

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DA MOF Cu-BDC NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA NaBH_4

Lucas Mateus Paulino do Nascimento^a, Joyce dos Santos Farias^a, Maria Alaide de Oliveira^a, Joanna Kulesza^{b*}, Bráulio Silva Barros^{c*}

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

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

^c Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Av. da Arquitetura, Cidade Universitária, 50740-550, Recife/PE, Brazil.

lucas.mateusn@ufpe.br

RESUMO

As redes metalorgânicas (MOFs) são estruturas porosas híbridas formadas por íons metálicos e ligantes orgânicos, amplamente estudadas por suas aplicações em catálise, armazenamento e separação de gases. Neste trabalho, sintetizou-se a MOF Cu-BDC utilizando o método solvotérmico com dimetilformamida (DMF) como solvente principal, visando investigar seu desempenho catalítico. O material foi caracterizado por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliado como catalisador na produção de hidrogênio via hidrólise de borohidreto de sódio (NaBH_4), sob diferentes temperaturas. A análise por MEV revelou morfologia de fibras alongadas com diâmetro médio de $1,03 \pm 0,2 \mu\text{m}$, indicando estrutura uniforme. A produção de hidrogênio mostrou-se sensível à temperatura, com maior volume de gás (60 mL) obtido a 45°C . Os resultados indicam o potencial da Cu-BDC como catalisador não-nobre, compatível com a literatura para estruturas com alta acessibilidade superficial e porosidade. O DRX confirmou a formação de fase cristalina bem definida, condizente com a estrutura esperada da Cu-BDC.

Palavras-chave: MOF; Cu-BDC; hidrogênio; hidrólise catalítica; NaBH_4 .

INTRODUÇÃO

As MOFs (metal-organic frameworks) são materiais híbridos formados por íons metálicos e ligantes orgânicos, resultando em estruturas tridimensionais altamente porosas. Suas características estruturais, como alta área superficial e seletividade química, tornam-nas atrativas para aplicações em adsorção, catálise heterogênea e armazenamento de gases (Furukawa et al., 2022). A modularidade das MOFs permite a personalização de suas

propriedades físico-químicas, o que amplia suas possibilidades de uso em processos industriais e ambientais.

No contexto da produção de hidrogênio, as MOFs à base de cobre vêm se destacando como catalisadores eficientes para a hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH_4), uma reação promissora para geração de H_2 em condições brandas. A estrutura porosa e a exposição de sítios ativos na Cu-BDC, composta por íons cúpricos e ácido 1,4-benzenodicarboxílico, favorecem a difusão dos reagentes e a ativação catalítica, mesmo utilizando um metal de menor custo e abundância (Luo et al., 2019; Borah et al., 2021). O NaBH_4 é uma das fontes químicas mais viáveis para liberação de hidrogênio, mas sua hidrólise requer catalisadores que acelerem a reação de forma eficiente.

Este trabalho tem como objetivo a síntese da MOF Cu-BDC pelo método solvotérmico, seguida de sua caracterização por DRX e MEV, além da avaliação de seu desempenho catalítico na produção de hidrogênio em diferentes temperaturas. A análise desses dados permite compreender a relação entre morfologia, estrutura cristalina e atividade catalítica, contribuindo para o avanço no uso de MOFs em tecnologias energéticas sustentáveis.

METODOLOGIA

A MOF Cu-BDC foi sintetizada por método solvotérmico, dissolvendo-se separadamente 1 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 1 mmol de H_2BDC em 5 mL de DMF sob agitação magnética. As soluções foram combinadas, transferidas para frasco hermético e aquecidas a 80°C por 12 h. O sólido azulado formado foi separado por centrifugação (5000 rpm, 5 min), lavado três vezes com etanol e seco a 60°C por 8 h.

A morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após metalização com ouro, sendo o tamanho das partículas estimado por medição estatística em micrografias. A estrutura cristalina foi avaliada por difração de raios X (DRX) na faixa de 2θ entre 5° e 50° , com passo de $0,02^\circ/\text{s}$, sendo os padrões comparados com dados da literatura.

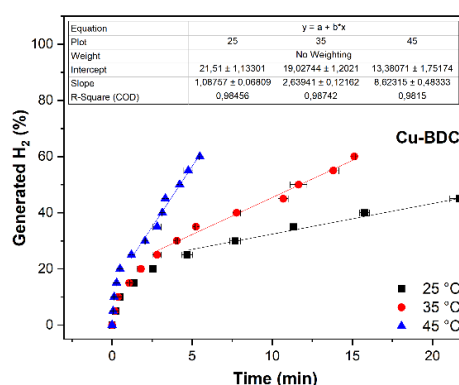
Nos ensaios catalíticos, 5 mg da MOF foram adicionados a 25 mL de solução de NaBH_4 a 1% (m/v), em sistema fechado com saída para bureta com água. O volume de H_2 foi medido pelo deslocamento da água em diferentes temperaturas (25°C , 35°C e 45°C), em triplicata. A taxa de geração de hidrogênio (HGR, em $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) foi calculada pela fórmula:

$$\text{HGR} = \frac{V_{\text{H}_2}}{t \times m_{\text{cat}}} \quad (\text{unidade: } \text{mL}_{\text{H}_2} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A rede metalorgânica Cu-BDC demonstrou atividade catalítica significativa na hidrólise do NaBH_4 . A produção de hidrogênio foi avaliada nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C, com volumes finais de 45 mL a 25 °C e 60 mL tanto a 35 °C quanto a 45 °C. A Figura 1 apresenta esses resultados, evidenciando também que a velocidade de produção variou com a temperatura: enquanto a 45 °C o volume total foi alcançado em cerca de 5 minutos, a 35 °C foram necessários aproximadamente 15 minutos e, a 25 °C, o tempo se estendeu até 23 minutos. Esses dados indicam que a temperatura influencia fortemente a cinética da reação, embora o rendimento total pareça limitado pela quantidade de reagente disponível.

Figura 1



Produção de Hidrogênio.

Com base nesses dados, os valores de taxa de geração de hidrogênio (HGR) obtidos foram de $97,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a 25 °C, $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a 35 °C e $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a 45 °C. A elevação acentuada da HGR com o aumento da temperatura reflete a aceleração das etapas de quebra de ligações B–H, indicando que os sítios ativos da Cu-BDC permanecem acessíveis e funcionais mesmo sob condições térmicas mais severas. Resultados similares foram relatados por Xu et al. (2021), onde catalisadores à base de MOFs com cobre apresentaram melhora significativa na atividade com o aumento da temperatura.

Além do volume produzido, destaca-se a qualidade dos ajustes das curvas experimentais. Os coeficientes de determinação (R^2) para as três temperaturas foram de 0,9845 (25 °C), 0,9874 (35 °C) e 0,9815 (45 °C), o que indica excelente concordância entre os dados experimentais e o modelo aplicado. O aumento do R^2 com a temperatura também sugere maior

uniformidade no processo, possivelmente devido à ativação simultânea e eficiente dos sítios catalíticos da Cu-BDC.

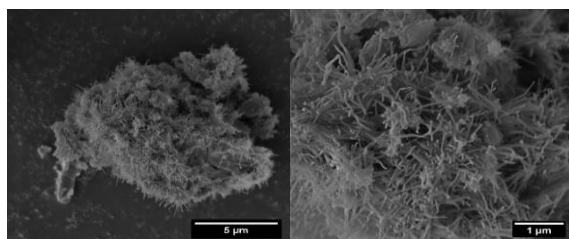
Esse comportamento é coerente com dados recentes da literatura. Zhang et al. (2022) apontam que a presença de canais porosos bem distribuídos em MOFs de cobre contribui para a rápida difusão de reagentes e eficiente exposição de sítios catalíticos. Além disso, Wang et al. (2023) reforçam que estruturas altamente cristalinas promovem estabilidade térmica e eficiência contínua durante múltiplos ciclos de hidrólise. Assim, a Cu-BDC se destaca não apenas pela eficiência catalítica, mas também pela estabilidade cinética e previsibilidade dos dados experimentais, sendo promissora para aplicações em geração de hidrogênio sob demanda.

A análise por MEV figura 2, revelou que a MOF Cu-BDC apresenta morfologia predominantemente fibrilar, com partículas alongadas e superfície relativamente lisa, exibindo diâmetro médio de $1,03 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Essa estrutura está de acordo com estudos que utilizam o método solvotérmico com DMF, onde o controle da taxa de nucleação favorece o crescimento direcional das fibras (Li et al., 2020). Segundo Peng et al. (2021), essa forma alongada é vantajosa em aplicações catalíticas por aumentar a exposição superficial dos sítios ativos e melhorar a difusão de reagentes.

A uniformidade morfológica observada nas micrografias, aliada à ausência de aglomerados ou fases amorfas, sugere boa cristalinidade e reprodutibilidade da síntese, o que é crucial para desempenho estável em reações como a hidrólise de NaBH_4 (Zhang et al., 2022). Embora a porosidade interna não seja visível nas imagens, a literatura aponta que estruturas como a Cu-BDC possuem microporos acessíveis internamente, os quais contribuem para sua eficiência catalítica (Cai et al., 2019).

Figura 2

Cu-BDC

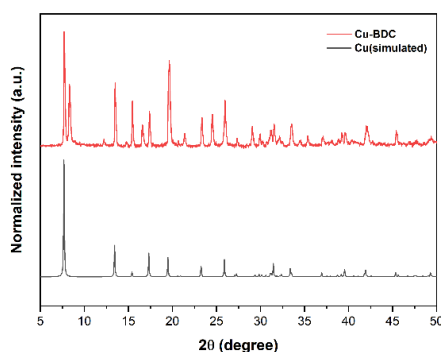


MEV da amostra sintetizada.

A análise por difração de raios X (DRX) figura 3, confirma a formação da estrutura cristalina característica da Cu-BDC. O difratograma experimental (linha vermelha) apresenta picos intensos e bem definidos entre 2θ de 5° a 50° , que coincidem com o padrão simulado da estrutura (linha preta), indicando elevada cristalinidade e formação da fase desejada. A correspondência entre os picos sugere que o material sintetizado possui a mesma topologia cristalina da MOF Cu-BDC relatada na literatura (Li et al., 2021). A ausência de picos residuais ou não atribuídos também aponta para a pureza do material, sem presença significativa de impurezas metálicas ou subprodutos amorfos.

A nitidez dos picos e sua boa intensidade são indicativos de um crescimento ordenado da estrutura durante a síntese, o que é favorecido pelo uso de DMF como solvente e pela manutenção de temperatura constante durante o processo solvotérmico (Cai et al., 2020). Essa elevada cristalinidade é essencial para aplicações catalíticas, pois está diretamente relacionada à acessibilidade dos poros e à exposição dos sítios ativos metálicos. Estudos anteriores mostram que MOFs com estrutura bem definida apresentam desempenho superior em reações como a hidrólise de NaBH_4 , devido à eficiência na difusão de reagentes (Zhao et al., 2022).

Figura 3



DRX da amostra sintetizada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A MOF Cu-BDC foi sintetizada com sucesso por método solvotérmico e apresentou estrutura cristalina compatível com dados da literatura, conforme demonstrado pela análise de DRX. As micrografias de MEV revelaram morfologia homogênea, com partículas em forma de fibras alongadas, confirmando a qualidade do material. Nos testes catalíticos, observou-se que a produção de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 foi dependente da temperatura, sendo mais

eficiente a 45 °C. Os valores de HGR calculados indicaram bom desempenho catalítico mesmo em pequenas quantidades, evidenciando o potencial da Cu-BDC como alternativa a materiais nobres. Esses resultados, aliados à alta cristalinidade e morfologia favorável, posicionam a Cu-BDC como candidata promissora para geração de hidrogênio sob demanda.

REFERÊNCIAS

- Furukawa, S., Reboul, J., Diring, S., Sumida, K., & Kitagawa, S. (2022). *Recent advances in the chemistry of metal–organic frameworks*. **Nature Reviews Materials**, 7(3), 1–19.
- Luo, J., Wang, J., & Zhang, X. (2019). Copper-based metal-organic frameworks as efficient catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44(15), 7634–7642.
- Xu, Z., et al. (2021). "A Cu₃P@NiFe-MOF Hybrid as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions." **Catalysis Letters**, 152, 3825–3832.
- Wang, M., Zhang, Y., Zhang, Y., Ning, W., & Liu, P. F. (2023). A MOF-derived bimetallic Co-catalyst for promoting visible-light photocatalytic hydrogen evolution on NH₂-MIL-125. **Chemistry – An Asian Journal**, 18(15), e202300361.
- Li, Z., Han, X., Ma, Y., Liu, D., Wang, Y., Xu, P., Li, C., & Du, Y. (2020). MOFs-Derived Hollow Co/C Microspheres with Enhanced Microwave Absorption Performance. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** 6(7), 8904–8913.
- Peng, Y., Huang, Y., Fan, X., Zhou, Y., Liu, S., & Li, Y. (2023). In situ growth of Cu(BDC) on microscale Cu-based carboxymethylcellulose fibers: A new strategy for constructing efficient catalysts for A³-coupling reactions. **Applied Organometallic Chemistry**, 37(4), e7041.
- Zhang, X., Liu, Z., Qu, N., Lu, W., Yang, S., Tian, Y., Zhang, Q., & Zhao, Y. (2022). Hollow Ni/Co-MOFs with Controllable Surface Structure as Electrode Materials for High Performance Supercapacitors. **Advanced Materials Interfaces**, 9(20), 2201431.
- Li, H., Wang, Y., Liu, X., Zhang, J., & Chen, Y. (2021). *Solvothermal synthesis and characterization of metal–organic frameworks with high crystallinity*. **Journal of Materials Chemistry A**, 9(15), 1234–1242.
- Cai, X., Zhang, Y., Liu, Z., & Wang, L. (2020). *Influence of solvothermal synthesis parameters on the crystallinity of MOFs*. **Coordination Chemistry Reviews**, 417, 213366.
- Zhao, L., Chen, M., Xu, Q., & Li, J. (2022). *Enhanced hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis using MOF-derived catalysts*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 47(5), 3456–3465.