N₄ apresentou uma razão atômica C:N de 0,79, ainda que essa proporção obtida seja superior a teórica (0,75)^{169,170} o valor é característico para o nitrato de carbono gráfico sintetizado a partir da melamina, o que confirma a sua identidade.^{171,172} Desvios nesta razão para catalisadores monometálicos e bimetálicos foram atribuídos à substancial presença de metais na superfície do catalisador, como revelado pelo mapeamento de TEM.^{173,174} As discrepâncias na composição superficial são consideradas justificáveis dentro do escopo da técnica de XPS.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷

Para avaliar as razões Co:Mo dos catalisadores, foi levado em conta a razão atômica – dada pelo próprio *Software* do XPS – e essa razão foi convertida para razão mássica de Co:Mo.^{178,179} Durante a síntese, foram escolhidas porcentagens dos precursores metálicos, de modo a obter-se uma razão mássica dos precursores de 1:1, 2:1 e 3:1 Co:Mo. Porém, é importante ressaltar que estas proporções se referem aos precursores e não refletem diretamente a quantidade de cobalto e molibdênio nos catalisadores finais. Para comparar os dados obtidos por XPS com as proporções estabelecidas dos metais durante a síntese, foi calculada a razão mássica nominal de cobalto e molibdênio nos catalisadores bimetálicos. Essa razão mássica nominal e a razão mássica obtida pelo XPS são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Razão mássica nominal Co:Mo e a razão mássica obtida pelo XPS Co:Mo. Essas razões são referentes aos metais e não aos precursores.

Amostras	razão mássica nominal Co:Mo	razão mássica XPS Co:Mo
1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	0,75	0,64
2:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	1,20	1,50
3:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	2,73	1,72

Observamos que a razão mássica Co:Mo da superfície difere da nominal. Como o XPS é uma técnica que se limita à composição superficial, é possível que as variações sejam consequentes da impregnação dos metais no interior do catalisador e não apenas na superfície.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ O mapeamento qualitativo feito pelo TEM sustenta essa afirmação, visto que foi observada uma distribuição homogênea dos metais na superfície do catalisador, assim não deveria haver uma variação tão significativa da quantificação. Portanto, as pequenas variações quantitativas sustentam a hipótese da impregnação em toda a massa do catalisador, incluindo internamente, de forma homogênea.¹⁷⁶

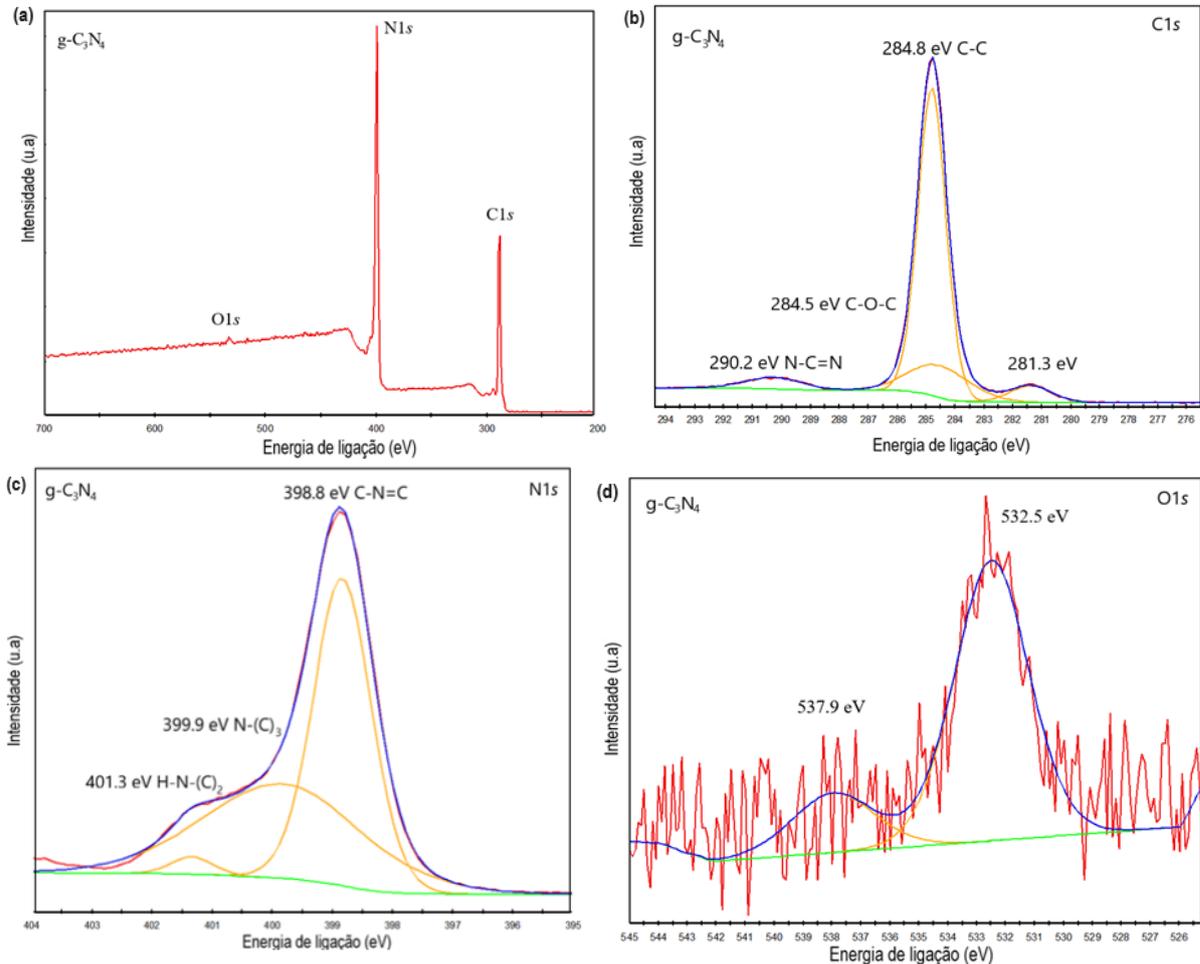
Um resumo de todos os dados do XPS são apresentados na Tabela 5, onde as porcentagens de cada atribuição foram obtidas pela deconvolução dos picos.¹⁶⁷ É crucial observar que os ajustes espectrais foram feitos considerando o carbono adventício (C 1s) e que foram considerados os picos satélites (SP) na porcentagem da composição.^{167,180,181}

Tabela 5 - Energias de ligação e resultados da deconvolução do CoMo/g-C₃N₄ em diferentes concentrações de metal e g-C₃N₄ a partir dos espectros de XPS.

Elemento	Atribuição	Amostras					
		g-C ₃ N ₄	Co/g-C ₃ N ₄	Mo/g-C ₃ N ₄	1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	2:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	3:1 CoMo/g-C ₃ N ₄
C 1s	SP	281,3 eV (5,9%)	282,0 eV (31,6%)	-	-	-	-
	C-C (sp ²)	284,8 eV (72,2%)	284,7 eV (34,0%)	284,7 eV (23,3%)	284,5 eV (43,7%)	284,4 eV (48,2%)	284,6 eV (28,7%)
	C-O-C	284,5 eV (16,3%)	285,4 eV (30,9%)	285,4 eV (26,5%)	285,3 eV (45,1%)	285,8 eV (3,7%)	285,0 eV (23,5%)
	N-C=N	290,2 eV (5,6%)	290,1 eV (3,4%)	288,5 eV (50,2%)	287,3 eV (11,2%)	287,4 eV (48,1%)	287,4 eV (47,8%)
N 1s	C-N=C	398,8 eV (53,2%)	398,7 eV (31,3%)	397,5 eV (31,8%)	396,1 eV (24,0%)	396,0 eV (15,6%)	395,9 eV (15,7%)
	N-(C) ₃	399,9 eV (44,6%)	399,8 eV (61,9%)	399,3 eV (51,6%)	397,9 eV (54,8%)	398,0 eV (46,5%)	398,1 eV (55,1%)
	H-N-(C) ₂	401,3 eV (2,2%)	404,9 eV (6,7%)	401,3 eV (16,6%)	399,6 eV (21,2%)	399,5 eV (37,9%)	400,3 eV (15,7%)
O 1s	M-O	-	530,4 eV (12,2%)	530,9 eV (57,8%)	530,2 eV (34,5%)	530,4 eV (29,9%)	530,7 eV (46,9%)
	C-O-C	532,5 eV (80,8%)	531,8 eV (84,8%)	532,2 eV (42,2%)	531,2 eV (65,5%)	531,6 eV (70,1%)	532,3 eV (53,1%)
	H ₂ OA	537,9 eV (19,2%)	-	-	-	-	-
Co 2p _{3/2}	Co ²⁺	-	781,4 eV (40,8%)	-	780,7 eV (26,3%)	780,9 eV (35,7%)	781,1 eV (35,4%)
Co 2p _{3/2}	Co ³⁺	-	784,2 eV (15,7%)	-	783,0 eV (20,6%)	783,4 eV (16,8%)	784,0 eV (15,6%)
	SP	-	787,3 eV (10,9%)	-	786,6 eV (15,2%)	786,7 eV (12,7%)	787,2 eV (12,7%)
Co 2p _{1/2}	SP	-	790,6 eV (5,1%)	-	789,9 eV (5,1%)	789,8 eV (5,0%)	790,7 eV (4,4%)
	Co ²⁺	-	797,2 eV (17,2%)	-	796,9 eV (18,1%)	796,7 eV (16,5%)	797,1 eV (17,7%)
Co 2p _{1/2}	Co ³⁺	-	800,5 eV (4,7%)	-	800,4 eV (5,7%)	799,5 eV (5,4%)	801,1 eV (6,9%)
	SP	-	804,2 eV (5,6%)	-	803,5 eV (9,0%)	803,3 eV (8,0%)	804,2 eV (7,4%)
Mo 3d _{5/2}	Mo ⁴⁺	-	-	231,1 eV (16,1%)	231,9 eV (19,8%)	232,1 eV (16,7%)	232,2 eV (11,5%)
Mo 3d _{3/2}	Mo ⁴⁺	-	-	234,1 eV (11,2%)	235,1 eV (21,0%)	235,2 eV (10,8%)	235,4 eV (14,2%)
Mo 3d _{3/2}	Mo ⁶⁺	-	-	232,8 eV (41,2%)	231,6 eV (29,6%)	232,4 eV (43,0%)	232,3 eV (37,2%)
Mo 3d _{5/2}	Mo ⁶⁺	-	-	236,0 eV (16,1%)	234,6 eV (29,6%)	235,4 eV (29,6%)	235,3 eV (37,1%)

No espectro de pesquisa (Survey) (Figura 30a) são vistos todos os picos esperados para o g-C₃N₄. A Figura 30b mostra o espectro C 1s do g-C₃N₄, que exibe três picos principais e um pico satélite (SP), com a contribuição preeminente originando-se do pico de 284,8 eV, indicativo da ligação C-C hibridizada sp².^{182,183} A ligação N-C=N, situada em torno de 290,2 eV, é característica do g-C₃N₄.³⁰ No espectro N 1s (Figura 30c), surge a ligação C-N=C a 398,8 eV, originária dos anéis tri-s-triazina do g-C₃N₄, nos quais o nitrogênio exibe hibridização sp².^{110,150} Uma contribuição significativa é observada da ligação N-(C)₃ do nitrogênio terciário de mesma hibridização. O espectro N 1s também reflete uma contribuição menor da ligação H-N-(C)₂ do nitrogênio terminal, com uma energia de ligação em torno de 401,3 eV.⁵¹ Além disso, é comum encontrar sinais atribuídos ao oxigênio.¹⁵⁰ Os sinais a 532,5 eV e 537,9 eV (Figura 30d) do espectro de O 1s podem ser associados às ligações C-O-C e às moléculas de água adsorvidas na superfície do g-C₃N₄, respectivamente.^{102,152}

Figura 30 - Espectro de XPS do g-C₃N₄ puro (a) Survey (espectro de pesquisa); (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s.



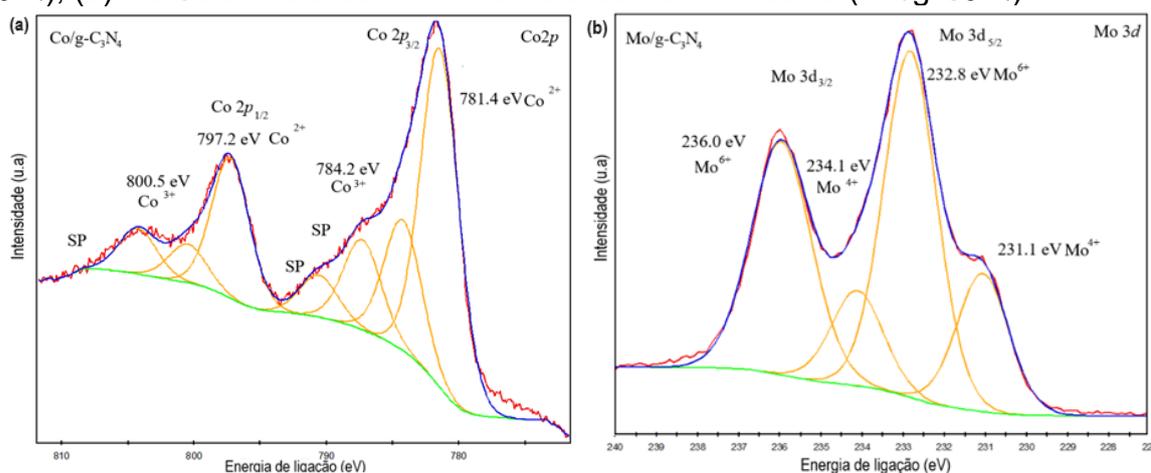
Fonte: Autor, 2024.

Tanto os catalisadores monometálicos, quanto os bimetálicos, mantiveram os sinais correspondentes ao espectro de núcleo de carbono e nitrogênio, característicos do g-C₃N₄. Isso sugere a preservação da estrutura do suporte após a impregnação dos metais. As figuras correspondentes ao espectro de C 1s, N 1s e O 1s dos catalisadores monometálicos Co/g-C₃N₄ e o Mo/g-C₃N₄, estão dispostos nos Apêndice E e Apêndice F, respectivamente. Para comparar a impregnação de cobalto e molibdênio no catalisador bimetálico proposto, foi realizada uma análise dos catalisadores monometálicos para estabelecer um padrão de referência.

A presença de cobalto foi confirmada na Figura 31a por meio do espectro de núcleo Co 2p com componentes de spin-órbita de 1/2 e 3/2 para esse nível.¹⁸⁴ Dado que o Co 2p_{1/2} é mais energético que o Co 2p_{3/2}, os sinais a 796,8 eV e 800,4 eV neste nível foram atribuídos a Co³⁺ e Co²⁺, respectivamente. Da mesma forma, a componente de spin-órbita 3/2 pode ser atribuída aos sinais a 784,2 eV e 781,4 eV,

correspondendo a Co^{3+} e Co^{2+} , respectivamente.¹⁰ O espectro exibe um perfil característico de espécies Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) com picos satélites a 804,5 eV, 790,6 eV e 787,3 eV, indicativos da presença dessa mistura de óxidos de cobalto.¹⁸⁴ A contribuição principal advém de Co^{2+} , sugerindo que a proporção predominante de espécies de cobalto na forma oxidada.^{185,186}

Figura 31 - Espectro de XPS (a) Co 2p do catalisador monometálico de cobalto (Co/g- C_3N_4); (b) Mo 3d do catalisador monometálico de molibdênio (Mo/g- C_3N_4).



Fonte: Autor, 2024.

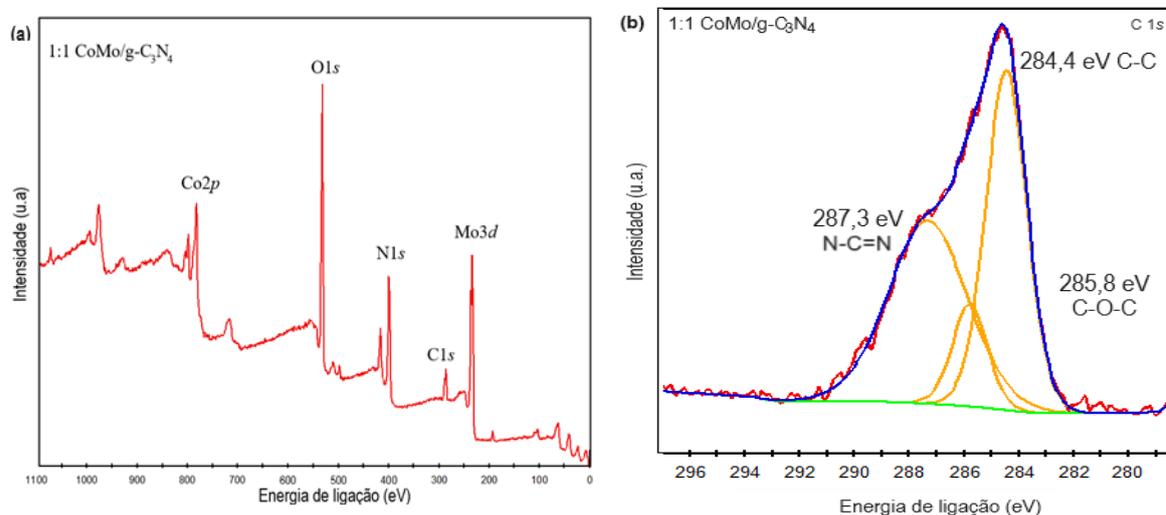
A Figura 31b ilustra o espectro do núcleo Mo 3d para o molibdênio, verificando a presença do metal. Uma formação de um duplete é evidente, correspondendo a Mo 3d_{3/2} (231,1 eV - 234,1 eV) e Mo 3d_{5/2} (232,8 eV - 236,0 eV). A primeira componente spin-órbita é atribuída à espécie Mo^{4+} (MoO_2), enquanto a segunda componente é referente à espécie Mo^{6+} (MoO_3).¹⁸⁷ O espectro apresenta os perfis característicos de MoO_3 e MoO_2 , com a ausência de sinais indicativos de espécies de molibdênio metálico.^{150,188} Portanto, é verificado que a contribuição superficial majoritária do catalisador metálico da presença de molibdênio na forma oxidada.

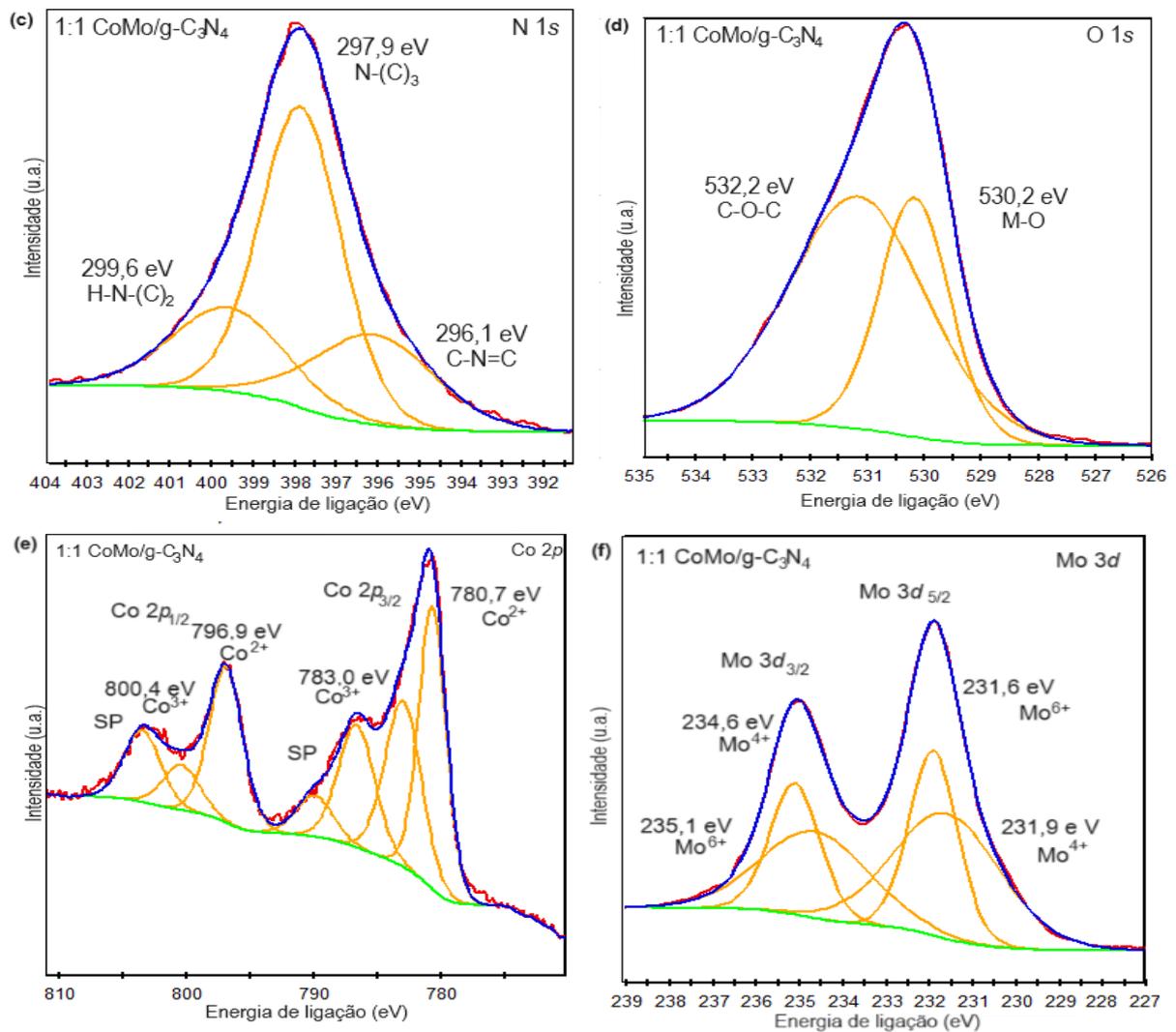
Neste trabalho foram usados como precursores metálicos CoCl_2 e $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, onde o cobalto apresenta estado de oxidação igual a 2+ e o estado de oxidação do molibdênio é de 6+. Os potenciais de redução do Co^{2+} e do Mo^{6+} para seus estados metálicos são de -0,28 V e 0,075 V, respectivamente.^{189,190} Como foi feita uma etapa de redução com um agente redutor brando (NaBH_4)^{190,191} esperava-se que o cobalto fosse reduzido para cobalto metálico (Co^0), enquanto o molibdênio apresentasse pouco teor de espécies de molibdênio metálico (Mo^0) ou apresentasse redução parcial para outros estados de oxidação (Mo^{3+} , Mo^{4+}).^{189,192}

Em ambos os espectros – Co 2*p* e Mo 3*d* – não foram detectadas espécies químicas com estado de oxidação igual a zero.¹⁸⁶ Outrossim, foram encontrados outros estados de oxidação em menor teor, como Co³⁺ e Mo⁴⁺, além dos oriundos do precursor, Co²⁺ e Mo⁶⁺. Diante disso, pode-se inferir que houve a redução do Co²⁺ e, possivelmente a redução parcial do Mo⁶⁺, mas como a superfície do catalisador ficou exposta ao oxigênio presente no ar atmosférico, este tornou a oxidar parcialmente os metais, gerando Co³⁺, assim como Co²⁺ e Mo⁶⁺ novamente.^{193–195} Esse comportamento é bastante comum e descrito na literatura.^{194,196,197}

Em relação aos catalisadores bimetálicos, foi observado que, independentemente da razão mássica dos precursores de cobalto e molibdênio utilizada na síntese, o perfil do espectro permaneceu constante, indicando a presença dos elementos metálicos (cobalto e molibdênio) e do suporte. Como ilustrado na Figura 32a-32f pelo catalisador bimetálico na razão 1:1 Co:Mo. Os espectros referentes aos catalisadores bimetálicos com razão mássica dos precursores de 2:1 e 3:1 Co:Mo estão apresentados no Apêndice G e Apêndice H, respectivamente.

Figura 32 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C₃N₄ (a) Survey (espectro de pesquisa); (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s; (e) Co 2p; (f) Mo 3d.





Fonte: Autor, 2024.

Após a impregnação de cobalto e molibdênio nos catalisadores bimetálicos, ocorreu uma diminuição na energia de ligação de Co²⁺ e Co³⁺ em comparação com o catalisador monometálico de cobalto.^{198,199} Em contraste, a energia de ligação de Mo⁴⁺ sofreu um deslocamento para energias mais altas, enquanto Mo⁶⁺ apresentou uma diminuição significativa em comparação com o catalisador monometálico de molibdênio.^{150,200} É evidente que um aumento na carga de cobalto no catalisador bimetálico resultou em deslocamentos maiores para energias de ligação mais altas.^{194,195,199} Esses deslocamentos podem ser justificados pela alta densidade eletrônica do suporte g-C₃N₄ devido aos seus pares de elétrons livres, permitindo uma maior interação entre os orbitais 2p do cobalto.^{200,201}

5.1.5 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Para confirmar a composição química elementar dos catalisadores, as amostras foram encaminhadas para análise de composição por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado ICP-MS. Esta técnica avalia a composição total das amostras e não apenas a superficial, como aquela obtida na análise por XPS.^{168,176,177} A Tabela 6 apresenta a análise elementar do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ obtida via ICP-MS considerando a porcentagem atômica dos elementos, além da composição nominal e composição superficial obtida pelo XPS.

Tabela 6 - Análise elementar em porcentagem atômica dos elementos presentes no catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ por meio do XPS e ICP-MS, assim como o valor nominal para os elementos e as razões atômicas Co:Mo.

Amostras (%at)¹	Co	Mo	B	Na	Razão Co:Mo
Nominal	39,61	32,43	-	-	1,22
XPS	7,18	6,86	-	-	1,05
ICP-MS	29,25	19,24	14,20	4,37	1,52

¹ Porcentagem atômica

Por meio desta técnica foi possível identificar a presença de outros componentes em menor teor, como boro e sódio, os quais não haviam sido reconhecidos no espectro de pesquisa (*Survey*) do XPS.^{202,203} Os resultados do ICP-MS indicam que a impregnação de cobalto e molibdênio estipulada pela estequiometria durante a síntese não foi alcançada conforme o esperado. Isso pôde ser afirmado, pois o ICP-MS é uma análise elementar que é capaz de inferir o quanto de cada elemento tem em toda a massa de catalisador.^{204,205} Para aumentar a eficiência da impregnação, poderia ser necessário otimizar a síntese dos catalisadores, como por exemplo aumentando o tempo de impregnação assistida por ultrassom.^{206,207} Ademais, os resultados do XPS indicam que parte do cobalto e do molibdênio estão expostos na superfície do catalisador, enquanto outra parte está difusa no interior do catalisador.^{205,208}

Outro aspecto significativo desse resultado está relacionado à presença de boro e sódio no catalisador. Esses elementos foram incorporados ao catalisador durante a etapa de redução com borohidreto de sódio.^{8,104,209} Nota-se ainda que a razão atômica de cobalto e boro é aproximadamente 2, indicando a possível formação do composto

Co–B, o qual é bastante reconhecido por ser uma fase ativa eficiente para a hidrólise do NaBH_4 .^{8,106,107,209}

Como o foco deste projeto é o desenvolvimento de um catalisador de cobalto e molibdênio, a incorporação desse boro será considerada durante a análise do estudo cinético e proposta de mecanismo. Entretanto, o boro não será incluso na nomenclatura dos catalisadores e estes continuarão a ser denominados como CoMo/g- C_3N_4 .

5.1.6 Adsorção física de nitrogênio

Para avaliar as características texturais dos catalisadores preparados neste trabalho, foram medidas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K. Por meio dos modelos matemáticos BET e BJH, pôde-se obter informações da área superficial específica e características de poros, respectivamente. A Tabela 7 apresenta esses dados compilados com a porcentagem atômica de cada metal obtida pelo XPS, assim como os respectivos raios iônicos.¹⁹⁰

Tabela 7 – Parâmetros de medição de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores em diferentes concentrações de cobalto, molibdênio e g- C_3N_4 , com porcentagem atômica obtida do XPS (%at) e o raio iônico do metal (nm).

Identificação	% at ¹		Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)	Raio iônico do metal(nm) ¹⁹⁰
	Co	Mo				
g- C_3N_4	0,00	0,00	5,9	0,0523	35,2	-
Co/g- C_3N_4	13,88	0,00	57,7	0,2170	15,0	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (0,065/0,055)
Mo/g- C_3N_4	0,00	6,89	2,0	0,0157	30,6	$\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ (0,065/0,059)
1:1 CoMo/g- C_3N_4	7,18	6,86	20,7	0,1141	22,0	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ (0,065/0,055/ 0,065/0,059)
2:1 CoMo/g- C_3N_4	10,28	4,20	30,6	0,1850	24,1	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ (0,065/0,055/ 0,065/0,059)
3:1 CoMo/g- C_3N_4	10,00	3,57	32,2	0,1765	21,9	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ (0,065/0,055/ 0,065/0,059)

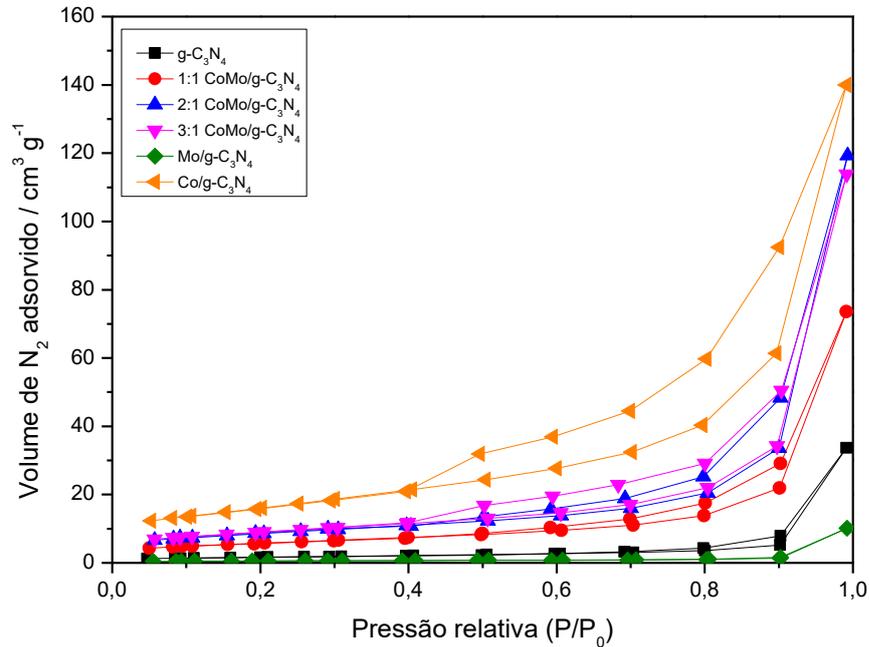
¹ Porcentagem atômica oriunda da análise de XPS.

Dentre os materiais, o g-C₃N₄ é o segundo com menor área superficial específica e com o segundo menor volume de poros. Em contraponto, é o que possui maior diâmetro médio de poros. Esses valores são próximos aos descritos na literatura para o g-C₃N₄ obtido a partir da policondensação da melamina na temperatura de 500 °C.^{210,211} Vale ressaltar que a temperatura utilizada durante a calcinação da melamina, assim como o precursor (melamina, ureia, etc), influenciam diretamente nas características estruturais do g-C₃N₄ obtido.²¹² Frequentemente é relatado que quanto maior a temperatura de calcinação, maior a área superficial e volume de poros do g-C₃N₄.²¹³ Diante disso, são passíveis de serem encontrados na literatura valores de área superficial para o g-C₃N₄ que variam de 5 m² g⁻¹ até 100 m² g⁻¹,^{102,213} mas a grande maioria apresenta valores inferiores a 10 m² g⁻¹.¹⁵⁶

Após a impregnação dos metais, observou-se que todos os materiais, com exceção do Mo/g-C₃N₄, exibem um aumento em sua área superficial e em seu volume de poros, com uma diminuição significativa no diâmetro médio de poros. A diminuição do tamanho dos poros pode ser decorrente da impregnação das nanopartículas microporosas de cobalto e molibdênio sobre o suporte, fazendo com que os poros de maior tamanho ficassem preenchidos.^{153,211,212} Como os raios iônicos dos metais são menores do que o diâmetro médio de poros, os metais podem facilmente difundir para o interior dos poros.²¹⁴ A análise de ICP-MS e de XPS corroboram essa informação, uma vez que a maior parte do cobalto e do molibdênio foram difundidos para o interior do catalisador.

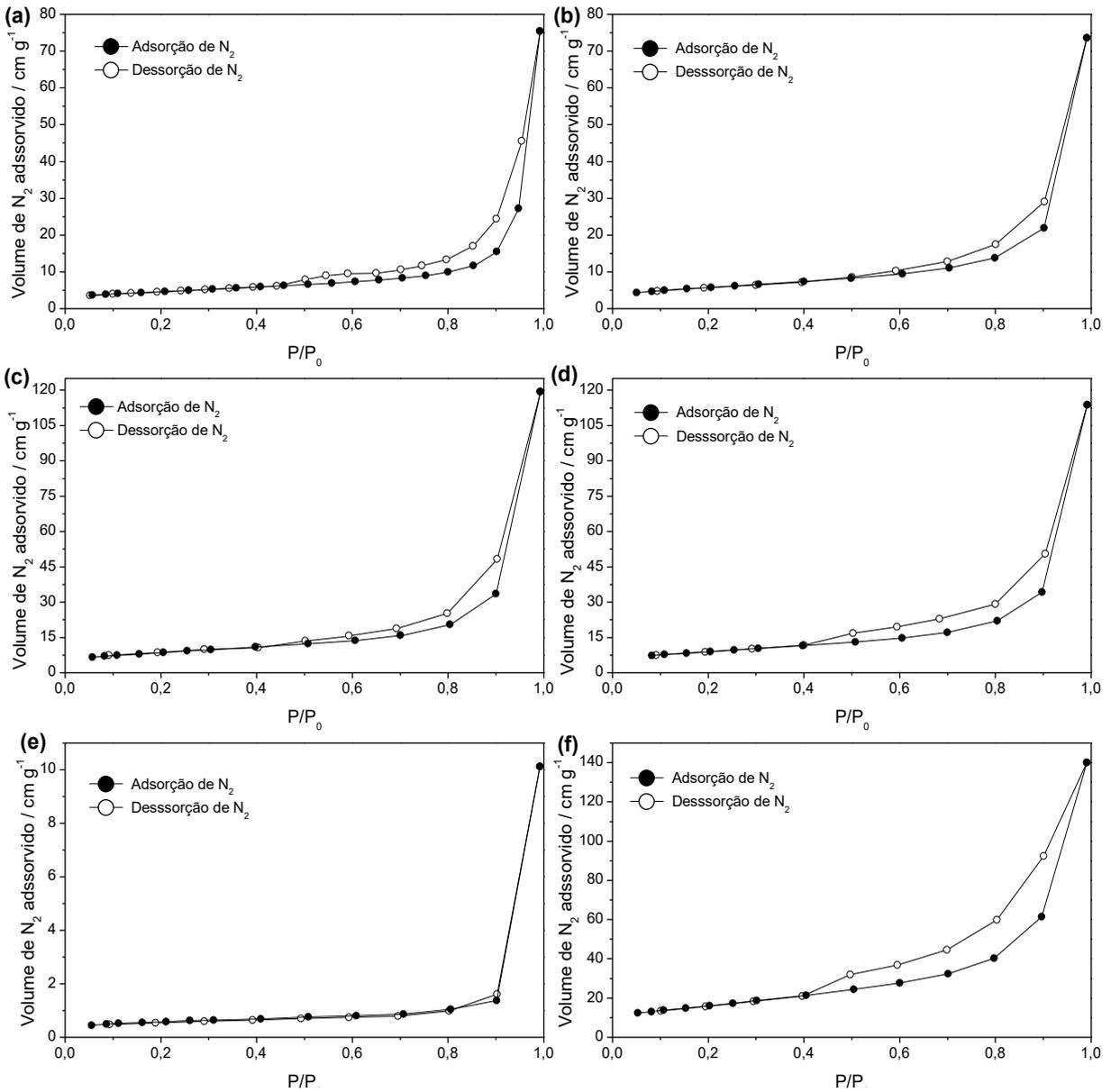
O catalisador monometálico Co/g-C₃N₄ é o que representa maior área superficial e maior volume de poros.²¹⁵ De mesmo modo, com o aumento na proporção mássica de cobalto nos catalisadores bimetálicos, há um aumento no volume e no diâmetro médio de poros.²¹² Para averiguar as características dos poros dos materiais, foi analisada a Figura 33, a qual exhibe as isotermas de adsorção/dessorção dos materiais.

Figura 33 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do $g-C_3N_4$, $Co/g-C_3N_4$, $Mo/g-C_3N_4$ e $CoMo/g-C_3N_4$ em diferentes razões de $Co:Mo$.



Fonte: Autor, 2024.

Considerando a classificação da IUPAC acerca das isotermas de adsorção, pode-se inferir que todas as isotermas presentes nas Figuras 33 e analisadas separadamente nas Figuras 34a-34f são do tipo IV com histerese do tipo H3. O catalisador $Mo/g-C_3N_4$ é a única exceção, visto que exibe isoterma do tipo III. As isotermas do tipo IV indicam que o material é um sólido mesoporoso (com poros entre 2-50 nm) e, conforme visto na Tabela 8, o diâmetro médio dos materiais obtidos pelo método BJH corrobora o perfil das isotermas. A presença de histerese do tipo H3 indica que há a formação de partículas lamelares e poros com formato de fenda.²¹² O catalisador monometálico $Co/g-C_3N_4$ é o que apresenta a histerese mais pronunciada.



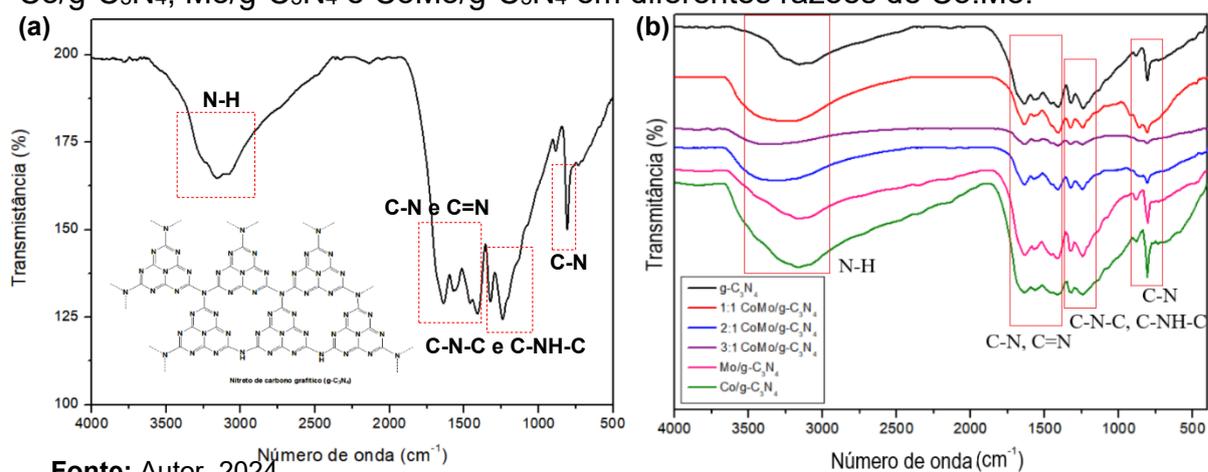
Fonte: Autor, 2024.

5.1.7 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A identificação de grupos funcionais característicos dos materiais sintetizados foi realizada a partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho. O espectro do suporte catalítico, g- C_3N_4 , com as bandas, referentes aos grupos funcionais, está presente na Figura 35a. Quando comparado com a literatura, o espectro é semelhante e coerente com a estrutura do g- C_3N_4 , sendo possível determinar todas as bandas características da síntese por meio da policondensação da melamina.^{102,216,217} Na Figura 35b está apresentado uma imagem dos espectros

transpostos e com as bandas de maior intensidade identificadas dos materiais sintetizados. Quando comparada as figuras, observa-se que as bandas referentes ao g-C₃N₄ se mantiveram após a impregnação dos metais, demonstrando que houve a manutenção do perfil do espectro e não houve deslocamento das bandas C-N.^{92,102} Indicando que houve a preservação do suporte após a impregnação dos metais.

Figura 34 - Espectro de FTIR dos materiais sintetizados, onde (a) g-C₃N₄ e (b) g-C₃N₄, Co/g-C₃N₄, Mo/g-C₃N₄ e CoMo/g-C₃N₄ em diferentes razões de Co:Mo.



Fonte: Autor, 2024.

A banda intensa em 806 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de deformação angular fora do plano do anel s-triazina.^{218,219} As bandas de forte intensidade em torno de 1631 cm⁻¹, 1569 cm⁻¹, 1466 cm⁻¹ e 1412 cm⁻¹ são relacionadas aos modos de estiramento das ligações C–N e C=N do heterociclo de tri-s-triazina (heptazina).^{102,213} Em 1328 cm⁻¹ e 1240 cm⁻¹ são vistos os modos vibracionais de estiramento C–N–C e C–NH–C referentes as ligações que unem as unidades de tri-s-triazina.^{213,218–220}

Por fim, a banda alargada em torno de 3070 cm⁻¹ a 3250 cm⁻¹ é atribuída aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos N–H.^{102,221,222} Após a impregnação dos metais esse sinal é o que sofreu uma mudança sutil, tornando-se mais alargado. Essa região do espectro também indica a formação de ligações de hidrogênio. Logo, o alargamento da banda indica que houve a formação de ligações de hidrogênio dos grupos N–H com a água, possivelmente durante a síntese, visto que essa é feita em meio aquoso.^{102,220} Na Tabela 9 pode ser visto um resumo das principais atribuições.

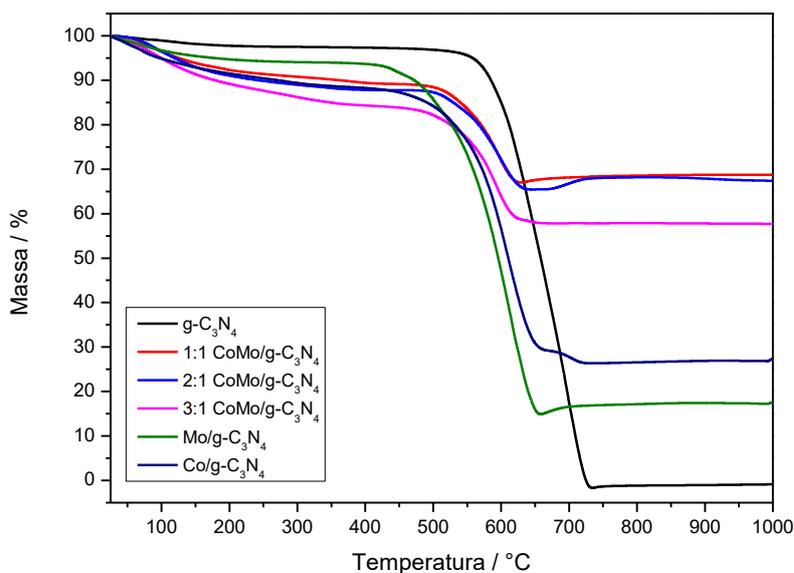
Tabela 8 – Resumo das principais atribuições das bandas (cm^{-1}) nos espectros de FTIR referentes aos grupos funcionais dos materiais sintetizados: $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ e $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ em diferentes razões dos precursores de Co:Mo .

Bandas (cm^{-1})	ν , N–H	ν , C–H e C=N	ν , C–N–C e C–NH–C	σ , C–N
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	3250-3070	1631-1412	1328-1240	806
$\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$	3274-3045	1644-1412	1320-1240	808
$\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$	3266-3037	1632-1418	1319-1246	804
1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$	3417-3114	1635-1414	1326-1246	806
2:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$	3438-3174	1635-1413	1328-1240	806
3:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$	3425-3178	1635-1413	1328-1241	806

5.1.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

Por meio da análise termogravimétrica (TGA) pôde-se avaliar as propriedades térmicas dos materiais sintetizados. A Figura 36 apresenta o comparativo das curvas de TGA do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, dos catalisadores monometálicos $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ e $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$, assim como dos catalisadores bimetálicos $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ em diferentes razões de cobalto e molibdênio. É possível inferir que houve um deslocamento da temperatura inicial de degradação de todos os materiais que continham metal, em relação ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Portanto, a inserção dos metais no $\text{g-C}_3\text{N}_4$ diminui a estabilidade térmica do suporte.

Figura 35 - Curvas de TGA em atmosfera de N_2 do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ e $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ nas diferentes razões de cobalto e molibdênio.

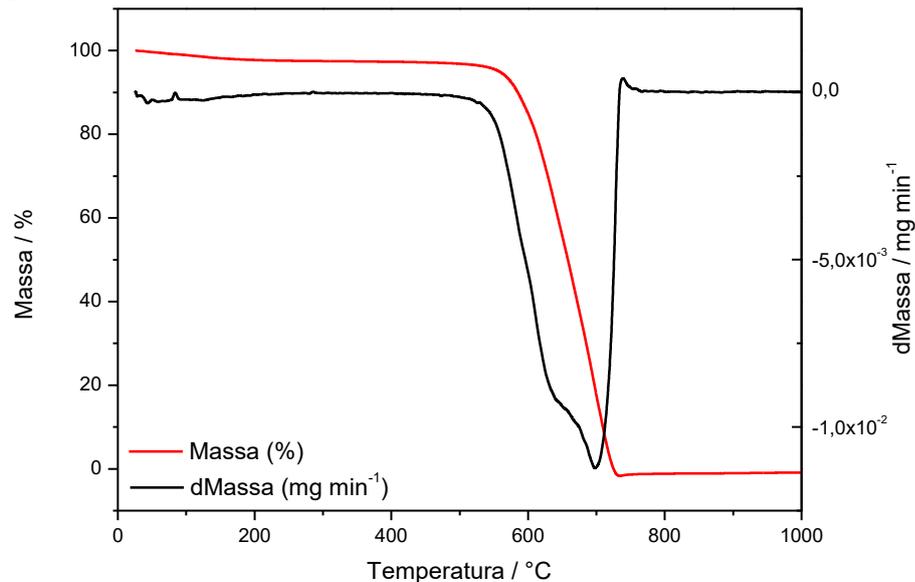


Fonte: Autor, 2024.

Para avaliar as temperaturas de decomposição com maior precisão foi feita a análise termogravimétrica diferencial (DTG). Em 100 °C, o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta uma

pequena perda de massa (3%), a qual pode ser associada a moléculas de água adsorvidas em sua estrutura que evaporaram (Figura 37). Na faixa de 500-730 °C, ocorre a perda de 97% da massa de g-C₃N₄, decorrente da sua decomposição via sublimação.^{102,223}

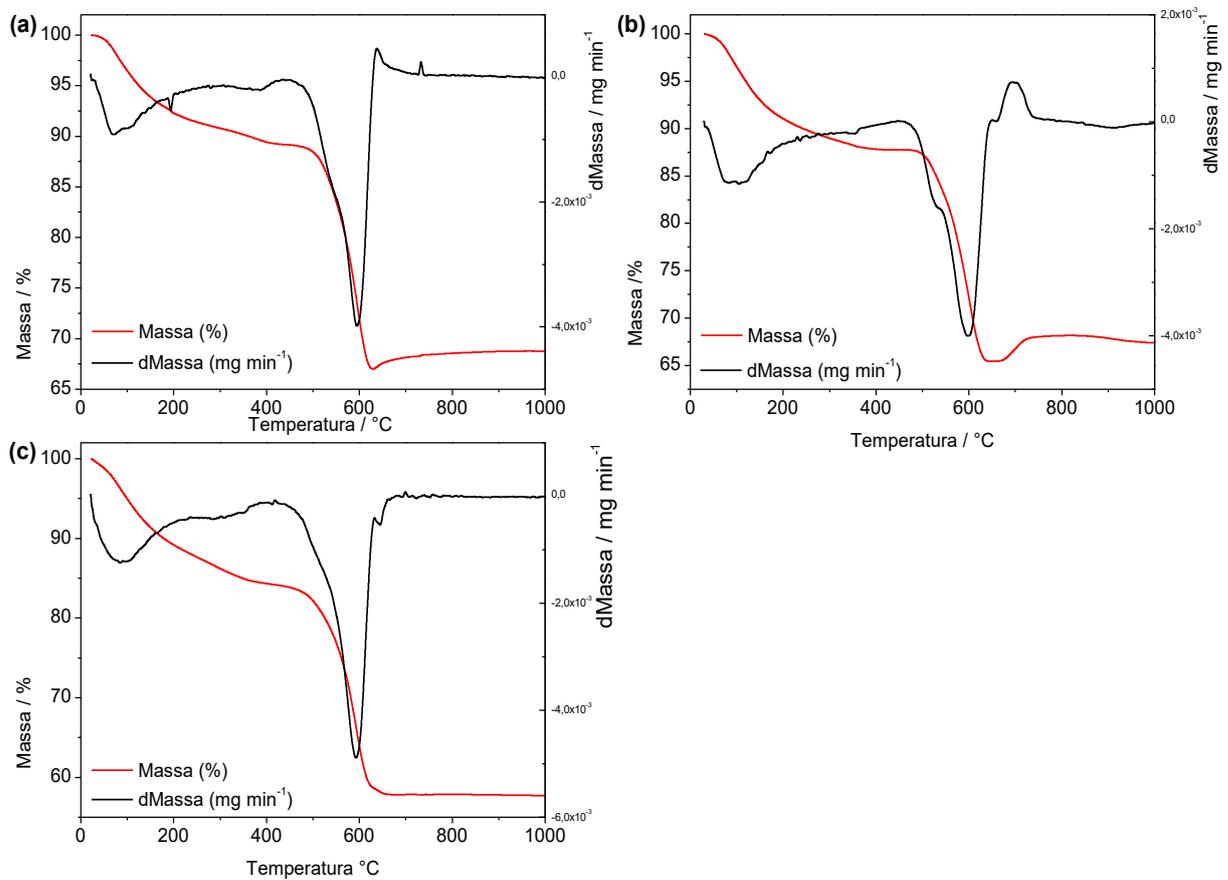
Figura 36 - Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perdas de massa do g-C₃N₄.



Fonte: Autor, 2024.

Conforme visto na Figura 38a-38c, os catalisadores bimetálicos apresentam comportamento térmico muito similar, indicando que a estabilidade térmica independe da razão de cobalto e molibdênio. Todos os catalisadores possuem uma perda gradual de massa (5-8%) iniciada em 40 °C atribuída a evaporação de moléculas de água remanescentes da síntese. Na faixa de 480-630 °C há uma perda de 22% de massa, a qual é consequência da decomposição do suporte. Acima de 630 °C não há mais variação de massa, restando 65% em massa de catalisador.¹⁸⁷

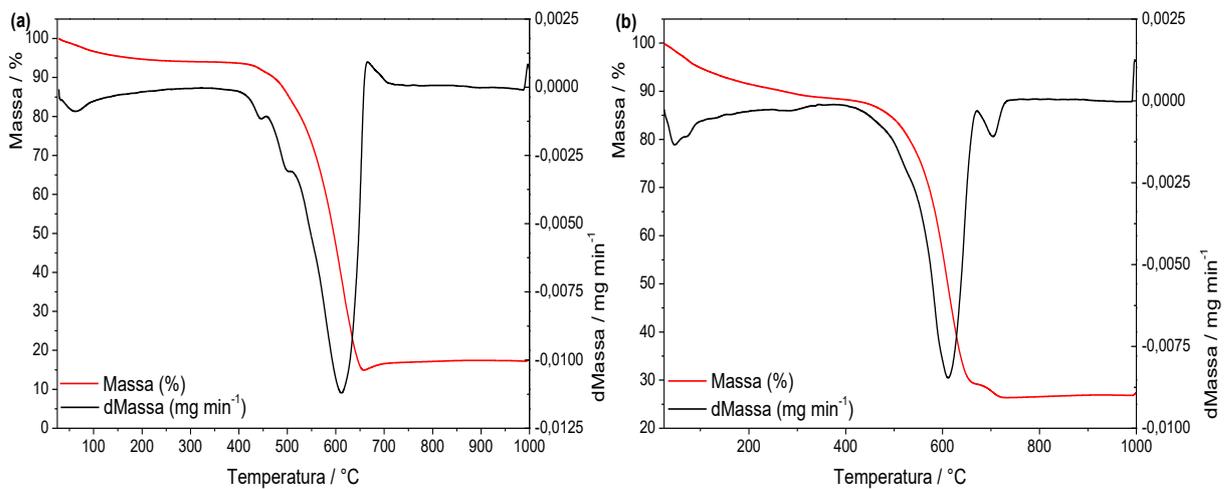
Figura 37 - Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perdas de massa de a) 1:1 CoMo/g-C₃N₄; b) 2:1 CoMo/g-C₃N₄; c) 3:1 CoMo/g-C₃N₄.



Fonte: Autor, 2024.

O perfil das curvas de TGA E DTG dos catalisadores monometálicos é bastante similar aos catalisadores bimetálicos. De maneira análoga, Co/g-C₃N₄ (Fig 39a) e Mo/g-C₃N₄ (Fig 39b) exibem perdas de massa (5%) até 100 °C associadas à evaporação de moléculas de água remanescentes da síntese.^{212,223} Em ambos os materiais, na faixa de 430-650 °C são perceptíveis perdas referentes à decomposição do g-C₃N₄, sendo essa perda de 58% para o Co/g-C₃N₄ e 78% para o Mo/g-C₃N₄.¹⁸⁷

Figura 38 - Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perdas de massa de a) Co/g-C₃N₄; b) Mo/g-C₃N₄.

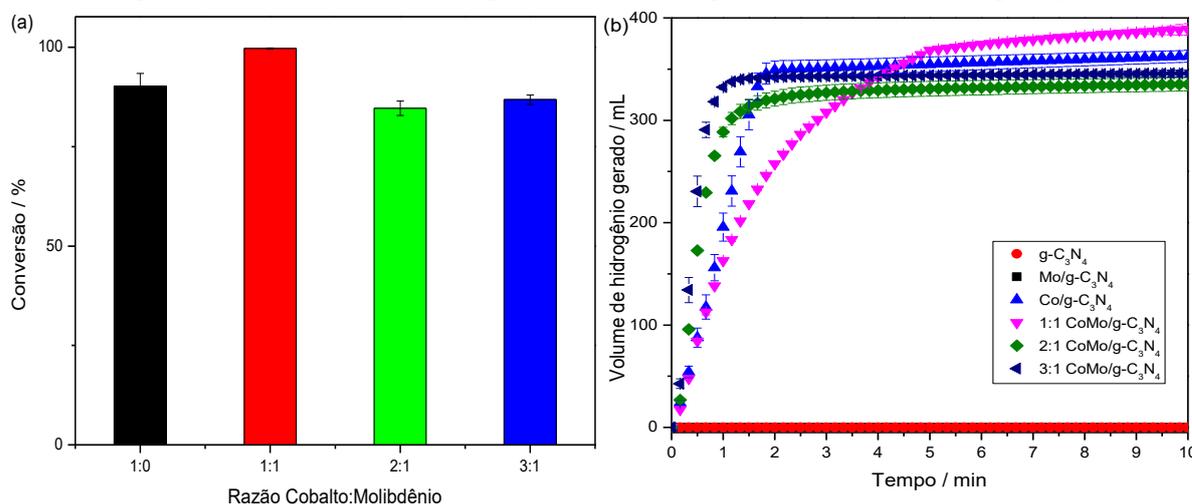


Fonte: Autor, 2024.

5.2 LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA HIDRÓLISE DO NABH₄ PROMOVIDA PELO CATALISADOR CoMo/G-C₃N₄ EM PÓ EM UM REATOR BATELADA

A cinética da hidrólise catalítica de NaBH₄ foi estudada utilizando os diferentes catalisadores, com o objetivo de avaliar efeitos isolados e sinérgicos dos catalisadores monometálicos e bimetálicos. Os dados obtidos são apresentados na Figura 40a e 40b. Na Figura 40a observa-se que à medida que a proporção mássica de cobalto aumenta nos catalisadores bimetálicos CoMo/g-C₃N₄, ocorre um aumento da taxa de reação. No entanto, apesar de apresentarem elevada taxa de reação, a conversão em hidrogênio não é completa, o que é alcançado apenas com o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄. Importante destacar que está sendo levada em conta a reação global para o cálculo da conversão de NaBH₄ para hidrogênio, onde consideramos a liberação das quatro moléculas de hidrogênio, conforme a estequiometria da reação.

Figura 39 – Hidrólise catalítica de borohidreto de sódio a 298 K e pH>11 (a) Conversão (%) em função da razão de cobalto:molibdênio após 8 minutos de reação; (b) Volume de hidrogênio gerado (mL) produzido em função do tempo de reação utilizando diferentes catalisadores (Condições da reação: Concentração de NaBH₄: 15,0 g L⁻¹, concentração de catalisador: 10,0 g L⁻¹, concentração de NaOH: 50,0 g L⁻¹).



Fonte: Autor, 2024.

Avaliou-se o efeito do suporte, sem adição de metal, e observou-se que não houve reação (símbolo: círculo vermelho da Figura 40b), indicando que o suporte (g-C₃N₄) não exibe atividade catalítica na ausência de metais. É digno de nota que o catalisador Mo/g-C₃N₄ (sem cobalto) também não apresentou atividade catalítica (símbolo: quadrado preto na Figura 40b, o qual ficou sobreposto com o resultado do suporte). Como visto na Figura 40a, que o catalisador bimetálico na proporção 1:1 Co:Mo apresenta maior conversão em hidrogênio, pode-se inferir que o molibdênio tem papel importante para garantir a conversão completa de NaBH₄ para H₂, possivelmente atuando em alguma etapa intermediária da reação, como será discutido nas próximas seções.

A taxa de geração de hidrogênio (HGR) pela hidrólise de NaBH₄ pode ser expressa de acordo com a Equação 7, onde a taxa de reação de hidrogênio (HGR, do inglês *Hydrogen Generation Rate*) consiste no volume de hidrogênio gerado (V_{H₂}) da porção linear do gráfico, dividido pelo tempo (t) e pela massa (m_c) do catalisador, sob determinadas condições de reação.^{224,225}

$$\text{HGR}(\text{mL min}^{-1}\text{g}^{-1}) = \frac{V_{\text{H}_2}}{t m_c} \quad (7)$$

Na Tabela 9, foram compilados os valores de HGR obtidos com os catalisadores desenvolvidos neste estudo e de outros catalisadores reportados na literatura, sob condições semelhantes às utilizadas neste estudo, empregando diferentes fases ativas metálicas. Como podemos observar, os dados para este catalisador são muito promissores.

Tabela 9 - Comparação da performance de diferentes catalisadores frente a hidrólise do NaBH₄ em condições semelhantes (25 °C).

Catalisador	HGR (mL_{H2} g⁻¹ min⁻¹)	Referência
Co/C	530	70
Co-B/C	1127,7	226
Co-B esferas	3200	227
Co-Mo-B/C	1280	228
Co-Fe ₃ O ₄ @C	1403	229
g-C ₃ N ₄	0	Este trabalho
Mo/g-C ₃ N ₄	0	Este trabalho
Co/g-C ₃ N ₄	1558	Este trabalho
1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	1200	Este trabalho
2:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	2852	Este trabalho
3:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	3322	Este trabalho
sem suporte e sem catalisador	0	Este trabalho

É importante enfatizar que, embora alguns catalisadores reportados na literatura apresentem taxas mais altas de geração de hidrogênio, esses frequentemente envolvem rotas de síntese mais complexas e em multietapas, contendo metais nobres ou suportes mais desafiadores de serem obtidos.^{6,106} Por sua vez, os catalisadores desenvolvidos neste estudo se destacam pela simplicidade de sua síntese, utilização de metais não nobres e uso de suporte menos oneroso.

Ao empregar a proporção mássica de precursores 1:1 Co:Mo para o estudo cinético, foram observadas altas conversões de reagente, demonstrando alta seletividade e boa atividade em comparação com os outros materiais na Tabela 9. Embora o catalisador nessa proporção não tenha sido o que apresentou a mais alta taxa de reação dentre os catalisadores sintetizados neste estudo, é o que utiliza menor quantidade de cobalto, o que o torna mais vantajoso economicamente, além de impedir possíveis efeitos inibitórios, alcançando a conversão de até 100%. Todos esses fatores alinham-se com o objetivo desse estudo, o qual foi priorizar a praticidade e eficiência na síntese de catalisadores para a produção de hidrogênio.

Assim, o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ foi selecionado para os estudos subsequentes. Para os estudos cinéticos, foi proposto que a taxa da reação de hidrólise do NaBH₄ depende da sua concentração, da concentração de catalisador, da temperatura e da concentração de NaOH, conforme a Equação 8.

$$v_{H_2} = -4 \frac{d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k[NaBH_4]^a [Catalisador]^b [NaOH]^c \quad (8)$$

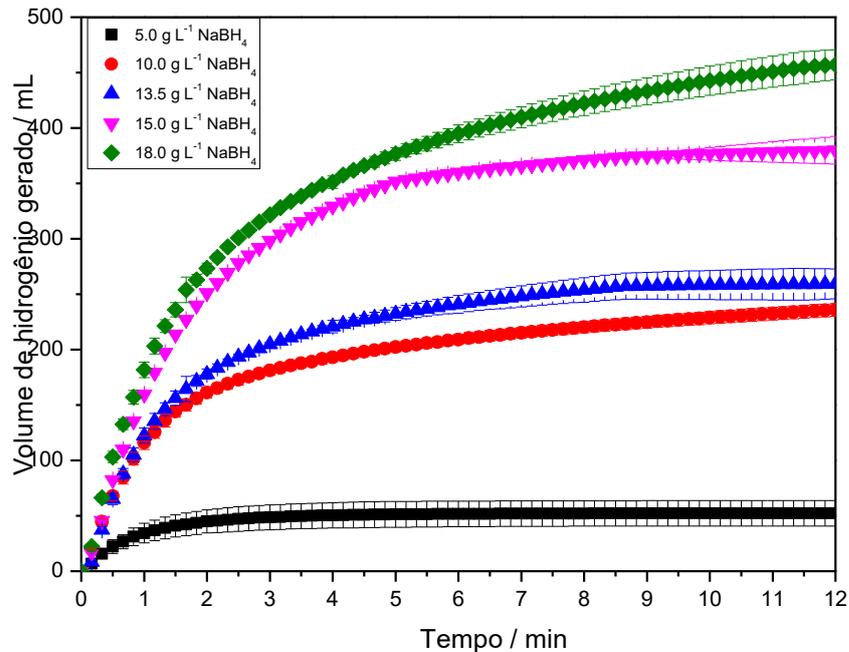
Onde v_{H_2} é a velocidade/taxa de geração de hidrogênio, k é uma constante de velocidade da reação, a , b e c são as ordens aparentes em relação à concentração de NaBH₄, à concentração de catalisador e à concentração de NaOH, respectivamente. Para determinar esses valores dessas constantes, foi conduzido um estudo cinético, em que foram conduzidos uma série de experimentos, como descrito a seguir.

5.3 ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DO NaBH₄ PROMOVIDA PELO CATALISADOR 1:1 CoMo/G-C₃N₄ EM PÓ EM UM REATOR BATELADA

5.3.1 Efeito da concentração de NaBH₄ na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄

A Figura 41 mostra o efeito da concentração inicial de borohidreto de sódio na cinética de evolução de hidrogênio na presença do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄. Observa-se que, à medida que a concentração inicial de borohidreto de sódio aumenta, a liberação de hidrogênio ocorre mais rapidamente. É importante lembrar que a literatura reporta que para concentrações extremamente altas de NaBH₄, pode ocorrer uma rápida saturação dos sítios ativos do catalisador^{197,230}, que poderia resultar no comportamento assintótico da taxa de reação em função da concentração inicial de NaBH₄, como previsto, por exemplo, no mecanismo de reações heterogêneas do tipo Langmuir-Hinshelwood. Para concentrações de borohidreto de sódio superiores a 10,0 g L⁻¹, o tempo de reação acompanhado neste estudo foi suficiente para atingir 100% de conversão de reagente (Figura 41).

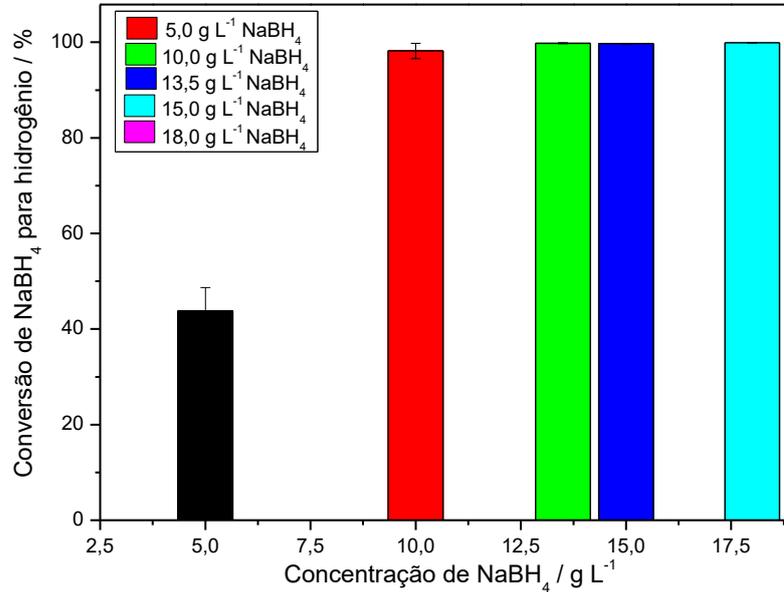
Figura 40 – Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH_4 utilizando o catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ e diferentes concentrações iniciais de NaBH_4 . (Condições de reação: Concentração de catalisador: $10,0 \text{ g L}^{-1}$, concentração de NaOH : $50,0 \text{ g L}^{-1}$, Temperatura: 298 K , $\text{pH} > 11$; Concentrações iniciais de NaBH_4 avaliadas: $5,0 \text{ g L}^{-1}$, $10,0 \text{ g L}^{-1}$, $13,5 \text{ g L}^{-1}$, $15,0 \text{ g L}^{-1}$ e $18,0 \text{ g L}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2024.

A observação desses efeitos dependentes da concentração destaca a importância da otimização da concentração inicial de NaBH_4 para o sistema catalítico. Uma concentração muito alta pode levar a efeitos de saturação, enquanto uma concentração muito baixa pode resultar em cinética de reação excessivamente lenta, como ilustrado na Figura 42.

Figura 41 – Conversão de NaBH₄ para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes concentrações iniciais de NaBH₄ (g L⁻¹) (5,0 g L⁻¹; 10,0 g L⁻¹; 13,5 g L⁻¹; 15,0g L⁻¹; 18,0 g L⁻¹), com 10,0 g L⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ e 50,0 g L⁻¹ de NaOH, a 298 K e pH>11.



Fonte: Autor, 2024.

A fim de avaliar os parâmetros cinéticos em relação à concentração de NaBH₄, adotou-se o método das velocidades iniciais em conjunto com o método de *pseudo* ordem, onde determinou-se a taxa/velocidade inicial (v_0), assim como a concentração inicial de NaBH₄ de cada conjunto de experimentos (C_0). Considerando que temos a lei de velocidade descrita na Equação 8, ao determinar a ordem de reação utilizando o método de *pseudo* ordem, se faz necessário variar apenas um dos componentes da equação e manter os outros constantes. Portanto, para determinar a ordem de reação em relação ao NaBH₄, a Equação 8 se torna reescrita conforme a Equação 9.

$$v_0 = r_{H_2} = k' [NaBH_4]^a \quad (9)$$

Onde a r_{H_2} é a v_0 , k' é uma constante de *pseudo* ordem que abrange as variáveis constantes nessa equação, conforme expresso na Equação 10.

$$k' = k [Catalisador]^b [NaOH]^c \quad (10)$$

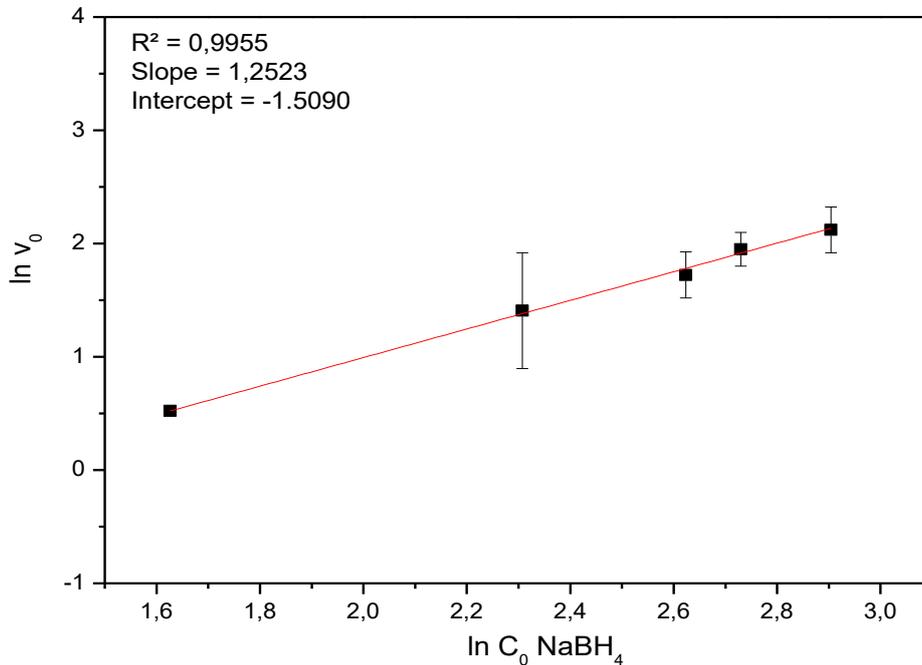
Todavia, é muito mais prático linearizar a equação, uma vez que simplifica a análise dos dados experimentais e a determinação dos parâmetros cinéticos. Para

isso se aplica o logaritmo natural de ambos os lados da Equação 10, obtendo então a Equação 11.

$$\ln(v_0) = \ln k' + a \ln ([\text{NaBH}_4]_0) \quad (11)$$

A Figura 43 exibe um conjunto de dados representando o logaritmo natural da velocidade inicial em função do logaritmo natural da concentração inicial de NaBH_4 . A linearização foi apropriada, dado o valor do coeficiente de determinação (R^2) ser próximo de 1. A análise desse gráfico permite extrair parâmetros cinéticos, como a ordem da reação (a) e a constante de *pseudo* ordem (k'). A ordem é obtida por meio da inclinação da reta (*slope*), que é de 1,25, indicando uma ordem fracionária, enquanto a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem calculada, obtida pelo coeficiente linear (*intercept*), resultou $k' = 0,230 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$.

Figura 42 - Representação logarítmica da velocidade inicial (v_0) em função da concentração de inicial de NaBH_4 (C_0), com as informações do R^2 e equação da reta, como *slope* e o *intercept*, mantendo as concentrações de NaOH ($50,0 \text{ g L}^{-1}$) e catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ ($10,0 \text{ g L}^{-1}$) constantes, a 298 K e $\text{pH} > 11$.

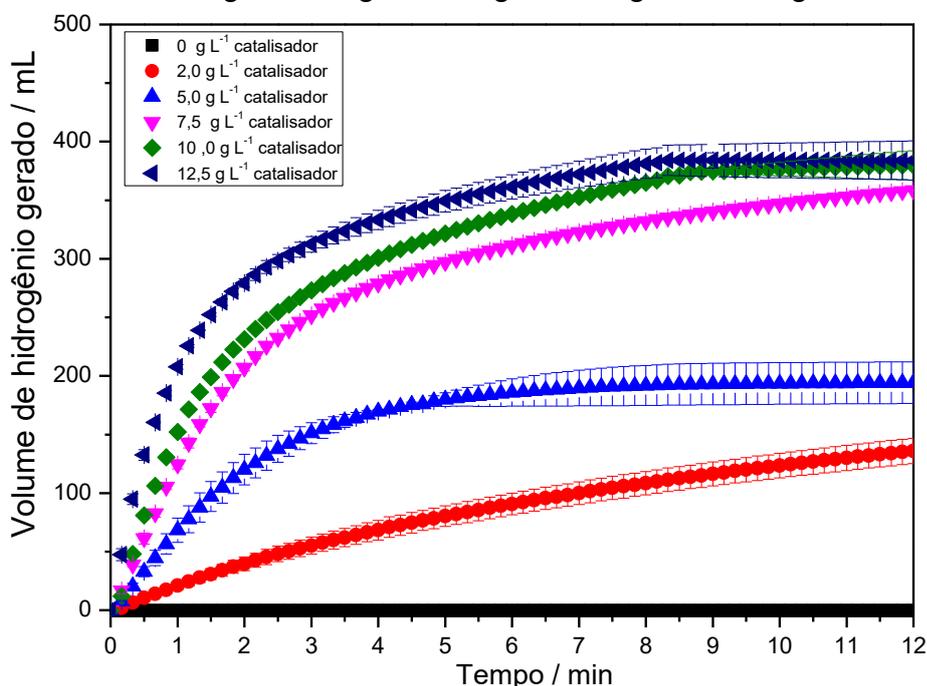


Fonte: Autor, 2024.

5.3.2 Efeito da concentração de catalisador na velocidade de evolução de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄

O efeito da concentração de catalisador na hidrólise do borohidreto de sódio foi investigado utilizando dosagens de catalisador na faixa de 0,0 a 12,5 g L⁻¹. A Figura 44 mostra o volume de hidrogênio gerado em função do tempo. Vale ressaltar que os registros relativos à geração de hidrogênio foram mantidos até o ponto em que o catalisador com concentração 10,0 g L⁻¹ atingiu a sua conversão máxima na produção de hidrogênio. Como esperado, a auto hidrólise, isto é, a hidrólise do NaBH₄ sem a presença de catalisador, a 298 K é muito lenta. Por outro lado, a taxa inicial da reação aumenta linearmente conforme a concentração de catalisador aumenta, de acordo com o que já é relatado na literatura para outros catalisadores eficientes.^{231,232}

Figura 43 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ e diferentes dosagens iniciais de catalisador. (Condições de reação: Concentração de NaBH₄: 15,0 g L⁻¹, concentração de NaOH: 50,0 g L⁻¹, Temperatura: 298 K, pH > 11; Dosagens de catalisador avaliadas: 0,0 g L⁻¹; 2,0 g L⁻¹; 5,0 g L⁻¹; 7,5 g L⁻¹; 10,0 g L⁻¹; 12,5 g L⁻¹).



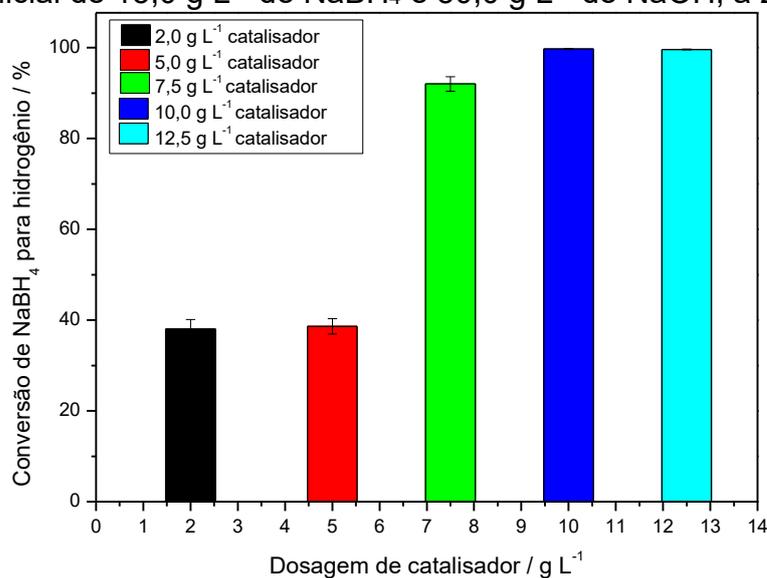
Fonte: Autor, 2024.

A análise individual de cada concentração testada revela padrões distintos. Para uma concentração de catalisador de 2,0 g L⁻¹, observa-se que, dentro do intervalo de tempo considerado, a reação não alcançou a máxima conversão, indicando que o tempo necessário para isso seria superior àquele acompanhado

experimentalmente. Nesse cenário, um tempo mais longo seria requisitado para a conclusão da reação, dada a presença de uma concentração significativamente maior de substrato (NaBH_4) em comparação com o catalisador. Em contraste, para a concentração de $5,0 \text{ g L}^{-1}$, observa-se a formação de um platô, sugerindo a possível saturação do catalisador.¹⁰⁵

Na concentração de $7,5 \text{ g L}^{-1}$ verificou-se que no intervalo temporal analisado, a geração de hidrogênio ainda não alcançou seu valor final, indicado pela ausência de formação de um platô e a continuidade da produção de hidrogênio até atingir o volume máximo esperado. Por sua vez, nas concentrações de $10,0 \text{ g L}^{-1}$ e $12,5 \text{ g L}^{-1}$ verificou-se que a quantidade estequiométrica de hidrogênio esperada, considerando a quantidade alimentada de NaBH_4 , foi alcançada. À vista disso, a existência de catalisador em quantidade suficiente proporciona, portanto, altas taxas de reação, sem inibição. A Figura 45 resume essas conversões experimentais.

Figura 44 - Conversão de NaBH_4 para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes dosagens iniciais de catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ ($2,0 \text{ g L}^{-1}$; $5,0 \text{ g L}^{-1}$; $7,5 \text{ g L}^{-1}$; $10,0 \text{ g L}^{-1}$; $12,5 \text{ g L}^{-1}$), com concentração inicial de $15,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaBH_4 e $50,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaOH , a 298 K e $\text{pH} > 11$.



Fonte: Autor, 2024.

De modo análogo ao que foi feito para determinação dos parâmetros cinéticos em relação à concentração inicial de NaBH_4 , aqui para determinação dos parâmetros em relação a concentração de catalisador, também se aplicou o método das velocidades iniciais e o método de *pseudo* ordem. Logo, determinou-se a taxa inicial (v_0), assim como a concentração inicial de catalisador de cada conjunto de

experimentos (C_0). Em relação ao catalisador, a lei de velocidade da Equação 8 pode ser reescrita como a Equação 12 e pode ser linearizada como a Equação 13, onde k'' (Equação 14) é a constante de *pseudo* ordem.

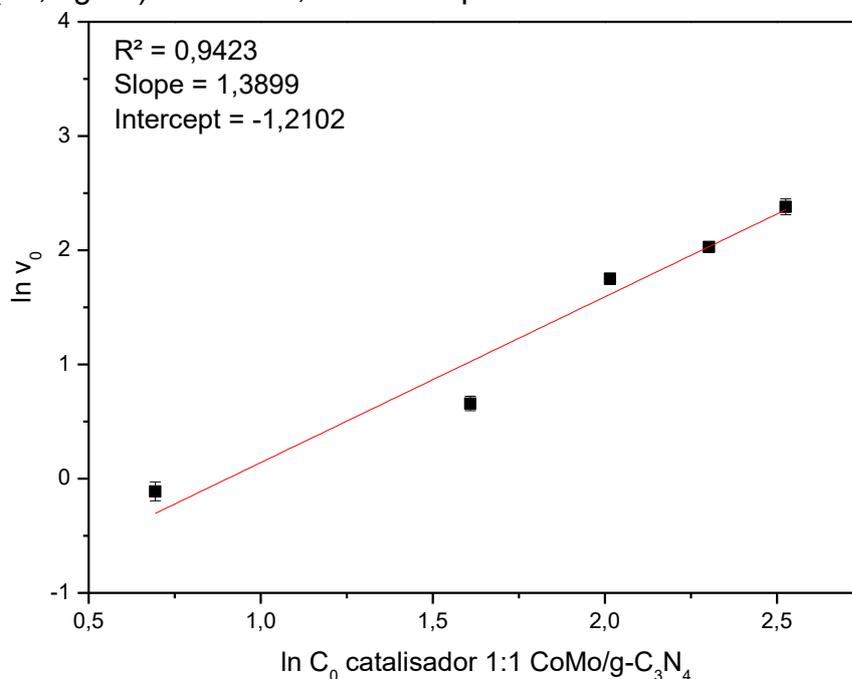
$$v_0 = r_{H_2} = k'' [\text{Catalisador}]^b \quad (12)$$

$$\ln(v_0) = \ln k'' + b \ln ([\text{Catalisador}]_0) \quad (13)$$

$$k'' = k [\text{NaBH}_4]^a [\text{NaOH}]^c \quad (14)$$

A Figura 46 exibe um conjunto de dados representando o logaritmo natural da velocidade inicial em função do logaritmo natural da concentração do catalisador. A linearização foi apropriada, dado o valor do coeficiente de determinação (R^2). A ordem (b) obtida por meio da inclinação da reta foi de 1,39, indicando uma ordem fracionária. Já o coeficiente linear fornece a informação de que o k'' é o inverso do logaritmo natural elevado ao coeficiente linear, portanto, k'' é $0,290 \pm 0,025 \text{ min}^{-1}$.

Figura 45 - Representação logarítmica da velocidade inicial (v_0) em função da concentração de inicial do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ (C_0), com as informações de R^2 e equação da reta, *slope* e o *intercept*, com as concentrações de NaOH (50,0 g L⁻¹) e NaBH₄ (15,0 g L⁻¹) constante, a 298 K e pH>11.

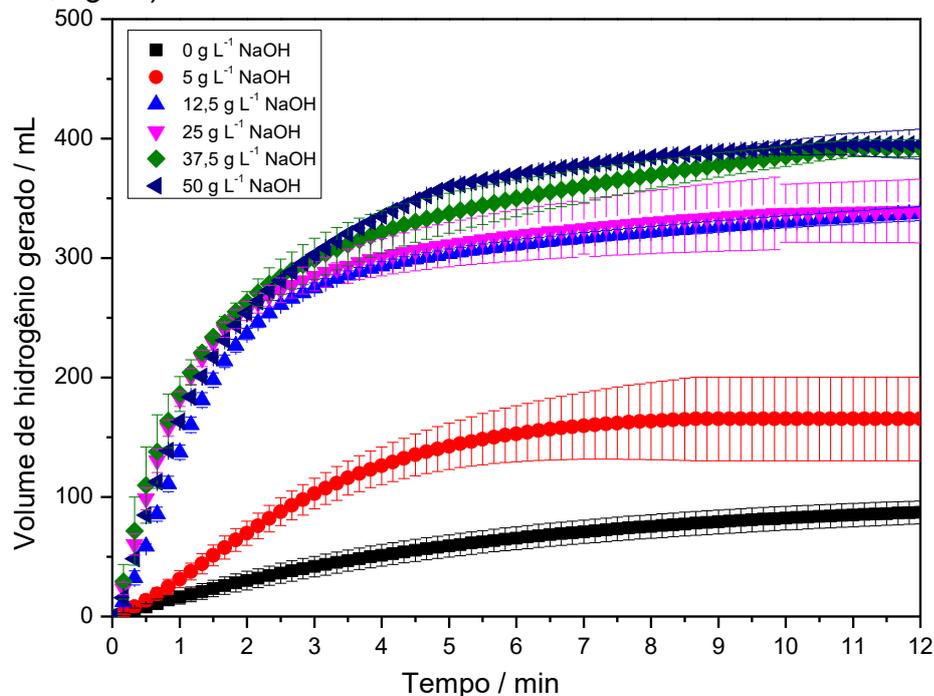


Fonte: Autor, 2024.

5.3.3 Efeito na concentração de NaOH na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄

O hidróxido de sódio (NaOH) desempenha o papel de estabilizador na reação da hidrólise catalítica, impedindo a auto hidrólise do NaBH₄, conforme reforçado na seção da revisão bibliográfica. Diante do exposto, ao adicionar NaOH torna-se possível avaliar apenas o efeito do catalisador na taxa da reação.^{228,233} Além disso, é amplamente reportado na literatura que tanto o pH (pH>11),⁸⁴ quanto a concentração de NaOH²³⁰ influenciam significativamente a taxa de evolução de hidrogênio.²²⁸ Zhang *et al.*⁷¹ sugerem que, dependendo da natureza do catalisador, o NaOH pode ajudar na dessorção do metaborato na superfície do catalisador, prevenindo sua desativação. Assim, o efeito da concentração inicial de NaOH foi avaliado, monitorando a cinética do volume de hidrogênio gerado em função do tempo em diferentes concentrações de NaOH, conforme exemplificado na Figura 47.

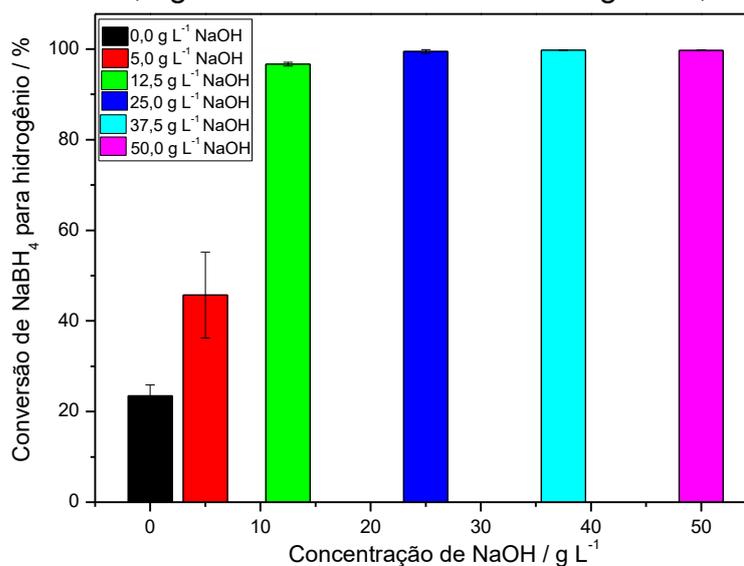
Figura 46 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ e diferentes concentrações iniciais de NaOH. (Condições de reação: Concentração de NaBH₄: 15,0 g L⁻¹, concentração de catalisador: 10,0 g L⁻¹, Temperatura: 298 K, pH > 11; Concentrações de NaOH avaliadas 0,0 g L⁻¹; 5,0 g L⁻¹; 12,5 g L⁻¹; 25,0 g L⁻¹; 37,5 g L⁻¹; 50,0 g L⁻¹).



Fonte: Autor, 2024.

Sem a adição de NaOH, observa-se que a hidrólise do NaBH_4 catalisada por 1:1 de $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ ocorre com menor taxa de reação, do que quando este álcali é adicionado (Figura 48). Além disso, é provável que esteja ocorrendo a hidrólise não catalítica junto com a reação catalítica, visto a ausência de pH alcalino. Nota-se que mesmo com a adição da menor quantidade de NaOH utilizada neste trabalho ($5,0 \text{ g L}^{-1}$), há um aumento na taxa de reação, todavia, com tempo total de reação para conversão completa superior a faixa temporal analisada (12 minutos a 298 K). O posterior aumento da concentração de NaOH ($12,5 \text{ g L}^{-1}$ a $50,0 \text{ g L}^{-1}$) possibilitaram alcançar a conversão completa, superior a 99%, à temperatura ambiente em tempos de reação bastantes curtos.

Figura 47 - Conversão de NaBH_4 para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes concentrações iniciais de NaOH (g L^{-1}) ($0,0 \text{ g L}^{-1}$; $5,0 \text{ g L}^{-1}$; $12,5 \text{ g L}^{-1}$; $25,0 \text{ g L}^{-1}$; $37,5 \text{ g L}^{-1}$; $50,0 \text{ g L}^{-1}$), com $15,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaBH_4 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ do catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$, a 298 K .



Fonte: Autor, 2024.

À vista disso, verifica-se que a presença de NaOH desempenha um papel crucial, pois atua positivamente na reação, possivelmente prevenindo a desativação do catalisador ao facilitar a dessorção do metaborato de sódio.⁷¹ Vários estudos indicam que a concentração de NaOH deve situar-se entre 2,0% e 7,0% em massa (equivalente a $20,0 \text{ g L}^{-1}$ e $70,0 \text{ g L}^{-1}$).^{70,228,233} Para além desses valores, o hidróxido de sódio pode interferir na reação, uma vez que íons OH^- em solução têm a capacidade de adsorver na superfície do catalisador, obstruindo os sítios ativos disponíveis para o NaBH_4 .⁷⁵ Neste estudo, constatou-se que as concentrações entre

1,25% (equivalente a 12,5 g L⁻¹) e 5,0% (equivalente a 50,0 g L⁻¹) em peso são o suficiente para ter conversões próximas a 100%. Porém, adotou-se a concentração de 50,0 g L⁻¹ para os estudos posteriores, pois apresentou cinética mais rápida e está dentro do limite expresso pelos autores citados.

Analogamente ao NaBH₄ e ao catalisador, a dependência da concentração de NaOH na cinética de evolução do hidrogênio foi examinada pelo método das velocidades iniciais e o método de *pseudo* ordem. Determinou-se a taxa inicial (v_0), assim como a concentração inicial de NaOH de cada conjunto de experimentos (C_0). Portanto, em relação ao NaOH, a lei de velocidade da Equação 8 é reescrita como a Equação 15 e pode ser linearizada como a Equação 16, onde k''' (Equação 17) é a constante de *pseudo* ordem.

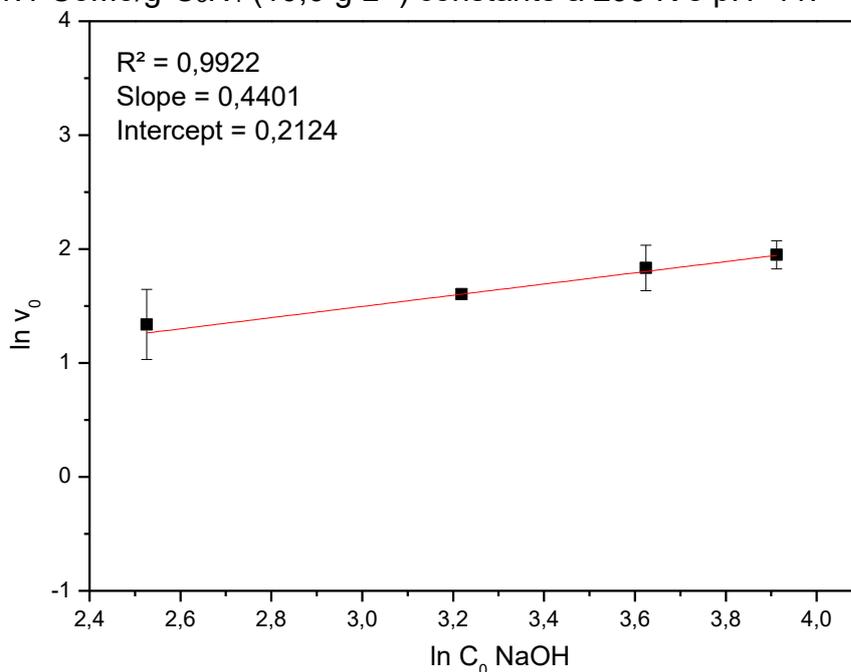
$$v_0 = r_{H_2} = k''' [\text{NaOH}]^c \quad (15)$$

$$\ln(v_0) = \ln k''' + c \ln ([\text{NaOH}]_0) \quad (16)$$

$$k''' = k [\text{NaBH}_4]^a [\text{Catalisador}]^b \quad (17)$$

A Figura 49 exibe o conjunto de dados representando o logaritmo natural da velocidade inicial em função do logaritmo natural da concentração inicial do NaOH. A linearização foi apropriada, dado o valor do coeficiente de determinação (R^2) ser próximo de 1. A análise desse gráfico permite extrair parâmetros cinéticos, como a ordem da reação (c) e a constante de *pseudo* ordem (k'). A ordem é obtida por meio da inclinação da reta (*slope*), que é de 0,44, indicando uma ordem fracionária. Já o coeficiente linear (*intercept*) fornece a informação de que o k''' é o inverso do logaritmo natural elevado ao *intercept*, portanto, k''' é $1,240 \pm 0,380 \text{ min}^{-1}$.

Figura 48 - Representação logarítmica da velocidade inicial (v_0) em função da concentração inicial de NaOH (C_0), com as informações de R^2 e equação da reta, como *slope* e o *intercept*, mantendo as concentrações de NaBH₄ (15,0 g L⁻¹) e catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ (10,0 g L⁻¹) constante a 298 K e pH>11.



Fonte: Autor, 2024.

Deste modo, a lei de velocidade determinada empiricamente nas condições dos ensaios realizados pode ser escrita na forma da Equação 18.

$$v_{H_2} = -4 \frac{d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k [NaBH_4]^{1,25} [Catalisador]^{1,39} [NaOH]^{0,44} \quad (18)$$

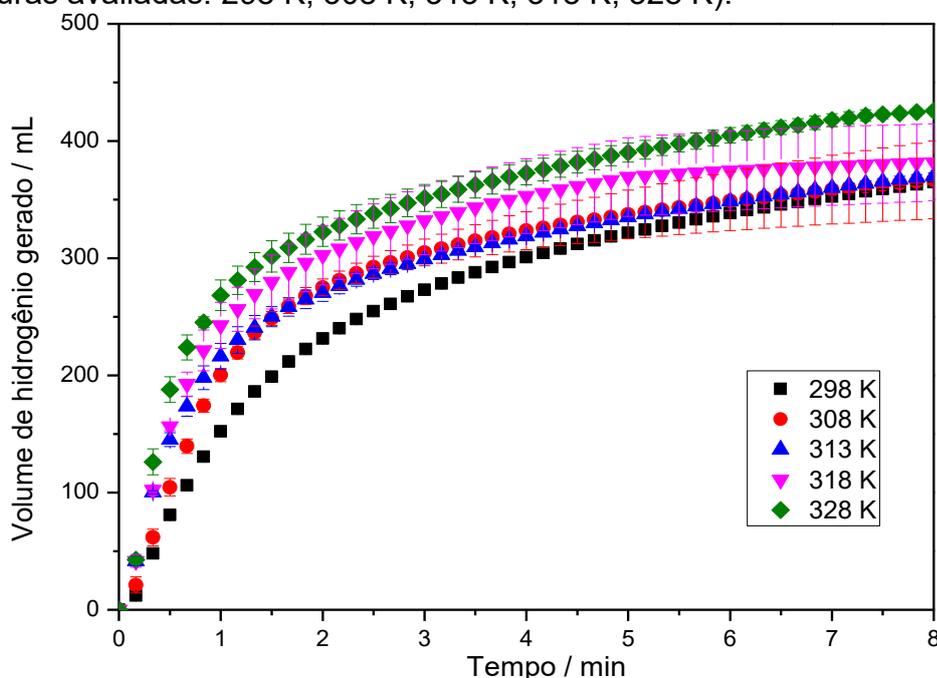
Com a lei de velocidade obtida experimentalmente, a constante de taxa experimental (k) foi calculada substituindo os dados na Equação 10, Equação 14 e Equação 17. O valor médio obtido foi de $(1,71 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ g}^{-2} \text{ min}^{-1}$ para a constante de velocidade. Assim, a lei de taxa para a geração de hidrogênio pode ser descrita pela Equação 19.

$$v_{H_2} = -4 \frac{d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = 1,71 \times 10^{-3} [NaBH_4]^{1,25} [Catalisador]^{1,39} [NaOH]^{0,44} \quad (19)$$

5.3.4 Efeito da temperatura na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄

Para avaliar o efeito da temperatura e obter a energia de ativação (E_a) da reação, a reação de hidrólise do NaBH₄ foi conduzida em diferentes temperaturas. A Figura 50 apresenta o volume de hidrogênio gerado pelo catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ em diferentes temperaturas ao longo do tempo.

Figura 49 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ em diferentes temperaturas. (Condições de reação: Concentração de NaBH₄: 15,0 g L⁻¹, concentração de catalisador: 10,0 g L⁻¹, concentração de NaOH: 50,0 g L⁻¹, pH > 11; Temperaturas avaliadas: 298 K; 308 K; 313 K; 318 K; 328 K).



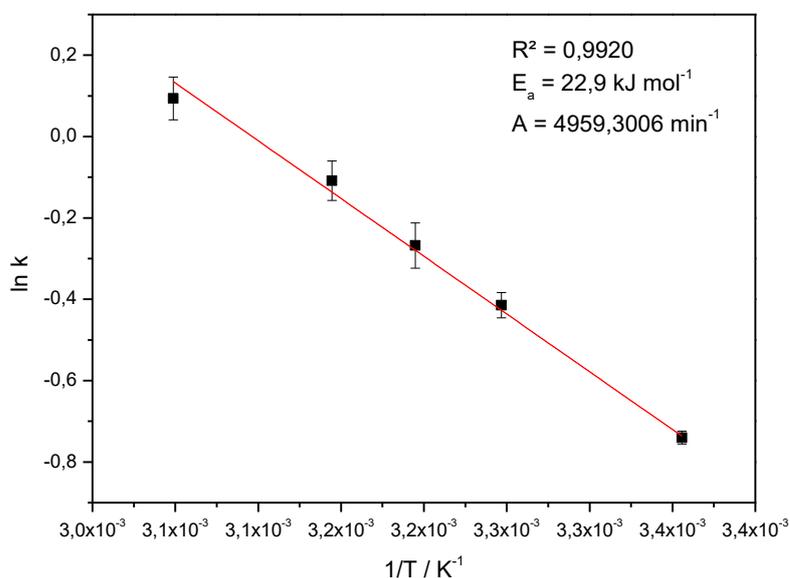
Fonte: Autor, 2024.

Como esperado, um aumento na temperatura resultou em um aumento no volume de hidrogênio gerado, uma vez que o aumento na temperatura aumenta o grau de agitação das moléculas e causa o aumento na probabilidade de colisões efetivas. Para determinar a E_a da reação, utiliza-se a equação de Arrhenius (Equação 20), onde k refere-se à constante de velocidade, A é o fator pré-exponencial e R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (20)$$

O gráfico de Arrhenius, representando $\ln k$ versus $1/T$ e mostrado na Figura 51, revela uma energia de ativação (E_a) de $22,90 \pm 0,99 \text{ kJ mol}^{-1}$. A energia de ativação é um importante parâmetro dentro da cinética e catálise química, visto que quanto menor a energia de ativação, menor a barreira energética a ser superada para que a reação ocorra. O catalisador, por sua vez, pode auxiliar na reação de modo a encontrar um caminho reacional que apresente uma menor energia de ativação. Deste modo, quanto menor a E_a de uma reação catalisada, melhor esse catalisador.^{234,235}

Figura 50 - Gráfico de Arrhenius de $\ln(k)$ em função de $1/T$ (K^{-1}) e a energia de ativação calculada usando a constante do gás ideal ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}$) na hidrólise catalítica de $15,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaBH_4 com $10,0 \text{ g L}^{-1}$ do catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$, $50,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaOH e em $\text{pH} > 11$.



Fonte: Autor, 2024.

Esse valor é notavelmente inferior em comparação com outros catalisadores semelhantes descritos na literatura (Tabela 10) em condições reacionais semelhantes, como Co/C^{70} e Co-B/C^{226} os quais apresentam E_a de $44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $57,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, e são reconhecidos por sua eficiência. Até mesmo catalisadores contendo metais nobres, como o Ru@CoAl-LDH^{236} que exibe energia de ativação de $38,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, apresenta valor superior à do catalisador $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ desenvolvido neste estudo. Essa notável diferença na energia de ativação sugere o importante papel do molibdênio como promotor no catalisador de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ suportado por cobalto, o qual permite que a reação siga por um mecanismo com menor barreira energética. Com isso, permite a otimização da atividade catalítica de um material composto

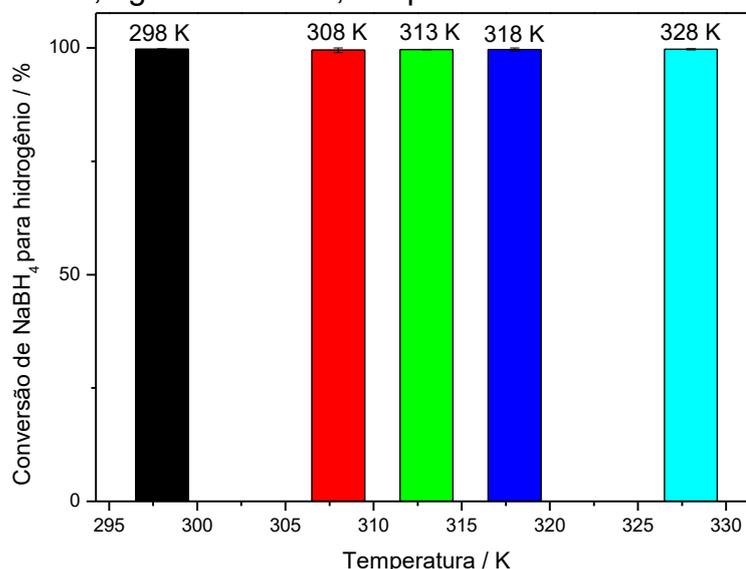
exclusivamente por metais não nobres, assim como garante a proteção dos sítios reacionais de sua desativação.^{9,194}

Tabela 10 - Diferentes catalisadores e Energia de Ativação (kJ mol^{-1}) para hidrólise do NaBH_4 a 298 K.

Catalisador	Energia de ativação / kJ mol^{-1}	Referência
Co/C	44,10	70
Co-B/C	57,80	226
Co-B esferas	45,50	227
Co-Mo-B/C	51,00	228
Co- Fe_3O_4 @C	49,20	229
Ru@CoAl-LDH	38,83	236
Co(30%)/ Fe_3O_4 @GO	44,40	237
Co-Fe-B@g- C_3N_4 /Cu	48,40	201
CuS@g- C_3N_4	41,15	11
CoMo/g- C_3N_4	22,90	Este trabalho

Outro aspecto importante a ser enfatizado refere-se à conversão dos reagentes. A maioria dos artigos citados na Tabela 10 não indica a conversão da reação máxima alcançada na reação, impedindo uma análise de rendimento e/ou econômica completa dos processos. Entretanto, como demonstrado na Figura 52, em todas as temperaturas investigadas, a conversão da reação é em torno de 99,8%, o que é bastante notável.

Figura 51 - Conversão de NaBH₄ para hidrogênio calculada em função do volume total de hidrogênio produzido após 12 minutos em diferentes temperaturas (K) (298 K; 308 K; 313 K; 318 K; 328 K), com 15,0 g L⁻¹ de NaBH₄, 10,0 g L⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ e 50,0 g L⁻¹ de NaOH, em pH>11.



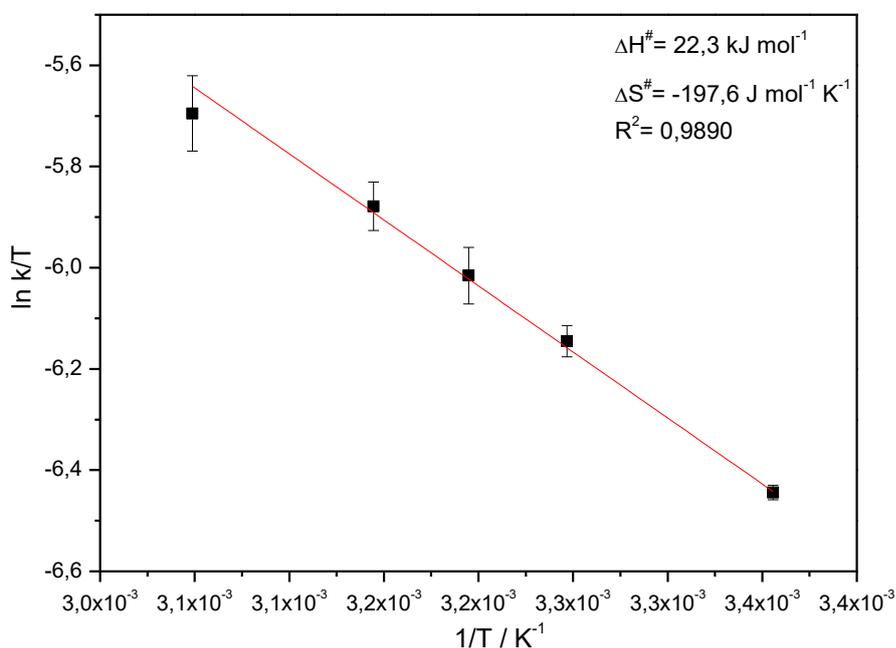
Fonte: Autor, 2024.

Além da energia de ativação, outros fatores termodinâmicos também são cruciais para a análise do catalisador, sendo estes a entalpia de ativação ($H^\#$) e a entropia de ativação ($S^\#$). Estes parâmetros podem ser calculados por meio da Equação de Eyring (Equação 21), onde k é a constante de velocidade, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), e h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$). Ao plotar um gráfico da Equação 21, a entalpia é obtida a partir da inclinação da reta (*slope*) e a entropia é obtida a partir do coeficiente linear (*intercept*).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\#}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{K_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\#}{R} \quad (21)$$

O gráfico de Eyring, que representa $\ln k/T$ versus $1/T$ e está apresentado na Figura 53, proporciona valores de entalpia de ativação de $22,3 \pm 0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ e entropia de ativação de $-197,6 \pm 6,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. O valor negativo de entropia sugere a formação de um estado de transição mais ordenado em comparação com os reagentes. Como descrito por Al-Thabaiti *et al.*²³⁸ e Ganesan *et al.*,²³⁹ essa característica negativa pode indicar a presença de um mecanismo associativo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).²⁴⁰ Enquanto o valor positivo de entalpia sugere que o processo é endotérmico.^{240,241}

Figura 52 - Gráfico de Eyring de $\ln(k/T)$ em função de $1/T$ com 10,0 g L⁻¹ do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄, 50,0 g L⁻¹ de NaOH e 15,0 g L⁻¹ de NaBH₄, com as informações de entalpia e entropia de ativação, bem como o R², apresentados.



Fonte: Autor, 2024.

Com os valores de entalpia e entropia de ativação em mãos, é possível calcular a energia livre de Gibbs de ativação correspondente por meio da Equação 22. Na temperatura adotada de 298 K, a energia livre de Gibbs de ativação foi determinada como $81,1 \pm 0,8$ kJ mol⁻¹. Avaliou-se o ΔG^\ddagger em outras temperaturas e o sinal se manteve positivo independente da temperatura.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (22)$$

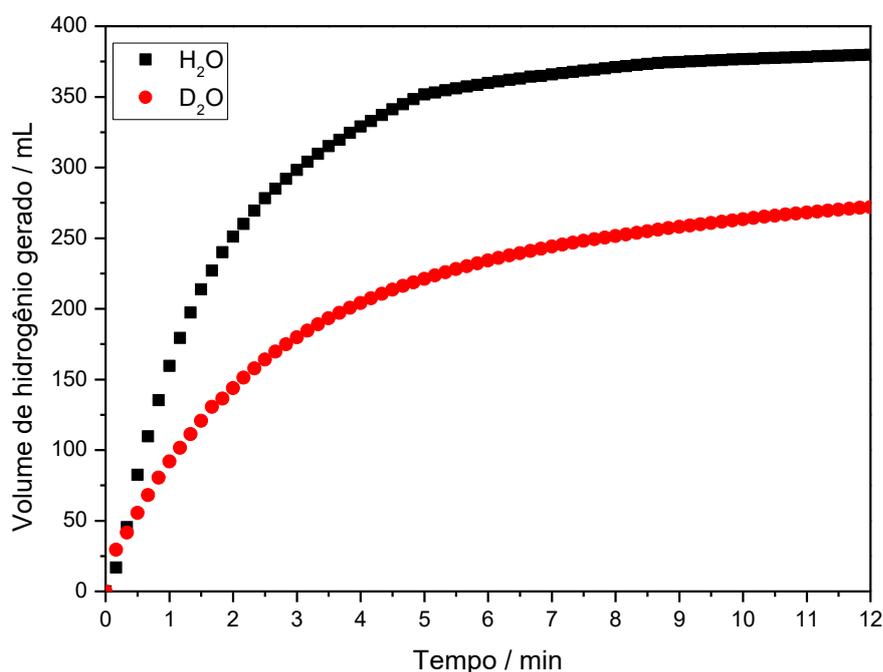
É bastante recorrente na literatura um ΔG^\ddagger positivo para a reação catalisada do borohidreto de sódio,^{208,209} mas é importante frisar que este valor não se refere à energia livre de Gibbs total. Logo, com essa informação não é possível inferir a espontaneidade do processo.^{239,241,242}

5.3.5 Efeito isotópico de solvente na taxa de liberação de hidrogênio utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄

O efeito isotópico de solvente foi feito avaliando a reação de hidrólise do NaBH₄ catalisada pelo catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ em água (H₂O) e em água deuterada (D₂O). Por meio deste experimento, pôde-se avaliar se ocorre a

transferência de prótons durante o mecanismo reacional de hidrólise catalisada do borohidreto de sódio e se houvesse diminuição na velocidade da reação, isso seria um indício de que esta etapa poderia ser considerada a etapa determinante da reação.²⁴³ O resultado deste experimento é mostrado na Figura 54.

Figura 53 - Cinética de evolução de hidrogênio (mL) em função do tempo para a hidrólise do NaBH₄ utilizando o catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ em diferentes solventes, onde a linha preta refere-se a 10 mL de água e a linha vermelha a 10 mL de água deuterada. (Condições de reação: Concentração de NaBH₄: 15,0 g L⁻¹, concentração de catalisador: 10,0 g L⁻¹, concentração de NaOH: 50,0 g L⁻¹, pH>11 e pD>11, a 298 K).

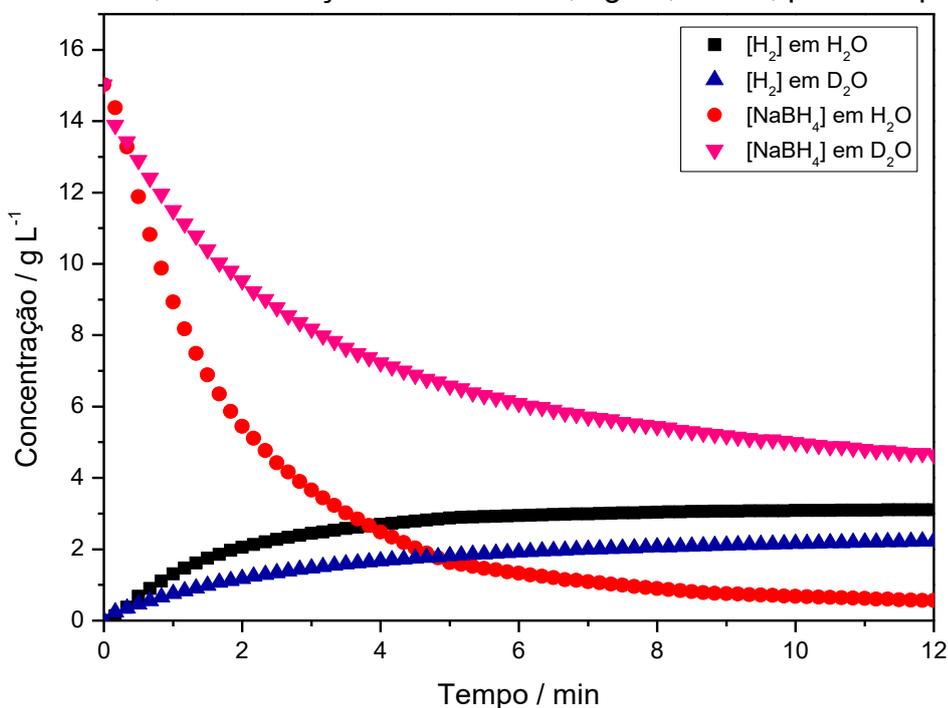


Fonte: Autor, 2024.

Como visto na Figura 54, houve uma diferença significativa na velocidade de geração de hidrogênio na hidrólise catalisada do borohidreto de sódio nos diferentes solventes. A Figura 55 ilustra a curva de consumo de NaBH₄ e de evolução de H₂ em H₂O e em D₂O. Pelo método diferencial das curvas apresentadas, pôde-se obter a constante cinética em cada solvente, em H₂O $k_H=(1,71\pm 0,03)\times 10^{-3}$ L² g⁻² min⁻¹ e em D₂O $k_D=(1,78\pm 0,1)\times 10^{-4}$ L² g⁻² min⁻¹, o que resulta em um $k_H/k_D=9,6$. Isso significa que a velocidade de geração de hidrogênio em água é 9,6 vezes maior do que a velocidade de geração de hidrogênio em água deuterada.^{243–245}

Figura 54 - Gráfico do consumo de NaBH₄ e evolução do H₂ ao longo de 12 minutos, onde a linha com triângulo refere-se a reação com 10 mL de D₂O e a linha com

quadrado refere-se a 10 mL de D₂O (Condições de reação: Concentração de catalisador: 10,0 g L⁻¹ de catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄; Concentração de NaBH₄: 15,0 g L⁻¹ de NaBH₄; Concentração de NaOH: 50,0 g L⁻¹, 298 K, pH>11 e pD>11).



Fonte: Autor, 2024.

O mecanismo mais aceito para a reação de hidrólise do NaBH₄, consiste no enfraquecimento das ligações B–H do borohidreto e das ligações O–H da água.^{243,244} Após, as ligações B–H são quebradas e os átomos de boro se ligam ao oxigênio oriundos da água, de forma a gerar as ligações B–O, enquanto o gás hidrogênio é liberado e monitorado. Como não foi monitorado o gás formado, não foi possível identificar se houve a formação de H–D e D–D, além do próprio H₂.^{243–245} Porém, Zhang *et al*,²¹⁰ averiguaram que estas diferentes combinações podem ser formadas em diferentes proporções.

A diminuição do HGR em solvente deuterado sugere então que a etapa determinante da reação deve envolver a quebra da ligação da água e a transferência de prótons, uma vez que a razão $k_H/k_D > 1$.²⁴⁶ Como a ligação D–O–D possui energia de dissociação de ligação maior (506,7 kJ mol⁻¹)²⁴⁷ do que a da ligação H–O–H (497,4 kJ mol⁻¹),²⁴⁷ a velocidade da reação em água deuterada é menor.^{243–245} Esse resultado converge com os resultados obtidos na literatura.^{104,243–245} Alguns trabalhos indicam ainda que quando a reação é feita com NaBD₄, não costuma ocorrer uma variação significativa na velocidade da reação, indicando que a quebra da ligação

B–D deve ocorrer durante as etapas rápidas.^{243,246} Importante destacar que o ideal seria avaliar outros efeitos isotópicos além do solvente, mas para isso seria necessário ter todos os reagentes deuterados, incluindo o NaOH e o NaBH₄. Como não havíamos esses reagentes, foi feita apenas a análise isotópica de solvente.

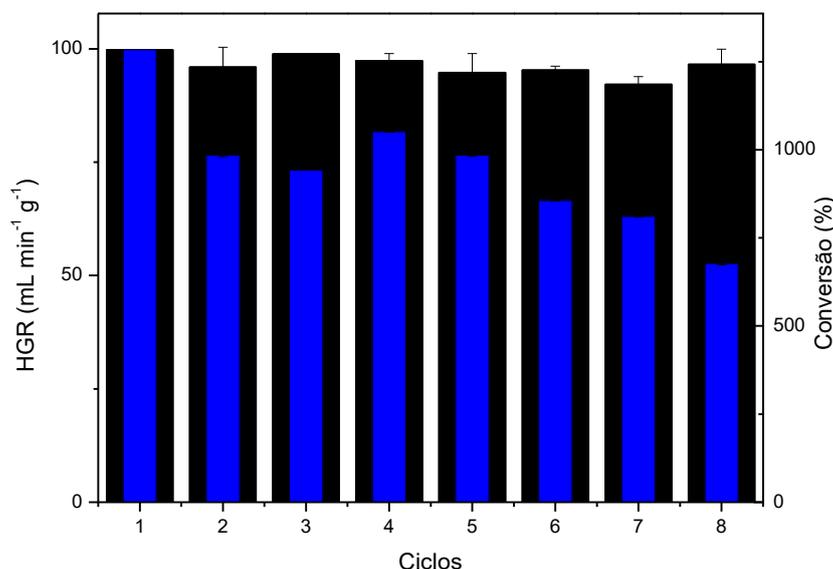
5.4 ESTABILIDADE E RECICLABILIDADE DO CATALISADOR EM PÓ CoMo/G-C₃N₄

5.4.1 Análise da estabilidade e reciclabilidade

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma vantagem intrínseca em relação à sua reciclabilidade, possibilitando o reuso do material e tornando-o mais economicamente vantajoso, com custos reduzidos.⁶² Todavia, alguns fatores podem inviabilizar a reciclabilidade do catalisador heterogêneo, diminuindo a sua eficiência, como exemplo na reação do NaBH₄ pode ocorrer o envenenamento do catalisador causado pela deposição dos subprodutos (em geral os boratos)^{81,248} na superfície do catalisador, bem como possível lixiviação dos sítios ativos metálicos.^{249,250}

Com o intuito de avaliar a estabilidade do catalisador, foi conduzido um estudo sobre a sua reciclabilidade. Esse estudo visa determinar por quanto tempo o catalisador permanece ativo e seletivo ao longo de múltiplos ciclos de reação. A Figura 56 exibe a relação entre os valores de HGR, acompanhado da porcentagem de conversão, ambos em função do número de ciclos.

Figura 55 - HGR e porcentagem de conversão em função do número de ciclos do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ (10,0 g L⁻¹) frente a reação de hidrólise alcalina (50,0 g L⁻¹ de NaOH) do NaBH₄ (15,0 g L⁻¹), a 298 K e pH>11.



Fonte: Autor, 2024.

Como visto na Figura 56, o catalisador preserva a sua seletividade, onde é mantida a taxa de conversão ao longo de oito ciclos. No entanto, a sua atividade catalítica mantém em 83% após cinco ciclos e cerca de 60% após oito ciclos. Quando comparado com outros catalisadores descritos na literatura, como os apresentados na Tabela 11, o catalisador apresenta uma boa durabilidade por cinco ciclos. Importante destacar que o catalisador deste trabalho apresenta atividade e reciclabilidade semelhante a outros catalisadores mais complexos, como o de Patil e colaboradores.²⁵¹

Tabela 11 - Comparativo de catalisadores descritos na literatura e sua reciclabilidade.

Catalisador	Reciclabilidade	Referência
Co-Fe ₃ O ₄ @C	59% após 5 ciclos	229
Co-B/C	25% após 6 ciclos	252
Co/PGO	73% após 5 ciclos	253
Fe ₂ O ₃ @OMWCNTs	82% após 5 ciclos	251
Co-Mo-B/r-GO	70% após 5 ciclos	90
CoMoB/CC	75% após 3 ciclos	228
1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	83% após 5 ciclos	Este trabalho

Neste estudo, foi avaliada a estabilidade do catalisador, frente a possível lixiviação dos sítios ativos. Para isso, os sobrenadantes recolhidos após cada ciclo de hidrólise do NaBH_4 foram analisados por ICP-MS, a fim de quantificar o quanto dos sítios ativos metálicos poderiam estar lixiviando durante os ciclos. Na Tabela 12 estão apresentados os valores médios de cobalto e molibdênio que lixiviaram, bem como os respectivos desvios padrões, em cada um dos oito ciclos. Vale lembrar que o limite de detecção (LOD) para o cobalto foi de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ e de $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ para o molibdênio, enquanto o limite de quantificação (LOQ) para o cobalto foi de $0,21 \text{ mg L}^{-1}$ e para o molibdênio foi de $0,51 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 12 - Valores médio, e desvio padrão, de cobalto e molibdênio que lixiviam durante os oito ciclos, dados obtidos pelo ICP com $\text{LOD} = 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{LOQ} = 0,21 \text{ mg L}^{-1}$ para cobalto e $\text{LOD} = 0,17 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{LOQ} = 0,51 \text{ mg L}^{-1}$ para molibdênio.

Ciclo	Cobalto (mg L^{-1})		Molibdênio (mg L^{-1})	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
1º	<0,21	-	503,21	2,18
2º	1,78	1,59	178,56	10,83
3º	<0,21	-	87,83	1,71
4º	<0,21	-	47,92	2,20
5º	<0,21	-	45,39	4,49
6º	<0,21	-	48,94	3,22
7º	2,24	1,45	41,99	2,14
8º	1,97	1,42	41,75	1,60

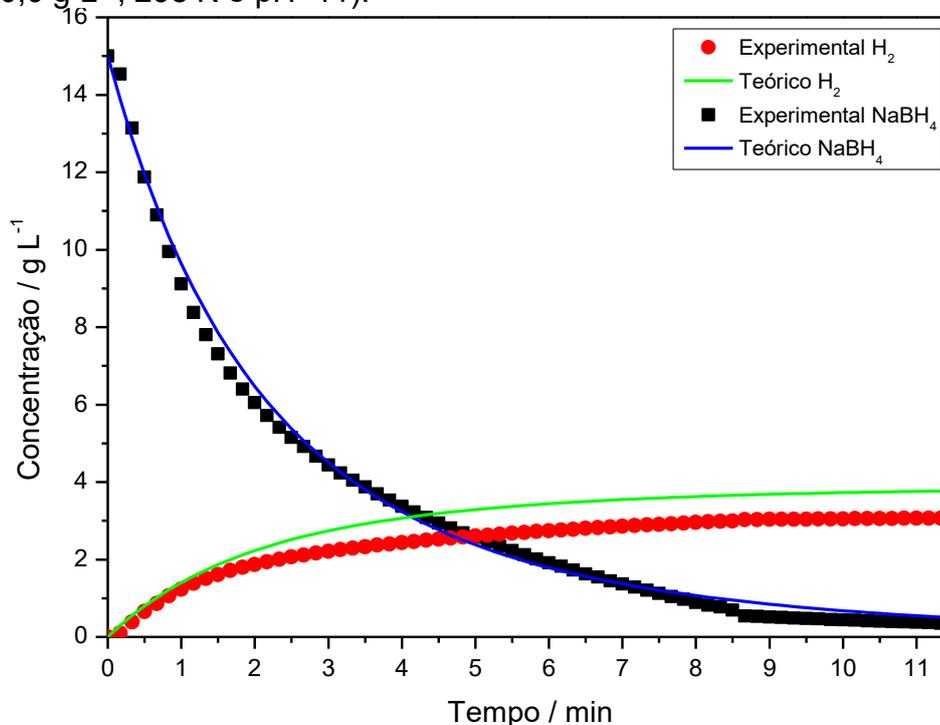
Como visto na Tabela 12, a primeira lavagem apresentou o maior índice de lixiviação de molibdênio, atingindo 6,5% em relação à massa inicial do catalisador. Isso já era esperado, pois a primeira lavagem geralmente é a que se perde a maior carga de sítios ativos.^{230,254} Ao longo dos ciclos, essa porcentagem reduziu pela metade, chegando a 0,54% na última etapa, resultando em uma perda total de 13,2% de molibdênio após oito ciclos. O cobalto apresentou baixa lixiviação, com a maioria dos ciclos abaixo do LOQ. A perda total de cobalto foi inferior a 1% após oito ciclos. Um aspecto que pode ter influenciado na diminuição de atividade observada, principalmente após o quinto ciclo, diz respeito as perdas de massas durante os processos de centrifugação e lavagem.²⁵⁵

Esses resultados indicam uma estabilidade considerável do catalisador e sugerem que a lixiviação do molibdênio pode ter contribuído para a redução da atividade, visto o papel do molibdênio como promotor.¹⁹⁴ Como a síntese consiste na

impregnação via adsorção dos metais (cobalto e molibdênio) no suporte, a alta lixiviação do molibdênio sugere que ele está fracamente adsorvido no suporte, enquanto o cobalto está mais fortemente adsorvido, em razão de sua menor lixiviação.^{75,249,256,257} Diante da importância do molibdênio na atividade do catalisador, seria importante pensar em alternativas de tornar este molibdênio mais fortemente adsorvido ao catalisador.²⁴⁹ Dentre as possibilidades, a introdução de enxofre na estrutura se apresenta como a melhor opção, pois o molibdênio poderia se adsorver quimicamente ao enxofre e ser menos lixiviado, como já relatado por Alshammari e colaboradores.^{11,92}

Para avaliar se o catalisador estava se desativando no primeiro ciclo, realizou-se uma simulação utilizando o software *Matlab*. Ao utilizar a Equação 19, obteve-se o perfil de decaimento da concentração de NaBH_4 e a geração de H_2 ao longo do tempo, considerando a constante de taxa e as ordens experimentais. Como mostrado na Figura 57, o decaimento teórico de NaBH_4 assemelha-se de perto ao decaimento experimental. Em contraste, a geração teórica de H_2 ao longo do tempo excede os resultados experimentais após 2 minutos. Esse perfil sugere que parte do hidrogênio pode estar escapando, mas não indica que esteja ocorrendo a desativação do catalisador.

Figura 56- Gráfico do consumo de NaBH_4 e evolução do H_2 ao longo de 12 minutos, utilizando a lei de velocidade expressa na Equação 19 e dados experimentais. (Condições de reação: Concentração de catalisador: $10,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$; Concentração de NaBH_4 : $15,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaBH_4 ; Concentração de NaOH : $50,0 \text{ g L}^{-1}$, 298 K e $\text{pH}>11$).



Fonte: Autor, 2024.

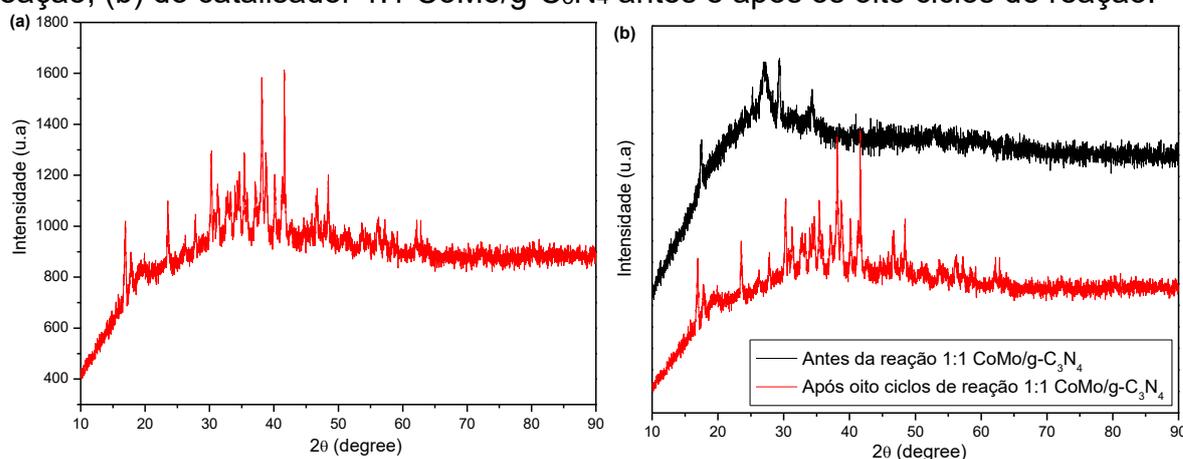
5.4.2 Caracterização do catalisador em pó após reciclabilidade

Além de analisar a fase líquida de cada reação, o sólido remanescente dos oito ciclos de reação foi seco em estufa, por 24 h, e caracterizado por diferentes técnicas, a fim de avaliar se houve alguma mudança do catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$, decorrente de alguma deposição de subprodutos gerados. Essa mudança poderia ser morfológica e/ou estrutural, podendo ou não levar a desativação do catalisador.

A fim de avaliar a cristalinidade e possível identificação dos subprodutos depositados no catalisador, foi feita a análise de difratometria de raios X (XRD). A Figura 58a apresenta o difratograma resultante após os oito ciclos, enquanto a Figura 58b apresenta o comparativo entre o difratograma do catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ antes da reação e após os oito ciclos. É possível inferir que houve a deposição de subprodutos na superfície do catalisador, uma vez que houve a formação de novos picos e a diminuição de outros picos característicos do plano (002) do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. No entanto, considerando os bancos de dados disponíveis e a quantidade de ruídos

presente no difratograma, não foi possível atribuir nenhum resultado a esses picos. Assim, o XRD não foi conclusivo e foram feitas outras técnicas complementares.

Figura 57 - Difratograma do (a) catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ após os oito ciclos de reação; (b) do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ antes e após os oito ciclos de reação.



Fonte: Autor, 2024.

Para avaliar a composição superficial do catalisador após a reação, foi feita a análise de XPS, e posteriormente foi feita a comparação com o catalisador antes do uso. A Tabela 13 apresenta a composição química elementar (em % atômica) superficial do catalisador antes e após os oito ciclos.

Tabela 13 - Composição química elementar superficial do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ antes e após os oito ciclos em porcentagem atômica.

Amostras	Análise elementar obtida do XPS					em %at	
	C	N	O	Co	Mo	B	Na
1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ antes da reação	15,16	27,37	38,54	7,18	6,86	-	-
1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ após oito ciclos	21,25	0,79	40,27	0,10	0,01	0,11	37,47

É notável que a composição química da superfície do catalisador mudou após 8 ciclos de reação. Enquanto que a quantidade de carbono e de oxigênio superficiais é pouco alterada, a concentração de átomos de nitrogênio, cobalto e molibdênio na superfície são drasticamente reduzidas. Porém esses resultados não afetaram tão significativamente a atividade do catalisador na evolução de hidrogênio.

Observa-se que há uma pequena quantidade de boro na superfície e uma grande quantidade de sódio na superfície – oriundo do NaOH e do NaBH₄. Como o XPS é uma análise da superfície do catalisador,¹⁶⁸ a diminuição do teor de cobalto,

molibdênio e nitrogênio não significa que não há mais estes elementos na superfície do catalisador. Esse resultado sugere que houve a formação de uma camada de outros elementos, como o sódio, sobre o catalisador, o que impediria a quantificação de cobalto, molibdênio e nitrogênio.^{104,258}

Um resumo dos dados do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ antes e após os oito ciclos são apresentados na Tabela 14, onde as porcentagens de cada atribuição foram obtidas pela deconvolução dos picos.¹⁶⁷ É crucial observar que os ajustes espectrais foram feitos considerando carbono adventício (C 1s) e que foram levados em conta os picos satélites (SP) na porcentagem de composição.^{167,168,180,181}

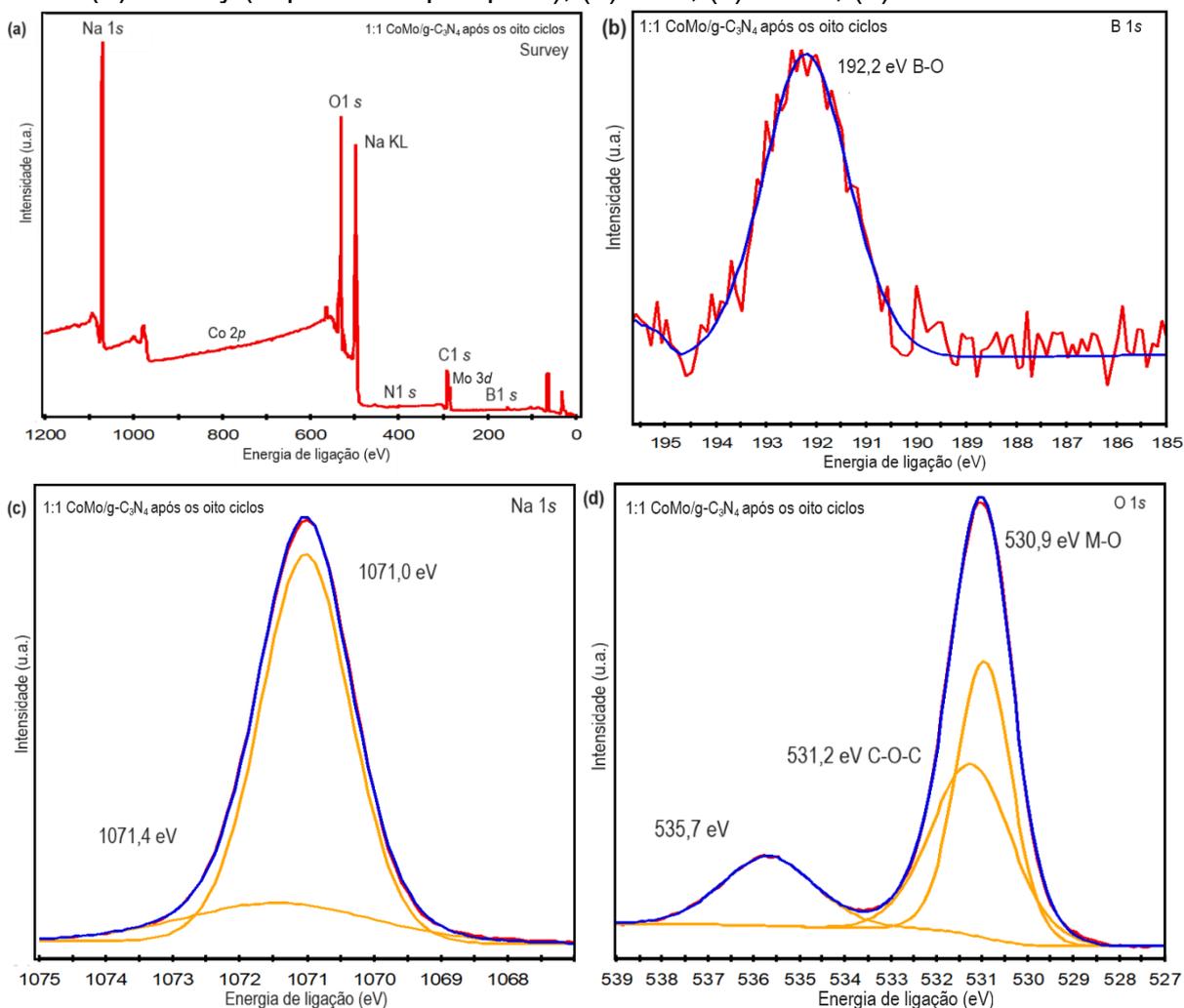
Tabela 14 - Energias de ligação e resultados de deconvolução do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ antes e após os oito ciclos a partir dos espectros de XPS.

Elemento	Atribuição	Amostras	
		1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄	1:1 CoMo/g-C ₃ N ₄ após oito usos
B 1s	B-O	-	192,2 eV (100%)
Na 1s		-	1071,0 eV (82,5%)
		-	1071,4 eV (17,5%)
O 1s	M-O	530,2 eV (34,5%)	530,9 eV (24,8%)
	C-O-C	531,2 eV (65,5%)	531,2 eV (64,7%)
	M-(OH) ₂	-	535,7 eV (10,6%)
C 1s	C-O-C	284,4 eV (37,3%)	284,8 eV (31,7%)
	C-C (sp ²)	285,6 eV (19,5%)	288,7 eV (13,6%)
	N-C=N	287,4 eV (43,8%)	289,2 eV (54,7%)
N 1s	C-N=C	396,1 eV (23,9%)	398,6 eV (53,4%)
	N-(C) ₃	397,9 eV (55,5%)	399,2 eV (29,8%)
	H-N-(C) ₂	399,6 eV (20,6%)	400,5 eV (16,8%)
Co 2p _{3/2}	Co ⁰	-	779,4 eV (8,8%)
Co 2p _{3/2}	Co ²⁺	780,7 eV (26,3%)	780,2 eV (13,0%)
	Co ³⁺	783,0 eV (20,6%)	782,3 eV (12,3%)
	SP	786,6 eV (15,2%)	785,9 eV (10,2%)
Co 2p _{1/2}	SP	789,9 eV (5,1%)	790,1 eV (10,2%)
Co 2p _{1/2}	Co ²⁺	796,9 eV (18,1%)	795,7 eV (19,8%)
	Co ³⁺	800,4 eV (5,7%)	801,1 eV (13,8%)
	SP	803,5 eV (9,0%)	806,2 eV (11,9%)
Mo 3d _{5/2}	Mo ⁰	-	228,0 eV (13,7%)
Mo 3d _{3/2}	Mo ⁰	-	231,4 eV (9,6%)
Mo 3d _{5/2}	Mo ⁴⁺	231,9 eV (19,8%)	232,3 eV (29,1%)
Mo 3d _{3/2}	Mo ⁴⁺	235,1 eV (21,0%)	235,7 eV (29,1%)
Mo 3d _{3/2}	Mo ⁶⁺	231,6 eV (29,6%)	233,7 eV (11,9%)
Mo 3d _{5/2}	Mo ⁶⁺	234,6 eV (29,6%)	234,7 eV (6,6%)

No espectro de pesquisa (Survey) (Figura 59a) são vistos todos os picos esperados para o catalisador após os oito ciclos. A Figura 59b mostra o espectro B 1s do catalisador após os oito ciclos, o qual exibe um pico principal em 192,2 eV, indicando a presença da ligação B–O.^{9,89,106,259} No catalisador antes da reação não havia sido detectado boro pelo XPS, apenas pelo ICP-MS, onde foi observada a possível formação do Co–B e o boro teria estado de oxidação igual a zero.^{104,258} Como após a reação foi detectada a ligação B–O, possivelmente o boro existente oxidou.^{8,104,106,240} Como o teor de boro presente é muito baixo, pode-se inferir que houve pouca deposição na superfície de boratos remanescentes da reação e a grande maioria destes, possivelmente ficou solubilizada em água.^{104,240,259}

Por sua vez, o espectro Na 1s (Figura 59c) apresenta dois picos principais em 1071,0 eV e 1071,4 eV, sugerindo que o sódio pode estar associado com algum metal na superfície do catalisador.^{104,240,259} Destaca-se que apesar da alta deposição de sódio na superfície do catalisador, isso influenciou pouco em sua atividade. A Figura 59d mostra o espectro de O 1s, onde é possível averiguar que houve a manutenção dos picos oriundos do catalisador antes da reação em 530,9 eV e 531,2 eV, referentes as ligações M-O e C-O-C, respectivamente.¹⁵¹ Contudo, houve a geração de um novo pico em 535,7 eV o qual é consequente do pico de Auger de sódio (Na KLL).^{260,261} Isso é coerente visto que o Na KLL também foi detectado no Survey.

Figura 58 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C₃N₄ após os oito ciclos (a) Survey (espectro de pesquisa); (b) B 1s; (c) Na 1s; (d) O 1s.

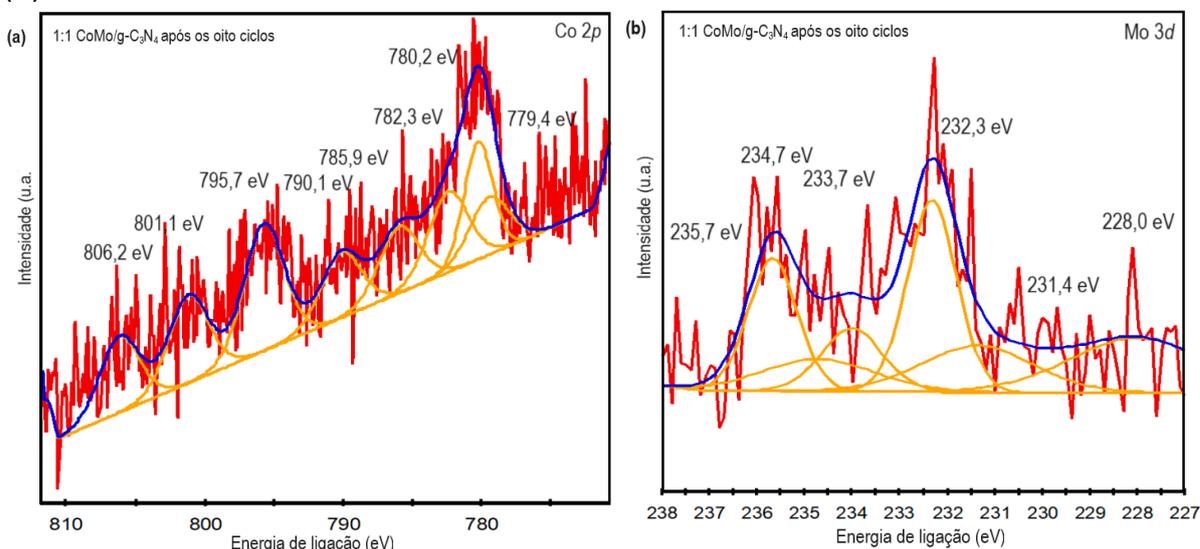


Fonte: Autor, 2024

Na Figura 60a é apresentado o espectro Co 2p do catalisador, com componentes de spin-órbita de 1/2 e 3/2 para esse nível.¹⁸⁴ É perceptível bastante ruído, mas o perfil característico do espectro Co 2p está presente.^{10,172} Os mesmos picos associados a Co³⁺ e Co²⁺ no catalisador antes da reação, ainda estão presentes após os oito ciclos, onde para a componente spin-órbita Co 2p_{1/2} são os picos em 795,7 eV e 801,1 eV, respectivamente.¹⁷³ Os sinais picos referentes ao Co³⁺ e Co²⁺ com componente Co 2p_{3/2} estão em 785,9 eV e 780,2 eV. O espectro exibe um perfil característico de espécies Co₃O₄ (CoO.Co₂O₃) com picos satélites a 806,2 eV, 790,1 eV e 782,3 eV, indicativos da presença dessa mistura de óxidos de cobalto.¹⁸⁴ A principal diferença do espectro de cobalto após os ciclos refere-se ao pico em

779,4 eV, a qual é referente ao Co^0 , indicando que houve a redução *in situ* do cobalto.^{8,104,259}

Figura 59 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g- C_3N_4 (a) Co 2p; (b) Mo 3d.



Fonte: Autor, 2024.

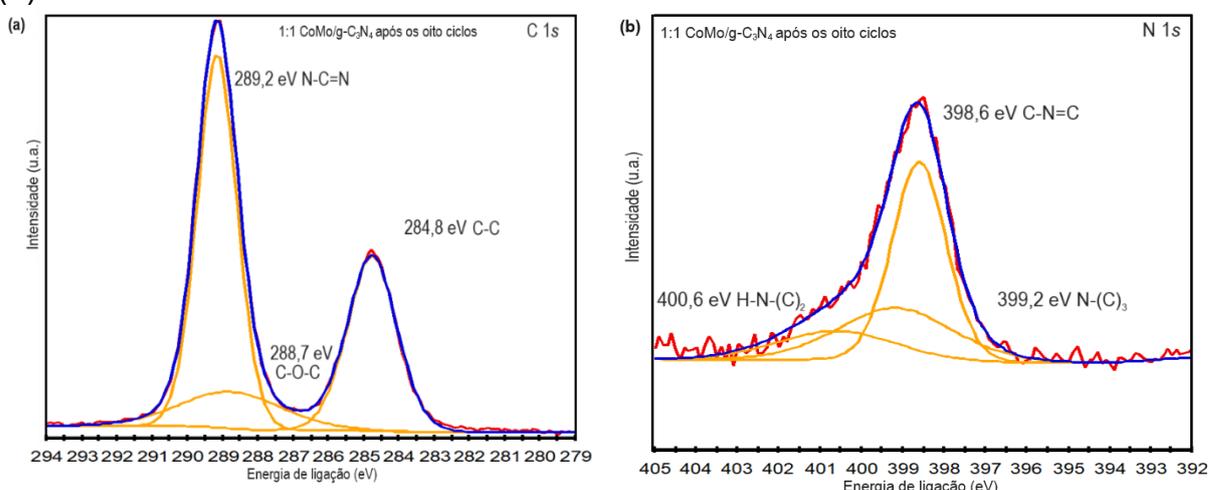
De mesmo modo, o espectro Mo 3d (Figura 60b) apresentou bastante ruído, mas o perfil do núcleo Mo 3d é visível. O molibdênio manteve os mesmos dupletos 3d_{3/2} (234,7 eV - 235,7 eV) e Mo 3d_{5/2} (232,3 eV - 233,7 eV). A primeira componente spin-órbita é atribuída à espécie Mo^{4+} (MoO_2), enquanto a segunda componente é referente à espécie Mo^{6+} (MoO_3).^{149,174} Todavia, a principal diferença entre o catalisador antes e após os oito ciclos é a presença do duplete 228,0 eV e 231,4 eV, referentes a componente Mo 3d_{5/2} e Mo 3d_{3/2}, respectivamente.^{149,174,175} Esses picos são indicativos de que há molibdênio metálico, sugerindo que houve a redução *in situ* do molibdênio.⁹

Tanto para o cobalto, como para o molibdênio, foi aferida a presença de uma mistura de óxidos e de espécies metálicas. Durante a síntese do catalisador 1:1 CoMo/g- C_3N_4 houve uma etapa de redução, porém, os espectros de Co 2p e Mo 3d não indicavam a presença de espécies metálicas. Como o catalisador ficou exposto ao ar atmosférico, os metais presentes foram oxidados, conforme já foi amplamente relatado na literatura.^{8,262,263} Ao iniciar a reação de hidrólise do NaBH_4 catalisada pelo catalisador 1:1 CoMo/g- C_3N_4 , o catalisador foi reduzido *in situ* pelo borohidreto de sódio, uma vez que o NaBH_4 é um agente redutor, e logo após o

hidrogênio foi liberado.^{104,255} Uma vez finalizada a reação, o catalisador foi exposto ao ar atmosférico, o que tornou a oxidar os metais novamente. Em razão disso, a contribuição principal dos metais nos espectros advém das espécies oxidadas.^{107,185,262}

Em relação ao suporte, nota-se que após os oito ciclos, o espectro de C 1s (Figura 61a) e N 1s (Figura 61b) se mantiveram iguais, indicando uma boa estabilidade do g-C₃N₄ frente a hidrólise catalisada do borohidreto de sódio. Isso é bastante vantajoso, uma vez que demonstra que é um suporte resistente a envenenamento.¹⁰⁶

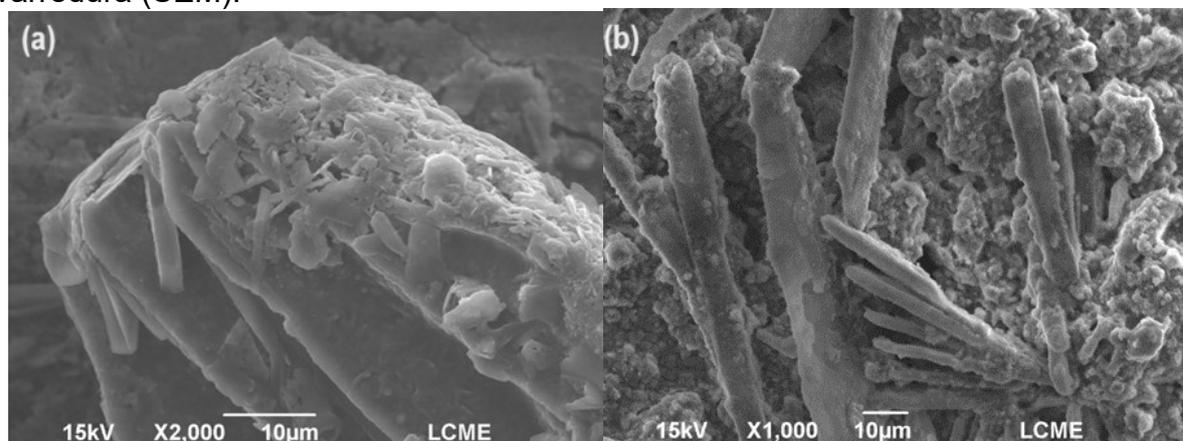
Figura 60 - Espectro de XPS do catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C₃N₄ (a) C 1s; (b) N 1s.



Fonte: Autor, 2024.

Para avaliar a morfologia após a reação, foi feita a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A Figura 62a mostra as imagens de SEM do catalisador após 8 ciclos. Observa-se que após esse ciclo do catalisador, sua morfologia passou por uma mudança significativa. Como visto na Figura 62b, o catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g-C₃N₄ inicialmente apresentava aglomerados irregulares de nanopartículas de diversos tamanhos. Em contraste, após 8 usos, o catalisador mostrou uma estrutura mais definida, assemelhando-se a hastes com vários tamanhos próximos aos aglomerados de partículas. Vale ressaltar que essas hastes exibem partículas aderidas à sua superfície também. Micrografias com outras ampliações estão apresentadas no Apêndice I.

Figura 61 - Morfologia do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ após 8 ciclos com (a) ampliação de 2000x e (b) ampliação de 1000x em microscopia eletrônica de varredura (SEM).

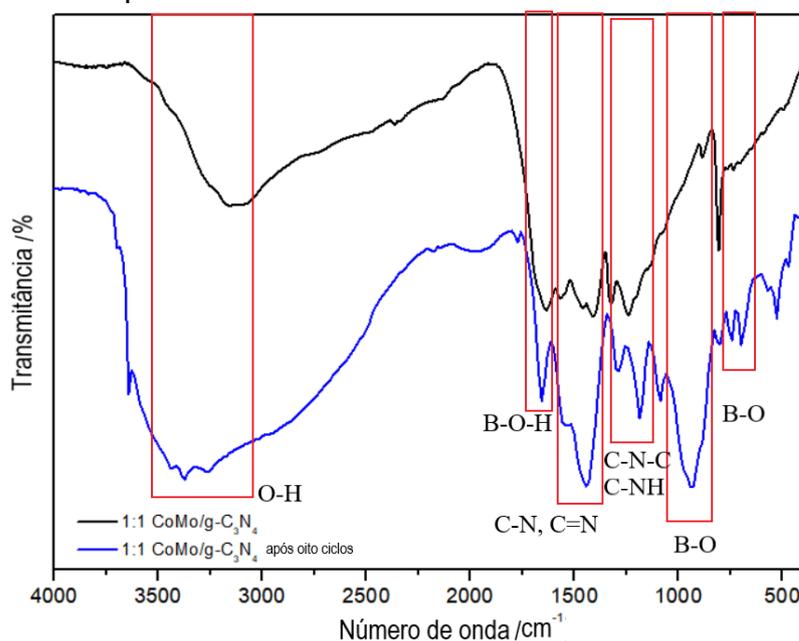


Fonte: Autor, 2024.

Essas hastes sugerem que houve a deposição de algo na superfície do catalisador, de algo que anteriormente não foi observado. De acordo com a literatura, o sódio é capaz de formar estruturas semelhantes, características pelo formato de hastes.^{264,265} Portanto, pode-se inferir que essas estruturas observadas são consequentes do sódio presente, o qual também foi visto no XPS. Essas imagens sustentam a hipótese levantada pela análise do XPS, de que parte do cobalto e molibdênio, possivelmente foram cobertos pelo sódio. Diante do exposto, conclui-se que a etapa de lavagem deve ser aprimorada, a fim de retirar o excesso de sódio da superfície do catalisador.

Em relação a estrutura química, foi feita a caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) com o intuito de avaliar se houve a formação de novas ligações químicas com o catalisador. Analisando a Figura 63, que apresenta o espectro infravermelho do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ antes e após 8 ciclos, observou-se a preservação de bandas com pequenos deslocamentos para energias mais baixas. Essas bandas correspondem ao g-C₃N₄ em 1301–1265 cm⁻¹, relacionadas ao modo de estiramento das ligações C–N–C e C–N–H, assim como em 1658–1444 cm⁻¹ para o estiramento das ligações C–N e C=N, características dos anéis de tri-s-triazina.²⁶⁶ Portanto, pode-se inferir que o suporte teve sua estrutura preservada, mesmo após os oito ciclos.

Figura 62 - Espectro de FTIR do catalisador 1:1 CoMo/g-C₃N₄ antes da reação de hidrólise do NaBH₄ e após 8 ciclos.



Fonte: Autor, 2024.

Por outro lado, a banda em 1530–1560 cm⁻¹ desapareceu, sendo substituída por uma única banda em 1658 cm⁻¹. Isso sugere que pode ter ocorrido uma sobreposição de bandas associadas ao g-C₃N₄ e aos boratos formados. Essa banda pode estar relacionada à deformação angular da ligação B–O–H, que possui alta intensidade, justificando a sobreposição com a banda de menor intensidade dos anéis de triazina em torno de 1500–1600 cm⁻¹.^{266,267}

Na região de impressão digital, ainda é possível observar bandas em 944 cm⁻¹ e 742–700 cm⁻¹, associadas ao estiramento das ligações B–O.^{50,266,268} Como não há bandas em 2200–2400 cm⁻¹ para o estiramento das ligações B–H e em 1125 cm⁻¹ para a deformação angular das ligações B–H, pode-se sugerir que não há uma deposição significativa de subprodutos com essas ligações característicos.^{86,89} A banda de estiramento associada a –OH é notável, e a forma dessa banda é característica do grupo hidroxila presente no composto NaB(OH)₄, considerado um dos principais subprodutos gerados pela hidrólise do NaBH₄.^{50,267,268} Considerando essas bandas e as modificações na superfície do catalisador após oito ciclos, pode-se sugerir que o NaB(OH)₄ é formado e depositado na superfície do catalisador.

5.4.3 Possível mecanismo para a hidrólise do NaBH_4 catalisada pelo catalisador 1:1 CoMo/g- C_3N_4

Tendo a caracterização do catalisador após os oito ciclos e levando em consideração os mecanismos descritos na literatura,^{104,107,230,240,243,258} foi proposto um possível mecanismo para a hidrólise do borohidreto de sódio catalisada pelo catalisador 1:1 CoMo/g- C_3N_4 . É importante destacar que na literatura não há um consenso sobre como os produtos e subprodutos são gerados, diante disso é possível apenas especular possíveis caminhos.^{8,106,240,258}

Em catálise heterogênea, a primeira etapa geralmente envolve a dissolução do reagente (NaBH_4), seguida pela sua difusão pela superfície do catalisador.²⁶⁹ O borohidreto de sódio sendo um agente redutor, é capaz de reduzir os metais presentes na superfície do catalisador, como evidenciado pelo XPS após os oito ciclos, que revelou a presença de cobalto e molibdênio reduzidos. O boro remanescente é quem oxidou. Esta etapa de redução ocorre rapidamente, visto que não foi observado tempo de indução no estudo cinético.^{8,230}

Pelos estudos cinéticos, pôde-se inferir que o g- C_3N_4 sozinho não apresenta atividade, frente a hidrólise do borohidreto de sódio, assim como o molibdênio sozinho. Além disso, foi identificado no ICP-MS que há formação de Co-B após a etapa de redução durante a síntese. Deste modo, é possível que esta seja a fase ativa do catalisador e o molibdênio seja apenas um promotor.^{9,89,194} Após essa etapa, as espécies BH_4^- , OH^- e H_2O são adsorvidas nos sítios ativos (cobalto) do catalisador.¹⁰⁴

O estágio seguinte consiste na quebra da ligação B-H do BH_4^- e H-O-H da H_2O .^{104,106,240} Quando o BH_4^- é adsorvido nos sítios ativos do catalisador é quebrada a ligação H₃B-H e os sítios ativos de cobalto recebem um hidrogênio. O sítio ativo doa um elétron ao hidrogênio e, este sai na forma de hidreto, enquanto o BH_3 se mantém ligado ao sítio ativo.¹⁹⁴ Pelo estudo cinético do efeito isotópico desenvolvido neste projeto, averiguou-se que a quebra da ligação H-O seria a etapa determinante.^{243,246} Assim, após a quebra da ligação H-O e B-H, o hidreto gerado reage com a molécula de água e o OH da água reage com o boro, gerando H_2 e uma ligação B-O, formando $\text{BH}_3(\text{OH})$.¹⁰⁴ O intermediário $\text{BH}_3(\text{OH})$ transfere o hidrogênio ao sítio ativo e o ciclo se repete, até que todos os hidrogênio sejam liberados e reste apenas o $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Essa ligação B-O foi identificada no XPS e no FTIR.

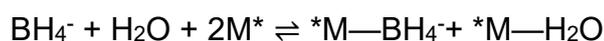
Em seguida, ocorre a dessorção dos produtos gerados H_2 e boratos, com posterior difusão para o seio da solução.¹⁰⁴ Destaca-se que o teor de boratos na superfície do catalisador foi relativamente baixo, o que sugere que a grande maioria foi dissolvida pelas etapas de lavagem, após os ciclos.^{104,233} Como ainda há um alto teor de OH^- no meio e, possivelmente ainda adsorvidos no catalisador, é provável que este seja o responsável por oxidar os metais após a reação cessar.¹⁰⁴ O possível mecanismo é exposto no Esquema 4, onde $[M]$ refere-se ao sítio ativo e o $*$ indica adsorção no catalisador.

Esquema 4 - Mecanismo proposto para a reação de hidrólise do borohidreto de sódio catalisada pelo catalisador bimetálico 1:1 CoMo/g- C_3N_4 .

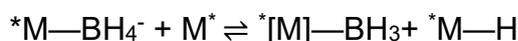
1ª Etapa: Difusão do $NaBH_4$ pelos poros do catalisador

2ª Etapa: Redução dos metais na superfície do catalisador e formação da fase ativa Co–B

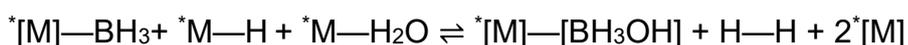
3ª Etapa: Adsorção do BH_4^- e da H_2O no sítio ativo



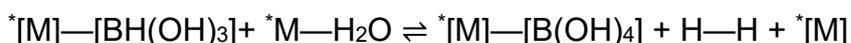
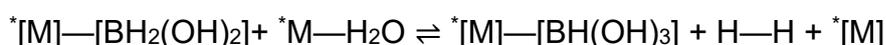
4ª Etapa: a) Quebra da ligação B–H



b) Quebra da ligação H–OH (etapa determinante) e liberação de um H_2



5ª Etapa: Reações subsequentes, liberação das outras três moléculas de H_2



6ª Etapa: Dessorção dos boratos adsorvidos e difusão para o seio da solução

7ª Etapa: Oxidação dos metais da superfície do catalisador, em decorrência do excesso de OH^- ainda adsorvido.

Fonte: Autor, 2024.

Na literatura é apontado que a etapa em que ocorre a reação entre os íons OH^- e BH_3^- não é favorecida pela fase ativa de Co–B, em razão disso é comum que a reação ocorra lentamente ou cesse antes de ocorrer a liberação das quatro moléculas

de hidrogênio.¹⁹⁴ Para tentar evitar isso, são adicionados outros metais para atuarem como sítios ácidos de Lewis, os quais ficam disponíveis para a absorção de bases de Lewis, como os íons OH^- . Logo, quando a reação ocorre, os íons hidroxila, oriundos do NaOH ou da água são adsorvidos nos sítios de molibdênio, onde a hidroxila doa o seu par de elétrons ao molibdênio, polarizando a ligação da hidroxila e favorecendo a reação com os íons BH_3^- ligados aos sítios ativos de cobalto.^{9,89,194}

O fato de ter sido visto pouco borato na superfície do catalisador é bastante interessante, pois o cobalto – em geral o cobalto no estado de oxidação 2+ – apresenta alta afinidade com os boratos, mantendo-os fortemente ligados.⁸ Diante disso, levanta-se a hipótese de que o molibdênio deve atuar auxiliando na dessorção dos boratos adsorvidos.¹⁹⁴ Porém, são necessários estudos mais aprofundados para comprovar essa possibilidade.

O XPS apontou uma mistura de óxidos de cobalto e molibdênio, junto com uma menor taxa de metais ainda reduzidos. Além disso, todas as análises indicaram alto teor de sódio. Este sódio, muito possivelmente pode estar associado com os boratos, gerando uma mistura de espécies NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{NaB}(\text{OH})_4$.^{194,248,258} Pelo difratograma de raios X, observou-se uma mistura considerável de diferentes espécies, o que seria um indicativo de que foi gerada uma mistura destas espécies. Em relação aos mecanismos heterogêneos, foi feito um ajuste dos dados cinéticos com o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Porém, os dados não se ajustaram adequadamente, o que sugere que esteja ocorrendo simultaneamente os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, o que já foi citado em outras pesquisas.^{106,230}

5.5 CATALISADOR $\text{CoMo}/\text{G}-\text{C}_3\text{N}_4$ PELETIZADO

Como supracitado na Seção 4, o catalisador com melhor atividade e conversão foi o catalisador bimetálico na proporção mássica dos precursores de 1:1 $\text{CoMo}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$. Portanto, este catalisador em pó foi presando, via prensagem mecânica, dando origem a um pellet de mesma constituição, mas com estrutura delimitada. Como pode ser visto nas Figuras 64a-64b, o pellet apresentou formato uniforme e boa compactação do pó, não sendo necessário adicionar nenhum aditivo. Seu diâmetro médio é de 7,06 mm e altura média de 1,64 mm, com densidade de $0,767 \text{ g cm}^{-3}$.

Figura 63 - Pellet do catalisador CoMo/g-C₃N₄ (a) Vista superior; (b) Vista Isométrica



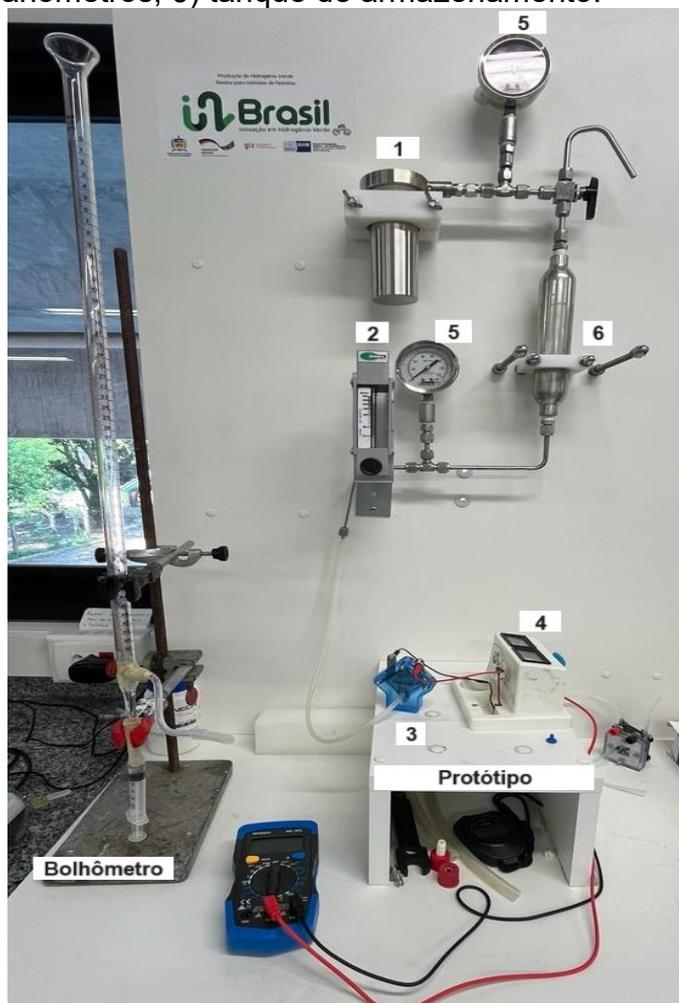
Fonte: Autor, 2024.

A fim de avaliar a estabilidade do pellet foi feita uma avaliação qualitativa. Para isso, foram avaliadas a solubilidade em água e a resistência mecânica do pellet. Ao ser submerso em água por um período de 24 horas, o pellet manteve sua forma sem sinais qualitativos de lixiviação, indicando boa resistência à água. Em contraponto, sua resistência mecânica mostrou-se limitada; quando submetido a um sistema aquoso com agitação magnética, o pellet se desintegrou. Diante do exposto, o pellet mostrou ser uma opção viável para um reator contínuo com fluxo contínuo de água – que não utiliza agitação mecânica – devido à insolubilidade do pellet em água, sua estrutura permaneceria intacta. Como o material do pellet é o mesmo do pó, não houve necessidade de caracterizá-lo novamente, uma vez que o pó foi apenas compactado.

5.6 PROVA DE CONCEITO EM PROTÓTIPO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS (PEMFC) EM BATELADA

Como prova final de conceito, foi desenvolvido um protótipo para simular uma aplicação estacionária do uso do hidrogênio liberado na hidrólise catalítica do borohidreto de sódio. Este protótipo opera como um reator em batelada, por esta razão, foi empregado apenas o catalisador em pó para a prova de conceito. Caso fosse desenvolvido um reator contínuo, poderia ser mais interessante empregar o catalisador peletizado ao invés do catalisador em pó. O protótipo pode ser visto na Figura 65 e ao seu lado está apresentado o bolhômetro utilizado para calibrar o rotâmetro.

Figura 64 - Imagem do bolhômetro utilizado para calibrar o rotâmetro e o protótipo ao lado equipado com: 1) tanque de alimentação; 2) rotâmetro; 3) célula a combustível; 4) ventilador; 5) manômetros; 6) tanque de armazenamento.



Fonte: Autor, 2024.

Antes de iniciar a prova de conceito em si, foi feita a calibração da vazão mínima e da vazão estipulada do rotâmetro com auxílio de um bolhômetro. Esta calibração foi necessária para aferir uma maior certeza na vazão de hidrogênio que estava entrando na célula a combustível. A vazão mínima experimental foi de $18,5 \text{ mL min}^{-1}$ quando o rotâmetro marcava próximo de $0,0 \text{ mL min}^{-1}$. Já a vazão estipulada experimentalmente foi de $59,0 \text{ mL min}^{-1}$, quando marcava a vazão de $60,0 \text{ mL min}^{-1}$ no rotâmetro.

Em seguida, iniciou-se a avaliação acerca do tempo de descarga e o tempo que a célula a combustível permanece carregada em uma vazão mínima de $18,5 \text{ mL min}^{-1}$. Todos os reagentes e o catalisador foram adicionados e o tanque de

alimentação foi fechado, como todas as válvulas estavam abertas, imediatamente o ventilador começou a se movimentar e se manteve funcionando por 5 h ininterruptas.

Após, foi avaliado o tempo necessário para atingir a pressão estequiométrica estabelecida e o tempo que a célula combustível se manteve ativa com a vazão de $59,0 \text{ mL min}^{-1}$. Deste modo, adicionou-se todos os reagentes e o catalisador, sendo que todas as válvulas foram fechadas. A pressão atingiu 3,6 bar em 13 minutos e não houve mais variação na pressão, indicando que a pressão máxima que seria atingida seria de 3,6 bar. A pressão estequiométrica esperada seria de 3,8 bar, essa pequena variação pode ser atribuída a dois fatores: a) pequenos vazamentos no sistema; b) menor conversão pela falta de agitação do sistema.²⁷⁰ Em relação ao tempo para atingir a pressão estequiométrica, este tempo foi bem próximo ao tempo para atingir conversão máxima de hidrogênio que foi visto nas mesmas condições operacionais, durante o estudo cinético. Isso demonstra que o catalisador mantém a mesma atividade quando aplicado ao protótipo.

Por fim, o último teste foi avaliar o tempo de descarga da célula a combustível quando a vazão era de $59,0 \text{ mL min}^{-1}$. O resultado deste teste foi bastante promissor, pois no momento que se adicionou os reagentes e abriu-se a válvula do rotâmetro, o ventilador foi acionado imediatamente, indicando que o tempo de descarga responde ao critério disposto pelo US-DoE.²⁶⁻²⁸ Através desta demonstração, foi possível simular a aplicação em estações estacionárias, sob condições brandas, do hidrogênio liberado do NaBH_4 viabilizada pelo catalisador $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$.

6 CONCLUSÃO

Esta pesquisa introduziu uma rota de síntese alternativa economicamente viável para catalisadores bimetálicos de cobalto e molibdênio suportados em carbono nitreto gráfico destinado à hidrólise de borohidreto de sódio, sob condições brandas. O projeto alcançou todos os objetivos propostos e pôde demonstrar o papel do molibdênio como um promotor, quando associado a um catalisador de cobalto, demonstrando-o como uma alternativa eficaz para otimizar a hidrólise catalisada do NaBH_4 . Outrossim, o catalisador desenvolvido apresentou baixa deposição dos subprodutos, o que o torna bastante promissor, visto que este é o principal problema dos catalisadores empregados para a hidrólise do NaBH_4 .

Através da investigação realizada, o estudo cinético da reação empregando o catalisador na razão mássica dos precursores de 1:1 Co:Mo revelou aspectos termodinâmicos, com $\Delta S^\ddagger = -197,6 \pm 6,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\Delta H^\ddagger = 22,3 \pm 0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, além de parâmetros cinéticos, como constante cinética de $k = (1,71 \times 10^{-3}) \pm 10^{-3} \text{ L g}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Adicionalmente, o estudo apresentou as ordens de reação referentes a NaBH_4 , NaOH e catalisador, sendo 1,25, 1,39 e 0,44, respectivamente.

O catalisador manteve sua seletividade por oito ciclos, e sua atividade permaneceu em torno de 85% por até cinco ciclos. Pela análise do catalisador 1:1 CoMo/g- C_3N_4 após os oito ciclos foi possível identificar os subprodutos e desenvolver um possível mecanismo. Ademais, foi possível aplicar a prova de conceito do catalisador em um protótipo de PEMFC, simulando uma aplicação estacionária. Com isso, pôde-se demonstrar a viabilidade de integrar o armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos em conjunto com células a combustível.

Por fim, a pesquisa contribui para o debate sobre o armazenamento seguro de hidrogênio em materiais de estado sólido, como hidretos metálicos, aprimorando a aplicabilidade prática de tecnologias relacionadas ao hidrogênio. Além de contribuir no âmbito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, fornecendo perspectivas para futuras aplicações e *design* de catalisadores. É importante ressaltar que um estudo cinético *in situ* ou em modo operando se fazem necessário para compreender os subprodutos gerados e propor um mecanismo plausível com uma base mais sólida.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Este projeto teve como principal foco o desenvolvimento de um catalisador inédito para hidrólise do NaBH_4 , baseado em uma metodologia simples e que operasse em condições mais brandas, a fim de viabilizar sua aplicação estacionária em células a combustível. Este catalisador, por sua vez, teve sua cinética estudada, parâmetros cinéticos e termodinâmicos obtidos. Ademais, foi desenvolvido um pellet do catalisador 1:1 $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$, a fim de utilizá-lo em um reator contínuo de leito fixo (PBR). O reator foi desenvolvido e testado no laboratório durante o desenvolvimento do projeto e o catalisador peletizado se mostrou promissor para aplicações em maior escala, além de reatores em batelada. Porém, não foi possível otimizar as condições operacionais a tempo de finalizar a dissertação, em razão disso os resultados não foram apresentados e o trabalho continuará a ser desenvolvido no laboratório por outros colegas do grupo de pesquisa.

Outrossim, destaca-se ainda outras análises que deveriam ser feitas, como a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), a fim de quantificar com maior certeza o teor destes elementos na composição total do catalisador antes e após as reações. Outras técnicas também deveriam ser feitas de maneira complementar, a fim de compreender como são gerados os subprodutos após a reação de hidrólise NaBH_4 , como a Ressonância Magnética Nuclear de Boro-13 (*boron-13 NMR*, do inglês *boron-13 nuclear magnetic resonance*).

Análises *in situ*, como XAS (espectroscopia de absorção de raios X, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*), XANES (estrutura próxima à borda de absorção de raios X, do inglês, *X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (estrutura fina de absorção de raios X estendida, do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), seriam importantes para avaliar os produtos gerados em tempo real durante a reação e compreender ainda mais o papel do molibdênio na hidrólise catalítica do NaBH_4 .

Por fim, seria importante um estudo mais aprofundado do catalisador aplicado à PEMFC, avaliando corrente e tensão em diferentes condições operacionais. Neste trabalho, a ideia foi realizar apenas a prova de conceito e averiguar a viabilidade de integrar o catalisador a uma PEMFC. Porém, o ideal é o desenvolvimento de outro trabalho que foque nessas condições operacionais e modelagens, a fim de ter um sistema otimizado.

Com os resultados obtidos até o presente momento da dissertação, está sendo elaborado um artigo científico e já foram submetidos resumos para dois congressos: 14º Encontro da Regional 3 de Catálise (ERCAT) e XXIX Congresso Ibero-Americano de Catálise (CICAT).

REFERÊNCIAS

1. Kabeyi, M. J. B. & Olanrewaju, O. A. Sustainable Energy Transition for Renewable and Low Carbon Grid Electricity Generation and Supply. *Front. Energy Res.* **9**, 743114 (2022).
2. Pata, U. K. & Ertugrul, H. M. Do the Kyoto Protocol, geopolitical risks, human capital and natural resources affect the sustainability limit? A new environmental approach based on the LCC hypothesis. *Resour. Policy* **81**, 103352 (2023).
3. Niermann, M., Timmerberg, S., Drünert, S. & Kaltschmitt, M. Liquid Organic Hydrogen Carriers and alternatives for international transport of renewable hydrogen. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **135**, 110171 (2021).
4. Modisha, P. M., Ouma, C. N. M., Garidzirai, R., Wasserscheid, P. & Bessarabov, D. The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. *Energy Fuels* **33**, 2778–2796 (2019).
5. Drawer, C., Lange, J. & Kaltschmitt, M. Metal hydrides for hydrogen storage – Identification and evaluation of stationary and transportation applications. *J. Energy Storage* **77**, 109988 (2024).
6. 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. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 2673–2691 (2015).
7. Dragan, M. Hydrogen Storage in Complex Metal Hydrides NaBH₄: Hydrolysis Reaction and Experimental Strategies. *Catalysts* **12**, 356 (2022).
8. Demirci, U. B. & Miele, P. Cobalt in NaBH₄ hydrolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 14651 (2010).
9. Zhuang, D.-W., Dai, H.-B., Zhong, Y.-J., Sun, L.-X. & Wang, P. A new reactivation method towards deactivation of honeycomb ceramic monolith supported cobalt–molybdenum–boron catalyst in hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 9373–9381 (2015).
10. Cong, H. *et al.* Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation using g-C₃N₄/Co–W–B/Ni foam composite catalyst. *J. Mater. Sci.* **58**, 787–801 (2023).
11. Alshammari, K. *et al.* Synthesis of Sulfur@g-C₃N₄ and CuS@g-C₃N₄ Catalysts for Hydrogen Production from Sodium Borohydride. *Materials* **16**, 4218 (2023).
12. Zafar, M. W., Qin, Q., malik, M. N. & Zaidi, S. A. H. Foreign direct investment and education as determinants of environmental quality: The importance of post Paris Agreement (COP21). *J. Environ. Manage.* **270**, 110827 (2020).
13. Kabeyi, M. J. B. & Olanrewaju, O. A. Sustainable Energy Transition for Renewable and Low Carbon Grid Electricity Generation and Supply. *Front. Energy Res.* **9**, 743114 (2022).
14. Adedoyin, F. F. & Zakari, A. Energy consumption, economic expansion, and CO₂ emission in the UK: The role of economic policy uncertainty. *Sci. Total Environ.* **738**, 140014 (2020).
15. Kovač, A., Paranos, M. & Marciuš, D. Hydrogen in energy transition: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 10016–10035 (2021).
16. Schipper, E. L. F., Tanner, T., Dube, O. P., Adams, K. M. & Huq, S. The debate: Is global development adapting to climate change? *World Dev. Perspect.* **18**, 100205 (2020).
17. Oner, O. & Khalilpour, K. Evaluation of green hydrogen carriers: A multi-criteria decision analysis tool. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **168**, 112764 (2022).

18. Aakko-Saksa, P. T., Cook, C., Kiviaho, J. & Repo, T. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion. *J. Power Sources* **396**, 803–823 (2018).
19. van Putten, R., Wissink, T., Swinkels, T. & Pidko, E. A. Fuelling the hydrogen economy: Scale-up of an integrated formic acid-to-power system. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 28533–28541 (2019).
20. Segura, F., Vivas, F. J., Andújar, J. M. & Martínez, M. Hydrogen-powered refrigeration system for environmentally friendly transport and delivery in the food supply chain. *Appl. Energy* **338**, 120945 (2023).
21. Maraviesk, S. P. *Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e Da Terra e Engenharias*. (Antonella Carvalho de Oliveira, 2018). doi:10.22533/at.ed.574181510.
22. Guilbert, D. & Vitale, G. Hydrogen as a Clean and Sustainable Energy Vector for Global Transition from Fossil-Based to Zero-Carbon. *Clean Technol.* **3**, 881–909 (2021).
23. Panchenko, V. A., Daus, Yu. V., Kovalev, A. A., Yudaev, I. V. & Litti, Yu. V. Prospects for the production of green hydrogen: Review of countries with high potential. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 4551–4571 (2023).
24. Incer-Valverde, J., Korayem, A., Tsatsaronis, G. & Morosuk, T. “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Convers. Manag.* **291**, 117294 (2023).
25. Chandra Muduli, R. & Kale, P. Silicon nanostructures for solid-state hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 1401–1439 (2023).
26. Massaro, M. C. *et al.* Potential and technical challenges of on-board hydrogen storage technologies coupled with fuel cell systems for aircraft electrification. *J. Power Sources* **555**, 232397 (2023).
27. Mazloomi, K. & Gomes, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 3024–3033 (2012).
28. Andersson, J. & Grönkvist, S. Large-scale storage of hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 11901–11919 (2019).
29. Schlapbach, L. & Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **414**, 353–358 (2001).
30. Elberry, A. M., Thakur, J., Santasalo-Aarnio, A. & Larmi, M. Large-scale compressed hydrogen storage as part of renewable electricity storage systems. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 15671–15690 (2021).
31. Bhogilla, S., Pandoh, A. & Singh, U. R. Cogeneration system combining reversible PEM fuel cell, and metal hydride hydrogen storage enabling renewable energy storage: Thermodynamic performance assessment. *Int. J. Hydrog. Energy* **52**, 1147–1155 (2024).
32. Demirci, U. B. *et al.* Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. *Fuel Cells* **10**, 335–350 (2010).
33. Humphries, T. D., Buckley, C. E., Paskevicius, M. & Jensen, T. R. State-of-the-Art and Progress in Metal-Hydrogen Systems. *Inorganics* **11**, 476 (2023).
34. Baetcke, L. & Kaltschmitt, M. Hydrogen Storage for Mobile Application: Technologies and Their Assessment. in *Hydrogen Supply Chains* 167–206 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-811197-0.00005-1.
35. Modi, P. & Aguey-Zinsou, K.-F. Room Temperature Metal Hydrides for Stationary and Heat Storage Applications: A Review. *Front. Energy Res.* **9**, 616115 (2021).

36. Yartys, V. A. *et al.* Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 7809–7859 (2019).
37. Crivello, J.-C. *et al.* Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. *Appl. Phys. A* **122**, 97 (2016).
38. Sakintuna, B., Lamaridarkrim, F. & Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 1121–1140 (2007).
39. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II: Surface and Dynamic Properties, Applications*. vol. 67 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992).
40. Klopčič, N., Grimmer, I., Winkler, F., Sartory, M. & Trattner, A. A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *J. Energy Storage* **72**, 108456 (2023).
41. Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Züttel, A. & Jensen, C. M. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem. Rev.* **107**, 4111–4132 (2007).
42. Møller, K. *et al.* Complex Metal Hydrides for Hydrogen, Thermal and Electrochemical Energy Storage. *Energies* **10**, 1645 (2017).
43. Stockmayer, W. H. & Stephenson, C. C. The Nature of the Gradual Transition in Sodium Borohydride. *J. Chem. Phys.* **21**, 1311–1312 (1953).
44. Abrahams, S. C. & Kalnajs, J. The Lattice Constants of the Alkali Borohydrides and the Low-Temperature Phase of Sodium Borohydride. *J. Chem. Phys.* **22**, 434–436 (1954).
45. Singh, R. Reversible chemical hydrogen storage in borohydrides via thermolysis and hydrolysis: Recent advances, challenges, and perspectives. *Int. J. Hydrog. Energy* **47**, 26549–26573 (2022).
46. Filinchuk, Y. & Hagemann, H. Structure and Properties of $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaBH_4 . *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3127–3133 (2008).
47. Schlesinger, H. I. *et al.* Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen¹. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 215–219 (1953).
48. Nunes, H. X., Silva, D. L., Rangel, C. M. & Pinto, A. M. F. R. Rehydrogenation of Sodium Borates to Close the $\text{NaBH}_4\text{-H}_2$ Cycle: A Review. *Energies* **14**, 3567 (2021).
49. Marreroalfonso, E., Gray, J., Davis, T. & Matthews, M. Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride: The role of sodium metaborate hydrates. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 4723–4730 (2007).
50. Chen, W. *et al.* Hydrolysis and regeneration of sodium borohydride (NaBH_4) – A combination of hydrogen production and storage. *J. Power Sources* **359**, 400–407 (2017).
51. Demirci, U. B. Impact of H.I. Schlesinger’s discoveries upon the course of modern chemistry on B-(N-)H hydrogen carriers. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 21048–21062 (2017).
52. Amendola, S. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **25**, 969–975 (2000).
53. Prins, R., Wang, A. & Li, X. *Introduction to Heterogeneous Catalysis*. vol. a (WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2016).
54. Roduner, E. Understanding catalysis. *Chem Soc Rev* **43**, 8226–8239 (2014).
55. Chapter 1 History of catalysis. in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 79 3–21 (Elsevier, 1993).
56. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*. (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2019). doi:10.1351/goldbook.

57. Chaudhari, R. V. Fundamentals of Homogeneous Catalysis. in *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* 17–39 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-12-801457-8.00002-1.
58. Bhaduri, S. & Mukesh, D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*. (Wiley, 2014). doi:10.1002/9781118872369.
59. Farnetti, E., Monte, R. di & Kašpar, J. *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry*. vol. 2 (Ivano Bertini).
60. *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online*. (Wiley, 2008). doi:10.1002/9783527610044.
61. Mondloch, J. E., Bayram, E. & Finke, R. G. A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* **355**, 1–38 (2012).
62. Friend, C. M. & Xu, B. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Acc. Chem. Res.* **50**, 517–521 (2017).
63. Blanding, F. H. Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum. *Ind. Eng. Chem.* **45**, 1186–1197 (1953).
64. Marakatti, V. S. & Gaigneaux, E. M. Recent Advances in Heterogeneous Catalysis for Ammonia Synthesis. *ChemCatChem* **12**, 5838–5857 (2020).
65. Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*. (Springer US, Boston, MA, 1989). doi:10.1007/978-1-4899-3725-4.
66. Bezemer, G. L. *et al.* Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3956–3964 (2006).
67. Lee, I., Delbecq, F., Morales, R., Albitar, M. A. & Zaera, F. Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape. *Nat. Mater.* **8**, 132–138 (2009).
68. Oh, H. Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. *J. Catal.* **210**, 375–386 (2002).
69. Abdelhamid, H. N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 726–765 (2021).
70. Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C. & Guo, Q. Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *J. Power Sources* **182**, 616–620 (2008).
71. Zhang, Q., Wu, Y., Sun, X. & Ortega, J. Kinetics of Catalytic Hydrolysis of Stabilized Sodium Borohydride Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 1120–1124 (2007).
72. Boran, A., Erkan, S. & Eroglu, I. Hydrogen generation from solid state NaBH₄ by using FeCl₃ catalyst for portable proton exchange membrane fuel cell applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 18915–18926 (2019).
73. Şahin, Ö., Kılınç, D. & Saka, C. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with a novel palladium metal complex catalyst. *J. Energy Inst.* **89**, 182–189 (2016).
74. Keçeli, E. & Özkar, S. Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride. *J. Mol. Catal. Chem.* **286**, 87–91 (2008).
75. Sun, L. *et al.* Cobalt-nickel bimetal carbon sphere catalysts for efficient hydrolysis of sodium borohydride: The role of synergy and confine effect. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 3413–3428 (2023).
76. Monai, M., Melchionna, M. & Fornasiero, P. From metal to metal-free catalysts: Routes to sustainable chemistry. in *Advances in Catalysis* vol. 63 1–73 (Elsevier, 2018).

77. Abbasi, M. R. *et al.* Process-oriented approach towards catalyst design and optimisation. *Catal. Commun.* **163**, 106392 (2022).
78. Fraga, F. C. *et al.* Evaluation of reactive oxygen species and photocatalytic degradation of ethylene using β -Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ composites. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **432**, 114102 (2022).
79. Yang, H. *et al.* Green and selective hydrogenation of aromatic diamines over the nanosheet Ru/g-C₃N₄-H₂ catalyst prepared by ultrasonic assisted impregnation-deposition method. *Green Energy Environ.* **7**, 1361–1376 (2022).
80. Walter, J. C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M. & Revankar, S. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. *J. Power Sources* **179**, 335–339 (2008).
81. Avci Hansu, T. A novel and active ruthenium based supported multiwalled carbon nanotube tungsten nanoalloy catalyst for sodium borohydride hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 6788–6797 (2023).
82. Karami, M. & Fathirad, F. Cobalt ferrite nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanoribbons (0D/1D CoFe₂O₄/rGONRs) as an efficient catalyst for hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *Inorg. Chem. Commun.* **150**, 110552 (2023).
83. Wang, Y. *et al.* Cobalt–copper–boron nanoparticles as catalysts for the efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 9845–9853 (2020).
84. Retnamma, R., Novais, A. Q. & Rangel, C. M. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 9772–9790 (2011).
85. Moussa, G., Moury, R., Demirci, U. B., Şener, T. & Miele, P. Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage: Boron-based hydrolytic and thermolytic hydrides. *Int. J. Energy Res.* **37**, 825–842 (2013).
86. Baydaroglu, F. O., Özdemir, E. & Gürek, A. G. Polypyrrole supported Co–W–B nanoparticles as an efficient catalyst for improved hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **47**, 9643–9652 (2022).
87. Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C. & Muthaiah, A. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *J. Power Sources* **173**, 450–457 (2007).
88. Xiang, C. *et al.* Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt–zinc–boron/graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 4111–4118 (2015).
89. Zhuang, D.-W. *et al.* Evaluation of a cobalt–molybdenum–boron catalyst for hydrogen generation of alkaline sodium borohydride solution–aluminum powder system. *J. Power Sources* **224**, 304–311 (2013).
90. Lei, W., Jin, H., Gao, J. & Chen, Y. Efficient hydrogen generation from the NaBH₄ hydrolysis by amorphous Co–Mo–B alloy supported on reduced graphene oxide. *J. Mater. Res.* **36**, 4154–4168 (2021).
91. Xue, Y., Cai, H., Shang, J. & Wang, G. Dandelion-like ZIF-67 supported ternary transition metal borides as efficient hydrolysis catalysts for KBH₄. *Int. J. Hydrog. Energy* **51**, 993–1002 (2024).
92. Alshammari, A. H. *et al.* MoO₃/S@g-C₃N₄ Nanocomposite Structures: Synthesis, Characterization, and Hydrogen Catalytic Performance. *Nanomaterials* **13**, 820 (2023).

93. Xu, J., Du, X., Wei, Q. & Huang, Y. Efficient Hydrolysis of Sodium Borohydride by Co-B Supported on Nitrogen-doped Carbon. *ChemistrySelect* **5**, 6683–6690 (2020).
94. Dong, Z. *et al.* PdCoNi nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanosheets for room temperature dehydrogenation of formic acid. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 11675–11683 (2019).
95. Sun, L. *et al.* Co@SiO₂/C catalyst shielded by hierarchical shell for robust hydrogen production. *Appl. Catal. B Environ.* **343**, 123537 (2024).
96. Dönmez, F., Kiren, B. & Ayas, N. Investigation of Hydrogen Production from Sodium Borohydride in the Presence of Ni/Al₂O₃. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **1050**, 012012 (2022).
97. Shin, H. *et al.* Fabrication of self-rolled Ni catalyst using water-soluble ceramics for NaBH₄ dehydrogenation. *Int. J. Hydrog. Energy* **51**, 1028–1037 (2024).
98. Kanchanankho, P. *et al.* Catalytic activity of two-dimensional cobalt-ZIF catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **363**, 112805 (2024).
99. Kassem, A. A., Abdelhamid, H. N., Fouad, D. M. & Ibrahim, S. A. Metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-derived CuO@C for hydrogen generation from sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 31230–31238 (2019).
100. Zhang, J. *et al.* Ultrasmall Ru nanoparticles supported on chitin nanofibers for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *Chin. Chem. Lett.* **31**, 2019–2022 (2020).
101. Mallmann, M. *et al.* From polysilazanes to highly micro-/mesoporous Si₃N₄ containing in situ immobilized Co or Ni-based nanoparticles. *Polymer* **283**, 126215 (2023).
102. Alaghmandfard, A. & Ghandi, K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. *Nanomaterials* **12**, 294 (2022).
103. Atkins, P. W. *Físico-Química e Fundamentos*. (Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003).
104. Andrieux, J. *et al.* A multifactor study of catalyzed hydrolysis of solid NaBH₄ on cobalt nanoparticles: Thermodynamics and kinetics. *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 938–951 (2009).
105. Retnamma, R., Novais, A. Q. & Rangel, C. M. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 9772–9790 (2011).
106. Xu, F. *et al.* A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH₄ solution catalyzed by Co-based catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **50**, 827–844 (2024).
107. Demirci, U. B. & Miele, P. Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. *Comptes Rendus Chim.* **17**, 707–716 (2014).
108. Liu, R. S. *et al.* Investigation on Mechanism of Catalysis by Pt–LiCoO₂ for Hydrolysis of Sodium Borohydride Using X-ray Absorption. *J. Phys. Chem. B* **112**, 4870–4875 (2008).
109. Hung, T.-F. *et al.* An alternative cobalt oxide-supported platinum catalyst for efficient hydrolysis of sodium borohydride. *J. Mater. Chem.* **21**, 11754 (2011).
110. Singh, J. & Basu, S. Synthesis of mesoporous magnetic Fe₂O₃/g-C₃N₄ monoliths for Rhodamine B removal. *Microporous Mesoporous Mater.* **303**, 110299 (2020).

111. Su, C.-C., Lu, M.-C., Wang, S.-L. & Huang, Y.-H. Ruthenium immobilized on Al₂O₃ pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride. *RSC Adv.* **2**, 2073 (2012).
112. Ovsienko, O. L. Investigation of pelletization stage and its role in the formation of catalyst quality indices. *Catal. Ind.* **1**, 367–380 (2009).
113. Velisoju, V. K. *et al.* Multi-technique operando methods and instruments for simultaneous assessment of thermal catalysis structure, performance, dynamics, and kinetics. *Chem Catal.* **3**, 100666 (2023).
114. Afandizadeh, S. & Foumeny, E. A. Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection. *Appl. Therm. Eng.* **21**, 669–682 (2001).
115. Rasmussen, S. B., Perez-Ferreras, S., Bañares, M. A., Bazin, P. & Daturi, M. Does Pelletizing Catalysts Influence the Efficiency Number of Activity Measurements? Spectrochemical Engineering Considerations for an Accurate Operando Study. *ACS Catal.* **3**, 86–94 (2013).
116. Medeiros, F. G. M. D., Ramalho, T. E. B., Lotfi, S. & Rego De Vasconcelos, B. Direct flue gas hydrogenation to methane over hydroxyapatite-supported nickel catalyst. *Fuel Process. Technol.* **245**, 107750 (2023).
117. Cha, J. *et al.* An efficient process for sustainable and scalable hydrogen production from green ammonia. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **152**, 111562 (2021).
118. Peterson, G. W. *et al.* Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties of the metal–organic frameworks Cu₃(BTC)₂ and UiO-66. *Microporous Mesoporous Mater.* **179**, 48–53 (2013).
119. Tallmadge, J. A. Unit operations of chemical engineering. Warren L. McCabe and Julian C. Smith. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1956). 945 pages. \$10.50. *AIChE J.* **3**, (1957).
120. Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. (Prentice Hall, 2005).
121. *Chemical Reactors*. vol. 168 (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D. C., 1981).
122. Mengesha, D. N., Baye, A. F. & Kim, H. Modulating effect of urea/melamine on Co²⁺/Co³⁺ ratio of Co₃O₄ microplates for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **57**, 856–868 (2024).
123. Pinto, A., Falcao, D., Silva, R. & Rangel, C. Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors. *Int. J. Hydrog. Energy* **31**, 1341–1347 (2006).
124. Jinsong, Z., Zheng, Y., Gore, J. P. & Fisher, T. S. Modeling of a Packed-Bed Reactor in a Sodium Borohydride Hydrogen Storage System. in 2006-01–0883 (2006). doi:10.4271/2006-01-0883.
125. Chang, P.-C., Lai, J.-L., Huang, C.-H. & Kuan, Y.-D. Integration of the PEMFC with a hydrogen production device adopting sodium borohydride and metal cobalt catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **52**, 905–916 (2024).
126. Lucia, U. Overview on fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **30**, 164–169 (2014).
127. *Handbook of Fuel Cells*. (Wiley, 2010). doi:10.1002/9780470974001.
128. De Bruijn, F. The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. *Green Chem.* **7**, 132 (2005).
129. Kalkan, N. Performance Evaluation of Fuel Cell. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)* **3**, (2014).

130. *Polymer Membranes for Fuel Cells*. (Springer US, Boston, MA, 2009). doi:10.1007/978-0-387-73532-0.
131. Wilberforce, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M. & Olabi, A. G. Advances in stationary and portable fuel cell applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 16509–16522 (2016).
132. Lokurlu, A. Fuel cells for mobile and stationary applications—cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **28**, 703–711 (2003).
133. *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*. (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016). doi:10.1007/978-3-662-44972-1.
134. Cigolotti, V., Genovese, M. & Fragiaco, P. Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems. *Energies* **14**, 4963 (2021).
135. Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 9349–9384 (2010).
136. Alaswad, A. *et al.* Technical and Commercial Challenges of Proton-Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells. *Energies* **14**, 144 (2020).
137. Wang, Y., Ruiz Diaz, D. F., Chen, K. S., Wang, Z. & Adroher, X. C. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Mater. Today* **32**, 178–203 (2020).
138. Van Der Linden, F., Pahon, E., Morando, S. & Bouquain, D. A review on the Proton-Exchange Membrane Fuel Cell break-in physical principles, activation procedures, and characterization methods. *J. Power Sources* **575**, 233168 (2023).
139. Pollet, B. G., Staffell, I., Shang, J. L. & Molkov, V. Fuel-cell (hydrogen) electric hybrid vehicles. in *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance* 685–735 (Elsevier, 2014). doi:10.1533/9780857097422.3.685.
140. Dharmalingam, S., Kugarajah, V. & Sugumar, M. Membranes for Microbial Fuel Cells. in *Microbial Electrochemical Technology* 143–194 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-444-64052-9.00007-8.
141. Sousa, T. *et al.* A sodium borohydride hydrogen generation reactor for stationary applications: Experimental and reactor simulation studies. *Chem. Eng. Sci.* **84**, 70–79 (2012).
142. Yan, S. C., Li, Z. S. & Zou, Z. G. Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* **25**, 10397–10401 (2009).
143. Zhu, J. *et al.* Cobalt-Doped g-C₃N₄ Nanosheets for One-Pot Synthesis of Imines under Mild Conditions. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 5127–5135 (2023).
144. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
145. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
146. Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. (Synergia, Rio de Janeiro, 2011).
147. Bu, Y. *et al.* Catalytic Hydrogen Evolution of NaBH₄ Hydrolysis by Cobalt Nanoparticles Supported on Bagasse-Derived Porous Carbon. *Nanomaterials* **11**, 3259 (2021).
148. Yusuf, J. Y. *et al.* Hydrothermal synthesis of flake-like cobalt oxide nanoparticles for electromagnetic waves absorption at X-band (8.2–12.4 GHz) frequency. *Mater. Sci. Eng. B* **287**, 116132 (2023).

149. Papailias, I. *et al.* Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **358**, 278–286 (2015).
150. Fraga, F. C. *et al.* Evaluation of reactive oxygen species and photocatalytic degradation of ethylene using β -Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ composites. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **432**, 114102 (2022).
151. Vijayarangan, R., Sakar, M. & Ilangovan, R. Stabilization of melon phase during the formation of g-C₃N₄ from melamine and its structure-property relationship towards photocatalytic degradation of dyes under sunlight. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33**, 9057–9065 (2022).
152. Wang, P., Sun, S., Zhang, X., Ge, X. & Lü, W. Efficient degradation of organic pollutants and hydrogen evolution by g-C₃N₄ using melamine as the precursor and urea as the modifier. *RSC Adv.* **6**, 33589–33598 (2016).
153. Wu, J., Hua, W., Yue, Y. & Gao, Z. A Highly Efficient Bifunctional Catalyst CoOx/tri-g-C₃N₄ for One-Pot Aerobic Oxidation–Knoevenagel Condensation Reaction. *Catalysts* **10**, 712 (2020).
154. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630 (2014).
155. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
156. Wang, Y., Hong, J., Zhang, W. & Xu, R. Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution: remarkably enhanced activity by dye sensitization. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 1703 (2013).
157. Gao, Y. *et al.* Extraordinary photodegradation performance of graphitic carbon nitride derived from tin foil-wrapped urea. *J. Nanoparticle Res.* **23**, 44 (2021).
158. Saravanakumar, K. *et al.* Construction of novel Pd/CeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites as efficient visible-light photocatalysts for hexavalent chromium detoxification. *J. Colloid Interface Sci.* **504**, 514–526 (2017).
159. Li, Y. *et al.* Introduction of crystalline hexagonal-C₃N₄ into g-C₃N₄ with enhanced charge separation efficiency. *Appl. Surf. Sci.* **559**, 149876 (2021).
160. Vattikuti, S. V. P., Reddy, P. A. K., Shim, J. & Byon, C. Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of SnO₂–ZnO Quantum Dots Anchored on g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Pollutant Degradation and H₂ Production. *ACS Omega* **3**, 7587–7602 (2018).
161. Alizadeh, T., Nayeri, S. & Hamidi, N. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/graphite nanocomposite as an extraordinarily sensitive sensor for sub-micromolar detection of oxalic acid in biological samples. *RSC Adv.* **9**, 13096–13103 (2019).
162. Zhang, S. *et al.* Bandgap Engineering and Mechanism Study of Nonmetal and Metal Ion Codoped Carbon Nitride: C+Fe as an Example. *Chem. – Eur. J.* **20**, 9805–9812 (2014).
163. Shamilov, R. R. *et al.* Photocatalytic Materials Based on g-C₃N₄ Obtained by the One-Pot Calcination Method. *C* **9**, 85 (2023).
164. Chen, X., Zhang, J., Fu, X., Antonietti, M. & Wang, X. Fe-g-C₃N₄-Catalyzed Oxidation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide and Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11658–11659 (2009).
165. Wang, Y. *et al.* Synthesis of Mo-doped graphitic carbon nitride catalysts and their photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O. *Catal. Commun.* **74**, 75–79 (2016).

166. Li, Y. *et al.* Co-Mo nanoparticles loaded on three-dimensional graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 29075–29082 (2019).
167. Mouler, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation. Physical Electronics Division, 1992).
168. Gengenbach, T. R., Major, G. H., Linford, M. R. & Easton, C. D. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **39**, 013204 (2021).
169. Yousefzadeh, S. Effect of thermal condensation temperature on electrochemical capacitive properties of g-C₃N₄ supported on reduced TiO₂ nanowires/nanotubes array. *J. Alloys Compd.* **785**, 1–6 (2019).
170. Praus, P. *et al.* Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide. *Mater. Chem. Phys.* **193**, 438–446 (2017).
171. Ibad, M. F., Kosslick, H., Tomm, J. W., Frank, M. & Schulz, A. Impact of the crystallinity of mesoporous polymeric graphitic carbon nitride on the photocatalytic performance under UV and visible light. *Microporous Mesoporous Mater.* **254**, 136–145 (2017).
172. Zou, J.-P. *et al.* Synthesis and efficient visible light photocatalytic H₂ evolution of a metal-free g-C₃N₄/graphene quantum dots hybrid photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **193**, 103–109 (2016).
173. Zhang, C. *et al.* Dual optimization approach to Mo single atom dispersed g-C₃N₄ photocatalyst: Morphology and defect evolution. *Appl. Catal. B Environ.* **303**, 120904 (2022).
174. Sun, S. *et al.* Stabilizing plasma-induced highly nitrogen-deficient g-C₃N₄ by heteroatom-refilling for excellent lithium-ion battery anodes. *Chem. Eng. J.* **427**, 131032 (2022).
175. Brundle, C. R., Crist, B. V. & Bagus, P. S. Accuracy limitations for composition analysis by XPS using relative peak intensities: LiF as an example. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **39**, 013202 (2021).
176. Bagus, P. S., Ilton, E. & Nelin, C. J. Extracting Chemical Information from XPS Spectra: A Perspective. *Catal. Lett.* **148**, 1785–1802 (2018).
177. Krishna, D. N. G. & Philip, J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **12**, 100332 (2022).
178. McIntyre, N. S., Johnston, D. D., Coatsworth, L. L., Davidson, R. D. & Brown, J. R. X-ray photoelectron spectroscopic studies of thin film oxides of cobalt and molybdenum. *Surf. Interface Anal.* **15**, 265–272 (1990).
179. Bai, J. *et al.* Molybdenum-Promoted Surface Reconstruction in Polymorphic Cobalt for Initiating Rapid Oxygen Evolution. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2103247 (2022).
180. Amri, A. *et al.* Surface Electronic Structure and Mechanical Characteristics of Copper–Cobalt Oxide Thin Film Coatings: Soft X-ray Synchrotron Radiation Spectroscopic Analyses and Modeling. *J. Phys. Chem. C* **117**, 16457–16467 (2013).
181. Biesinger, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730 (2011).

182. Gao, Z. *et al.* Enhanced hydrogen generation by reverse spillover effects over bicomponent catalysts. *Nat. Commun.* **13**, 118 (2022).
183. Sun, S. *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of g-C₃N₄ by hydrochloric acid treatment of melamine. *Nanotechnology* **30**, 315601 (2019).
184. Colak, T. O. *et al.* Efficient Hydrogen Generation with Co₃O₄@TiO₂-g-C₃N₄ Composite Catalyst via Catalytic NaBH₄ Hydrolysis. *Catal. Lett.* **152**, 2779–2788 (2022).
185. Liu, H., Yang, D.-H., Wang, X.-Y., Zhang, J. & Han, B.-H. N-doped graphitic carbon shell-encapsulated FeCo alloy derived from metal–polyphenol network and melamine sponge for oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions in alkaline media. *J. Colloid Interface Sci.* **581**, 362–373 (2021).
186. Bennici, S., Yu, H., Obeid, E. & Auroux, A. Highly active heteropolyanions supported Co catalysts for fast hydrogen generation in NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 7431–7442 (2011).
187. Zhang, W. *et al.* Biodiesel production by transesterification of waste cooking oil in the presence of graphitic carbon nitride supported molybdenum catalyst. *Fuel* **332**, 126309 (2023).
188. Iqbal, N., Afzal, A., Khan, I., Khan, M. S. & Qurashi, A. Molybdenum impregnated g-C₃N₄ nanotubes as potentially active photocatalyst for renewable energy applications. *Sci. Rep.* **11**, 16886 (2021).
189. Milazzo, G. & Caroli, S. *Tables of Standard Electrode Potentials: Project of the IUPAC Electrochemistry Comm.* (Wiley, Chichester, 1978).
190. HAYNES, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* (CRC Press, 2014).
191. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis. 2: Oxidizing and Reducing Agents / Ed. by Steven D. Burke.* (Wiley, Chichester Weinheim, 2005).
192. Freitas, A. P. *et al.* Guidelines for the Molybdenum Oxidation State and Geometry from X-ray Absorption Spectroscopy at the Mo L_{2,3}-Edges. *J. Phys. Chem. C* **125**, 17761–17773 (2021).
193. Wang, W. *et al.* Promoted Mo incorporated Co–Ru–B catalyst for fast hydrolysis of NaBH₄ in alkaline solutions. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 16202–16211 (2014).
194. Patel, N., Fernandes, R. & Miotello, A. Promoting effect of transition metal-doped Co–B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution. *J. Catal.* **271**, 315–324 (2010).
195. Zhao, Y. *et al.* Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution on Co–Mo–Pd–B amorphous catalyst with efficient catalytic properties. *J. Power Sources* **207**, 120–126 (2012).
196. Manna, J., Roy, B., Pareek, D. & Sharma, P. Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis using Co-B/AlPO₄ and Co-B/bentonite catalysts. *Catal. Struct. React.* **3**, 157–164 (2017).
197. Ke, D. *et al.* Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co–B nanoparticles. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 7308–7317 (2015).
198. Kim, K.-H. & Choi, Y.-H. Surface oxidation of cobalt carbonate and oxide nanowires by electrocatalytic oxygen evolution reaction in alkaline solution. *Mater. Res. Express* **9**, 034001 (2022).
199. Yang, Y., Zhuang, L., Rufford, T. E., Wang, S. & Zhu, Z. Efficient water oxidation with amorphous transition metal boride catalysts synthesized by chemical reduction of metal nitrate salts at room temperature. *RSC Adv.* **7**, 32923–32930 (2017).

200. Jin, J. *et al.* Hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/Ag₂MoO₄ nanocomposites for improved visible light photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* **726**, 221–229 (2017).
201. Wang, Y. *et al.* Co–Fe–B@g-C₃N₄/Cu sheet for promoting hydrolytic dehydrogenation from the hydrolysis of NaBH₄ solution. *Mater. Lett.* **351**, 135099 (2023).
202. Samardak, V. Yu. *et al.* Electronic Structure of NdFeCoB Oxide Magnetic Particles Studied by DFT Calculations and XPS. *Materials* **16**, 1154 (2023).
203. Muir, S. S. *et al.* New electroless plating method for preparation of highly active Co–B catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 414–425 (2014).
204. Tapan, N. A., Cacan, U. B. & Variali, D. Ceria Based Nano-composite Synthesis for Direct Alcohol Fuel Cells. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 4440–4464 (2014).
205. Körösi, L., Papp, S., Bertóti, I. & Dékány, I. Surface and Bulk Composition, Structure, and Photocatalytic Activity of Phosphate-Modified TiO₂. *Chem. Mater.* **19**, 4811–4819 (2007).
206. Zhang, Z. *et al.* Effects of the ultrasound-assisted H₃PO₄ impregnation of sawdust on the properties of activated carbons produced from it. *New Carbon Mater.* **33**, 409–416 (2018).
207. Yosefi, L., Haghghi, M., Allahyari, S., Shokrani, R. & Ashkriz, S. Abatement of toluene from polluted air over Mn/Clinoptilolite–CeO₂ nanopowder: Impregnation vs. ultrasound assisted synthesis with various Mn-loading. *Adv. Powder Technol.* **26**, 602–611 (2015).
208. Chang, H. *et al.* Comparison of preparation methods for ceria catalyst and the effect of surface and bulk sulfates on its activity toward NH₃-SCR. *J. Hazard. Mater.* **262**, 782–788 (2013).
209. Krishnan, P., Advani, S. & Prasad, A. Cobalt oxides as Co₂B catalyst precursors for the hydrolysis of sodium borohydride solutions to generate hydrogen for PEM fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **33**, 7095–7102 (2008).
210. Wang, L., Guo, X., Chen, Y., Ai, S. & Ding, H. Cobalt-doped g-C₃N₄ as a heterogeneous catalyst for photo-assisted activation of peroxymonosulfate for the degradation of organic contaminants. *Appl. Surf. Sci.* **467–468**, 954–962 (2019).
211. Li, Y.-T., Zhang, X.-L., Peng, Z.-K., Liu, P. & Zheng, X.-C. Hierarchical Porous g-C₃N₄ Coupled Ultrafine RuNi Alloys as Extremely Active Catalysts for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 8458–8468 (2020).
212. Oliaei Torshizi, H., Nakhaei Pour, A., Mohammadi, A. & Zamani, Y. Fischer–Tropsch synthesis using a cobalt catalyst supported on graphitic carbon nitride. *New J. Chem.* **44**, 6053–6062 (2020).
213. Paul, D. R., Sharma, R., Nehra, S. P. & Sharma, A. Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution. *RSC Adv.* **9**, 15381–15391 (2019).
214. Zhan, C. *et al.* Specific ion effects at graphitic interfaces. *Nat. Commun.* **10**, 4858 (2019).
215. Amini, A., Karimi, M., Rabbani, M. & Safarifard, V. Cobalt-doped g-C₃N₄/MOF heterojunction composite with tunable band structures for photocatalysis aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Polyhedron* **216**, 115728 (2022).
216. Tian, C., Zhao, H., Sun, H., Xiao, K. & Keung Wong, P. Enhanced adsorption and photocatalytic activities of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* **381**, 122760 (2020).

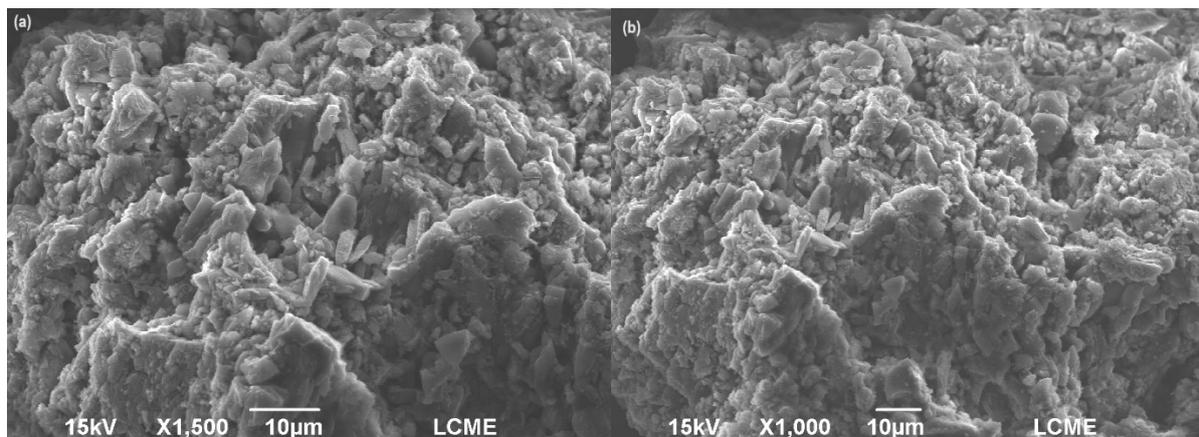
217. Khan, M. A. *et al.* Facile one-step economical methodology of metal free g-C₃N₄ synthesis with remarkable photocatalytic performance under visible light to degrade trans-resveratrol. *J. Hazard. Mater.* **367**, 293–303 (2019).
218. Liu, H. *et al.* Fabrication of surface alkalinized g-C₃N₄ and TiO₂ composite for the synergistic adsorption-photocatalytic degradation of methylene blue. *Appl. Surf. Sci.* **473**, 855–863 (2019).
219. Li, F. *et al.* Facial synthesis of dandelion-like g-C₃N₄/Ag with high performance of photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 30185–30195 (2019).
220. Linh, P. H. *et al.* A simple approach for controlling the morphology of g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic properties. *Diam. Relat. Mater.* **111**, 108214 (2021).
221. Wen, J., Xie, J., Chen, X. & Li, X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **391**, 72–123 (2017).
222. Zheng, H. B. *et al.* Melem: an efficient metal-free luminescent material. *J Mater Chem C* **5**, 10746–10753 (2017).
223. Liu, Q. & Zhang, J. Graphene Supported Co-g-C₃N₄ as a Novel Metal–Macrocyclic Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. *Langmuir* **29**, 3821–3828 (2013).
224. Makiabadi, M., Shamspur, T. & Mostafavi, A. Performance improvement of oxygen on the carbon substrate surface for dispersion of cobalt nanoparticles and its effect on hydrogen generation rate via NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 1706–1718 (2020).
225. Abutaleb, A. Synthesis of Copper/Sulfur Co-Doped TiO₂-Carbon Nanofibers as Catalysts for H₂ Production via NaBH₄ Hydrolysis. *Inorganics* **11**, 352 (2023).
226. Zhao, J., Ma, H. & Chen, J. Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co–B–Co–B as catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 4711–4716 (2007).
227. Ma, H., Ji, W., Zhao, J., Liang, J. & Chen, J. Preparation, characterization and catalytic NaBH₄ hydrolysis of Co–B hollow spheres. *J. Alloys Compd.* **474**, 584–589 (2009).
228. Wei, Y. *et al.* Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co–Mo–B catalyst supported on carbon cloth. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 9945–9951 (2017).
229. Chen, B. *et al.* Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 9296–9306 (2018).
230. Xu, F. *et al.* A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH₄ solution catalyzed by Co-based catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* S0360319923041435 (2023) doi:10.1016/j.ijhydene.2023.08.142.
231. Ekinci, A., Genli, N., Şahin, Ö. & Baytar, O. Facile “Green” synthesis of a novel Co–W–B catalyst from Rheum ribes shell extract and its effect on sodium borohydride hydrolysis: Kinetic mechanism. *Int. J. Hydrog. Energy* **51**, 796–808 (2024).
232. Tuan, D. D. *et al.* Prussian blue analogues as heterogeneous catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride: a comparative study. *Chem. Pap.* **75**, 779–788 (2021).
233. Ecer, Ü., Zengin, A. & Şahan, T. Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by cobalt (0)-Deposited cross-linked polymer brushes: Optimization with an experimental design approach. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 12814–12825 (2023).

234. Jensen, F. Activation energies and the arrhenius equation. *Qual. Reliab. Eng. Int.* **1**, 13–17 (1985).
235. Copper, C. L. & Koubek, E. An Experiment to Demonstrate How a Catalyst Affects the Rate of a Reaction. *J. Chem. Educ.* **76**, 1714 (1999).
236. Yang, F. *et al.* Synthesis and catalytic performance of nanoflower-like Ru@CoAl-LDH composite catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *J. Alloys Compd.* **945**, 169280 (2023).
237. Mirshafiee, F. & Rezaei, M. Co/Fe₃O₄@GO catalyst for one-step hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄: Optimization and kinetic study. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 32356–32370 (2023).
238. Al-Thabaiti, S. A., Khan, Z. & Malik, M. A. Bimetallic Ag-Ni nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 16452–16466 (2019).
239. Ganesan, K. *et al.* Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production using phosphorylated silica particles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **30**, 21199–21212 (2022).
240. Demirci, U. B. & Miele, P. Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. *Comptes Rendus Chim.* **17**, 707–716 (2014).
241. Jacob, B., Mohan, M., K C, D. & Thomas, H. Facile one pot synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide supported Co₃O₄ nanoparticles as bifunctional catalysts for the reduction of 4-nitrophenol and NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 9285–9305 (2023).
242. Liao, J. & Huang, H. Magnetic sensitive Hericium erinaceus residue chitin/Cu hydrogel nanocomposites for H₂ generation by catalyzing NaBH₄ hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **229**, 115426 (2020).
243. Guella, G., Zanchetta, C., Patton, B. & Miotello, A. New Insights on the Mechanism of Palladium-Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from ¹¹B NMR Measurements. *J. Phys. Chem. B* **110**, 17024–17033 (2006).
244. Zhang, H. *et al.* Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **540**, 148296 (2021).
245. Sermiagin, A. *et al.* Mechanistic implications of the solvent kinetic isotope effect in the hydrolysis of NaBH₄. *Int. J. Hydrog. Energy* **47**, 3972–3979 (2022).
246. Guella, G., Patton, B. & Miotello, A. Kinetic Features of the Platinum Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from ¹¹B NMR Measurements. *J. Phys. Chem. C* **111**, 18744–18750 (2007).
247. Luo, Y.-R. & Luo, Y.-R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. (CRC Press, Boca Raton, 2007).
248. Patel, N. & Miotello, A. Progress in Co–B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 1429–1464 (2015).
249. Sádaba, I., López Granados, M., Riisager, A. & Taarning, E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. *Green Chem.* **17**, 4133–4145 (2015).
250. Zhou, S. *et al.* Constructing Ru particles decorated Co₃B-CoP heterostructures as a highly active and reusable catalyst for H₂ generation by catalyzing NaBH₄ hydrolysis. *Appl. Catal. B Environ.* **328**, 122519 (2023).
251. Prasad, D. *et al.* Highly efficient hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄ using eminently competent recyclable Fe₂O₃ decorated oxidized MWCNTs robust catalyst. *Appl. Surf. Sci.* **489**, 538–551 (2019).

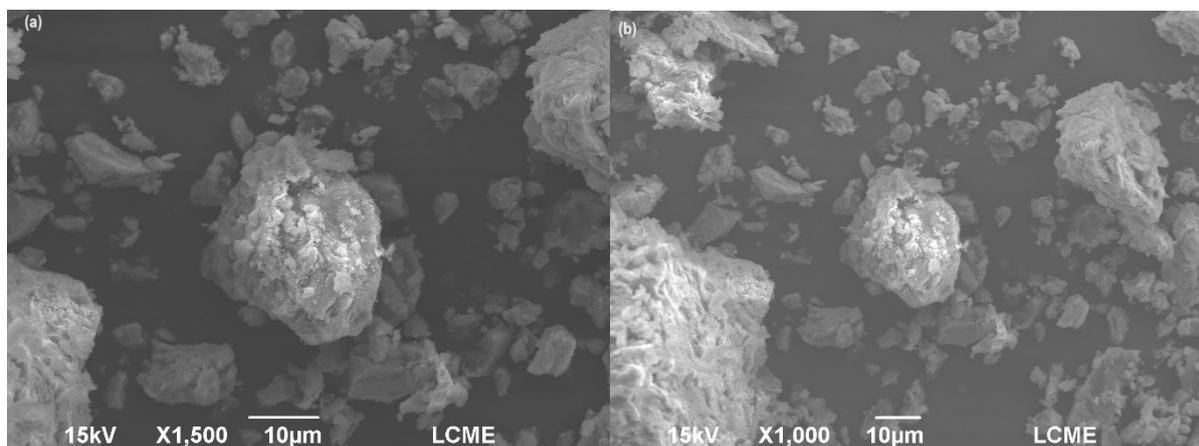
252. Peng, C. *et al.* Bacterial cellulose derived carbon as a support for catalytically active Co–B alloy for hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 666–675 (2021).
253. Zhang, H. *et al.* Non-noble Co anchored on nanoporous graphene oxide, as an efficient and long-life catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **563**, 112–119 (2019).
254. Altınsoy, M. & Ceyhan, A. A. Synthesis of cobalt-doped catalyst for NaBH₄ hydrolysis using eggshell biowaste. *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 28018–28033 (2023).
255. Krishnan, P., Advani, S. G. & Prasad, A. K. Thin-film CoB catalyst templates for the hydrolysis of NaBH₄ solution for hydrogen generation. *Appl. Catal. B Environ.* **86**, 137–144 (2009).
256. Bečelić-Tomin, M. *et al.* Synthesis of impregnated bentonite using ultrasound waves for application in the Fenton process. *Clay Miner.* **53**, 203–212 (2018).
257. Tomul, F. Effect of ultrasound on the structural and textural properties of copper-impregnated cerium-modified zirconium-pillared bentonite. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 1836–1848 (2011).
258. Netskina, O. V. *et al.* Cobalt-boron catalyst for NaBH₄ hydrolysis: The state of the active component forming from cobalt chloride in a reaction medium. *Mol. Catal.* **441**, 100–108 (2017).
259. Stepanov, N., Uvarov, V., Popov, I. & Sasson, Y. Study of by-product of NaBH₄ hydrolysis and its behavior at a room temperature. *Int. J. Hydrog. Energy* **33**, 7378–7384 (2008).
260. Zhao, S. *et al.* Advancing Performance and Unfolding Mechanism of Lithium and Sodium Storage in SnO₂ via Precision Synthesis of Monodisperse PEG-Ligated Nanoparticles. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2201015 (2022).
261. Savintsev, A. P., Gavasheli, Y. O., Kalazhokov, Z. K. & Kalazhokov, K. K. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the sodium chloride surface after laser exposure. *J. Phys. Conf. Ser.* **774**, 012118 (2016).
262. Chen, Q. *et al.* Preparation of Hollow Cobalt–Iron Phosphides Nanospheres by Controllable Atom Migration for Enhanced Water Oxidation and Splitting. *Small* **17**, 2007858 (2021).
263. Paladini, M. *et al.* Tailor-made preparation of Co–C, Co–B, and Co catalytic thin films using magnetron sputtering: insights into structure–composition and activation effects for catalyzed NaBH₄ hydrolysis. *RSC Adv.* **6**, 108611–108620 (2016).
264. Zhao, Q. *et al.* β-NaGdF₄ nanotubes: one-pot synthesis and luminescence properties. *Dalton Trans.* **44**, 3745–3752 (2015).
265. Majérus, O. *et al.* Glass alteration in atmospheric conditions: crossing perspectives from cultural heritage, glass industry, and nuclear waste management. *Npj Mater. Degrad.* **4**, 27 (2020).
266. Shin, S., Kim, Y., Jin, J.-H. & Jung, J. Heat-Induced Dry Hydrolysis of Sodium Borohydride/Oxalic Acid Dihydrate Composite for Hydrogen Production. *ACS Omega* **7**, 979–986 (2022).
267. Andrieux, J. *et al.* Spontaneous hydrolysis of sodium borohydride in harsh conditions. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 224–233 (2011).
268. Kanturk, A., Sari, M. & Piskin, S. Synthesis, crystal structure and dehydration kinetics of NaB(OH)₄·2H₂O. *Korean J. Chem. Eng.* **25**, 1331–1337 (2008).
269. Ertl, G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. vol. 3.

270. Ferreira, M. J. F., Gales, L., Fernandes, V. R., Rangel, C. M. & Pinto, A. M. F. R. Alkali free hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation under pressure. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 9869–9878 (2010).

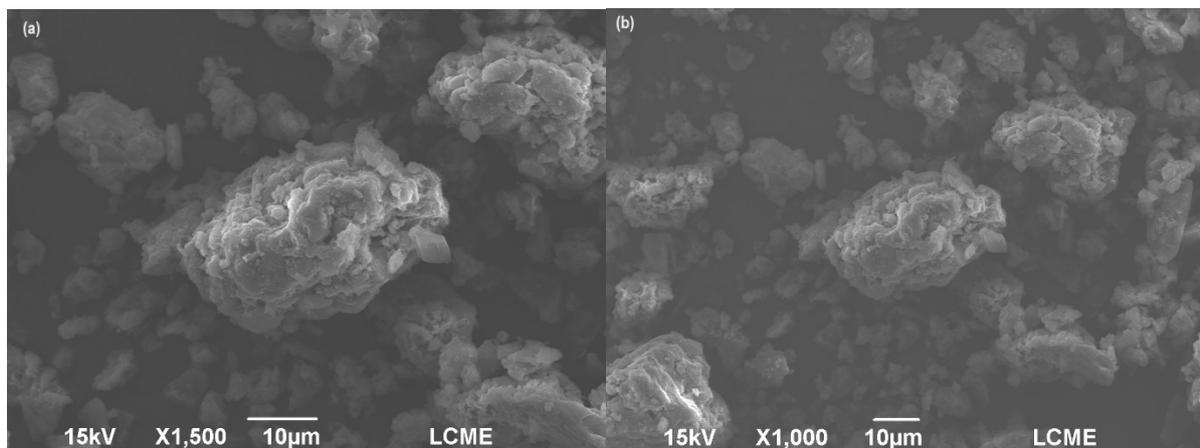
**APÊNDICE A – MICROGRAFIA DE SEM DO SUPORTE G-C₃N₄
(A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X.**



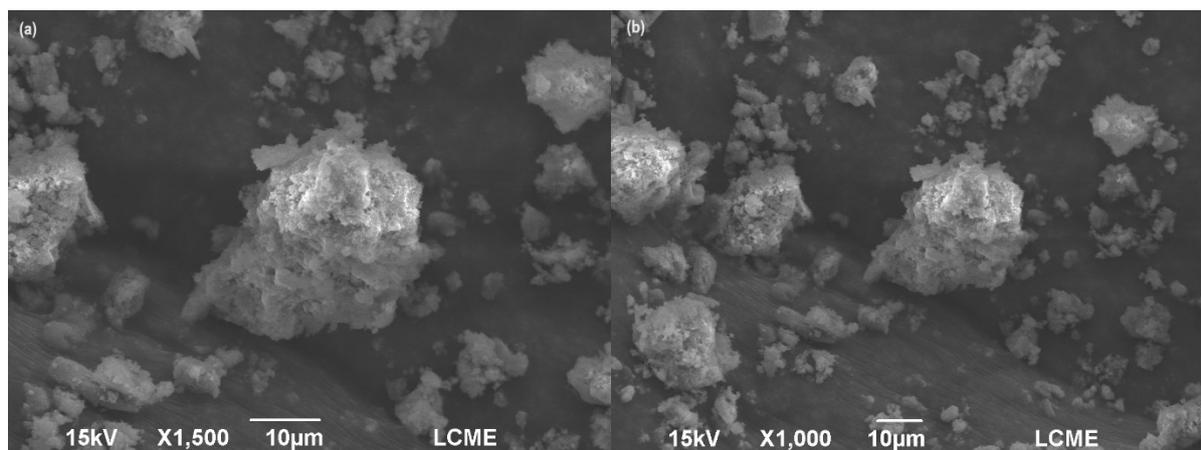
**APÊNDICE B – MICROGRAFIA DO CATALISADOR BIMETÁLICO
CoMo/G-C₃N₄ (A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X.**



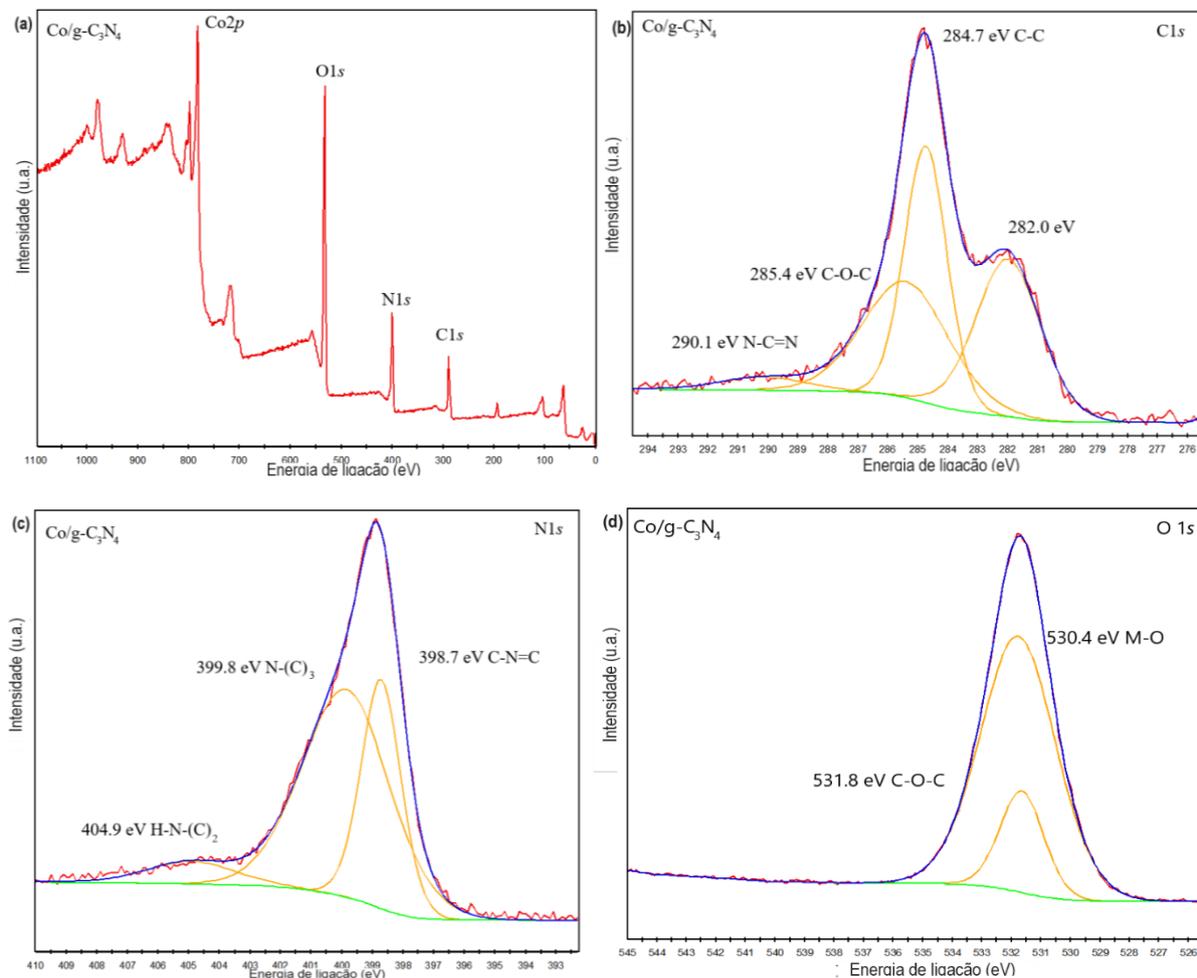
**APÊNDICE C – MICROGRAFIA DO CATALISADOR MONOMETÁLICO
Mo/G-C₃N₄ (A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X.**



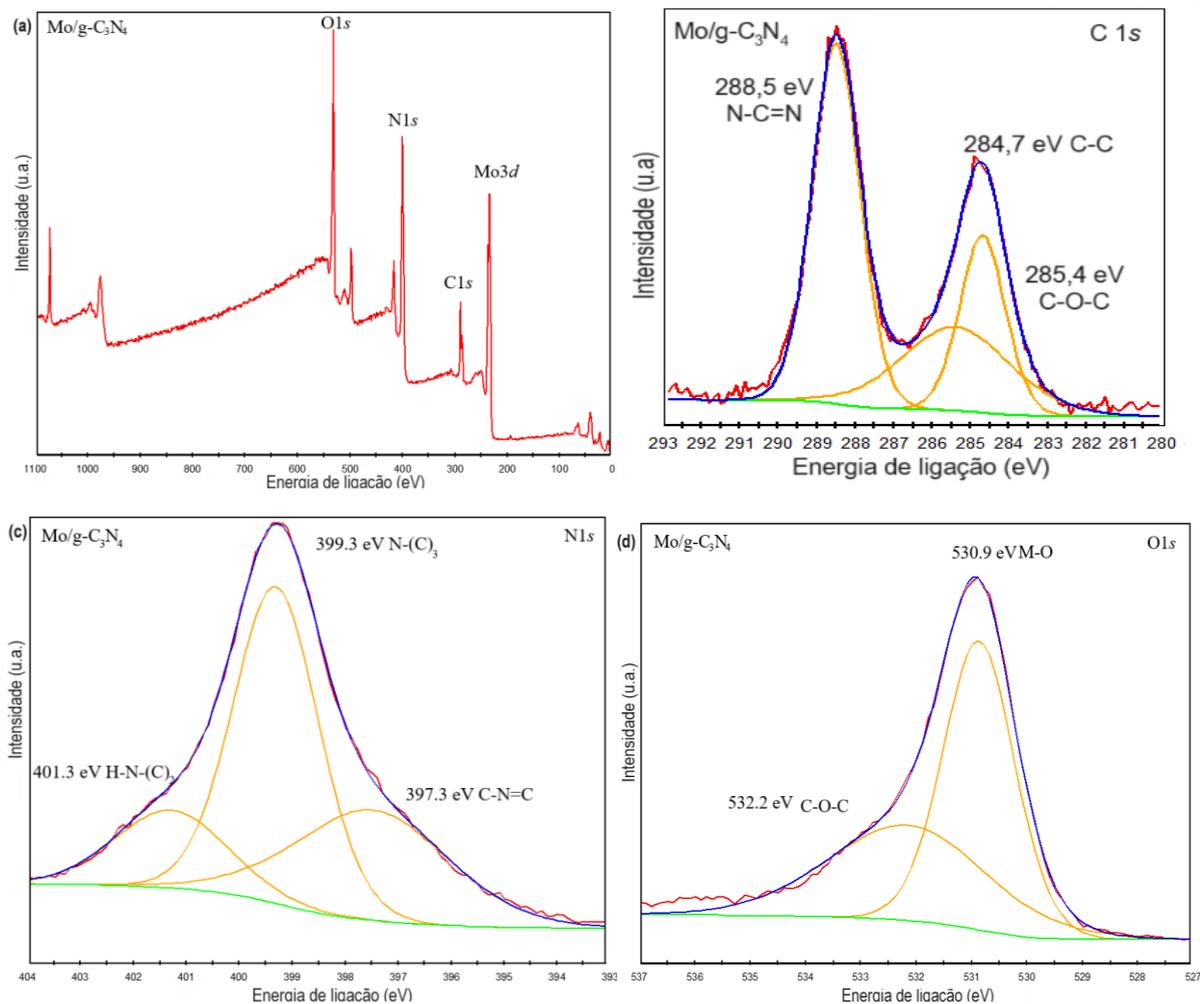
**APÊNDICE D – MICROGRAFIA DO CATALISADOR MONOMETÁLICO
Co/G-C₃N₄ (A) AMPLIAÇÃO DE 1500X; (B) AMPLIAÇÃO DE 1000X.**



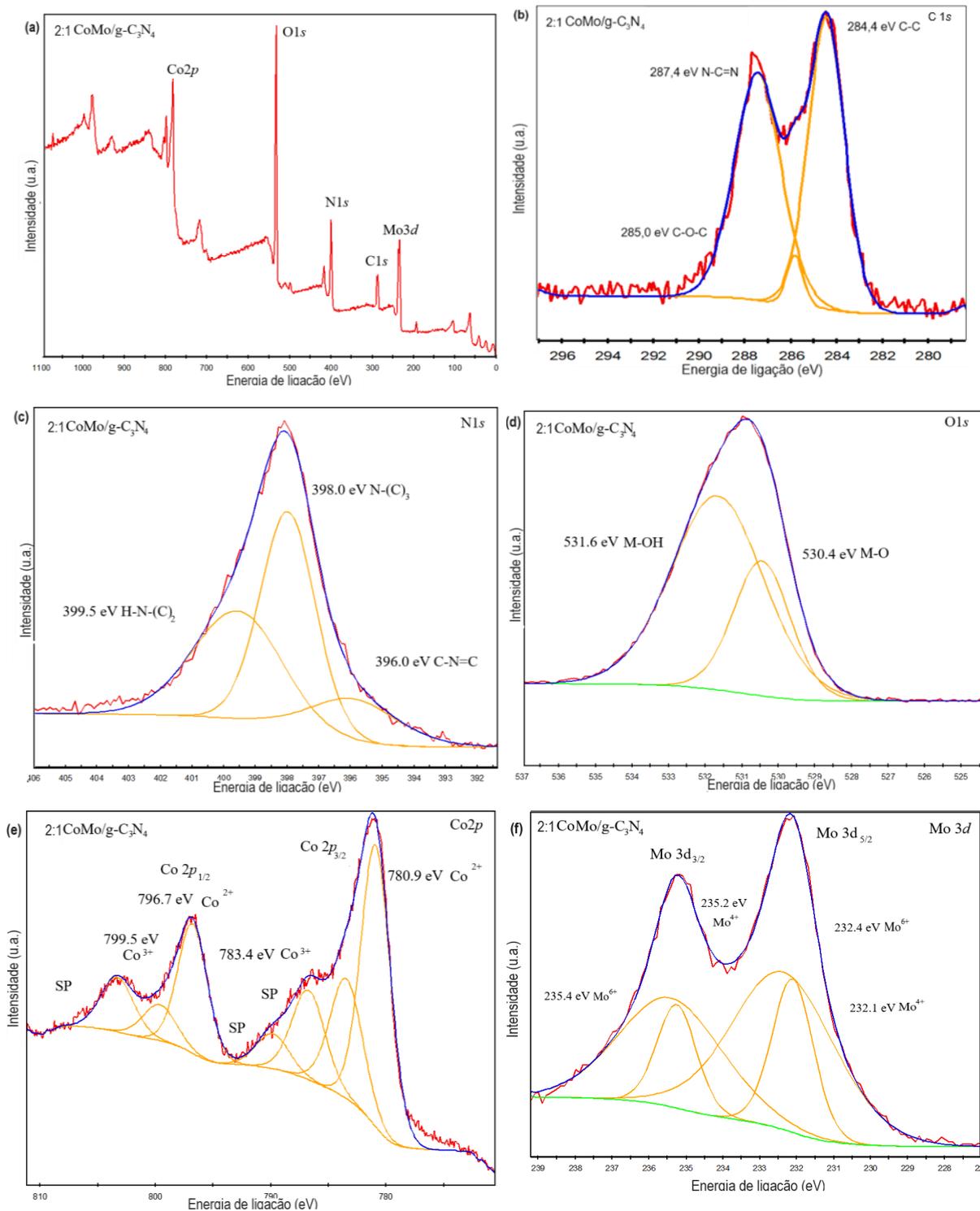
**APÊNDICE E - ESPECTROS D XPS DO CATALISADOR
MONOMETÁLICO DE Co/G-C₃N₄ (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s.**



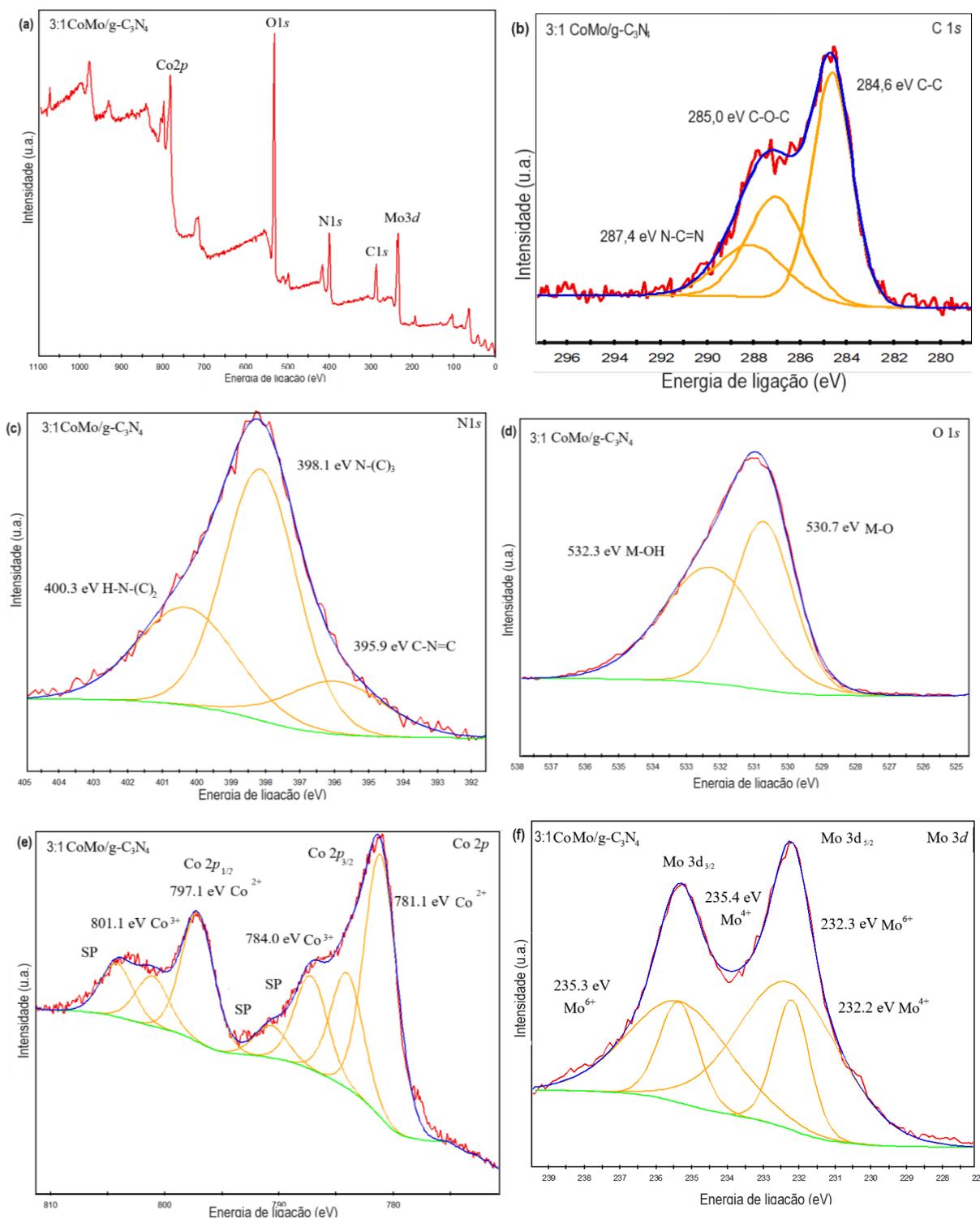
**APÊNDICE F - ESPECTROS DE XPS DO CATALISADOR
MONOMETÁLICO DE Mo/g-C₃N₄ (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s.**



APÊNDICE G - ESPECTROS DE XPS DO CATALISADOR BIMETÁLICO DE CoMo/G-C₃N₄ NA RAZÃO MÁSSICA DOS PRECURSORES DE 2:1 Co:Mo (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s; (E) Co 2p; (F) Mo 3d.



APÊNDICE H - ESPECTROS DE XPS DO CATALISADOR BIMETÁLICO DE CoMo/G-C₃N₄ NA RAZÃO MÁSSICA DOS PRECURSORES DE 3:1 Co:Mo (A) SURVEY; (B) C 1s; (C) N 1s; (D) O 1s; (E) Co 2p; (F) Mo 3d.



APÊNDICE I – MICROGRAFIA DO CATALISADOR MICROGRAFIA DO CATALISADOR BIMETÁLICO $\text{CoMo}/\text{G-C}_3\text{N}_4$ APÓS O USO COM AMPLIAÇÃO DE 500X EM PARTÍCULAS DIFERENTES; (A) PARTÍCULAS EM FORMA DE HASTES (B) AGLOMERADO COM HASTES.

