

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de níquel e platina suportadas em niobato de potássio para aplicação na geração de hidrogênio a partir de borohidreto de sódio

Tulho Martins dos Reis
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

TULHO MARTINS DOS REIS

Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de níquel e platina suportadas em niobato de potássio para aplicação na geração de hidrogênio a partir de borohidreto de sódio

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata P. Lopes Moreira

Coorientador: Guilherme O. Siqueira

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Reis, Tulho Martins dos, 1996-
R375s
2024
Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de níquel e platina suportadas em niobato de potássio para aplicação na geração de hidrogênio a partir de borohidreto de sódio / Tulho Martins dos Reis. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (72 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Renata Lopes Moreira Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 61-72.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.410>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Catalisadores de níquel. 2. Catalisadores do grupo da platina. 3. Hidrólise. 4. Hidrogênio. 5. Análise espectral. 6. Microscopia eletrônica. I. . II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 660.2995

TULHO MARTINS DOS REIS

Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de níquel e platina suportadas em niobato de potássio para aplicação na geração de hidrogênio a partir de borohidreto de sódio

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 19 de agosto de 2024.

Assentimento:

Tulho Martins dos Reis
Autor

Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 17/06/2025 às 21:46:36 e pela orientadora em 24/06/2025 às 19:41:22. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **1V96.LSF1.PE7Y** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedido este trabalho a Vó Maria Martins (in memorian) que, hoje, vive em mim; à Laura (in memorian), cuja vida se encerrou repentinamente; às crianças que tenho a honra de ver crescer: ao meu sobrinho Caleb, ao meu primo Emanuel Levi, à Sosobri (Diana), à Manu (Manuela) e ao Bê (Bernardo). Espero que a educação pública e de qualidade os alcance!

AGRADECIMENTOS

Enfim, chegou o momento de encerrar mais um ciclo na trajetória acadêmica. Até aqui, foram muitos desafios e aprendizagens. Sem a Graça e o cuidado de Deus, nada disso seria possível. Sei que Ele tem cuidado de mim em todo o tempo. Em todos os momentos, a fé foi (e sempre será) fundamental. A Deus, toda Honra e Glória.

Agradeço a minha família, pelo apoio e todo acolhimento.

Agradeço e abraço às amigadas, a família que tenho construído ao longo da vida.

Agradeço às (aos) minhas (meus) ex-estudantes da UFV, pelo respeito, confiança e pelas aprendizagens. Obrigado pelos encontros no espaço sagrado da sala de aula.

Às família que me acolheram

Agradeço às prof^a Ana Paula e prof^a Deyse, pela parceira de sempre e por vibrar com as minhas conquistas. Ao prof^o Vinícius, pela parceira e escuta sensível. À prof^a Patrícia, por sempre acreditar no meu potencial e por todos os conselhos, acadêmicos e de vida. Você é luz. Ao prof^o André Fernando, pela ajuda, quando necessário.

Agradeço à minha orientadora, prof^a Renata e ao ao meu coorientador Prof^o Guilherme.

À Banca, pela gentileza em aceitar ao convite e pelas contribuições para a melhoria deste trabalho.

À UFV, representada por todas (os) as (os) profissionais que estão nos bastidores e fazem com que possamos ter uma formação de excelência. Obrigado.

À equipe de professoras (es) do CEUNES/UFES que me recebeu tão bem, quando fui participar da V SEQUINES. Em especial à prof^a Carlas, por toda atenção e gentileza.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Por fim, e o mais importante, agradecer a todas (os) trabalhadoras (es) deste Brasil, com todo os seus Brasis, porque os seus impostos me permitiram ter uma educação pública e de qualidade. Espero retribuir com maestria todo esse investimento.

...Às três horas da tarde sou a mulher mais exigente do mundo. Fico às vezes
reduzida ao essencial, quer dizer, só o meu coração bate...

Clarice Lispector
Tudo tem seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu
Eclesiastes 3:1

RESUMO

REIS, Tulho Martins dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2024. **Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de níquel e platina suportadas em niobato de potássio para aplicação na geração de hidrogênio a partir de borohidreto de sódio.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientador: Guilherme Oliveira Siqueira.

Neste trabalho, investigou-se o efeito catalítico de nanopartículas bimetálicas de níquel e platina (Ni/Pt (NPBs)) suportadas em niobato de potássio (KNbO_3) na hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH_4), visando à geração de H_2 . O KNbO_3 foi sintetizado pela via hidrotérmica a partir dos precursores Nb_2O_5 e KOH , enquanto Ni/Pt (NPBs) pelo método da redução química. Diferentes técnicas de caracterização foram empregadas. Na Difração de Raios-X (DRX), foi possível verificar o caráter cristalino do KNbO_3 , assim como o pico de difração referente ao plano (111) da Pt. Porém, nenhum pico referente ao Ni foi observado. Bandas características do KNbO_3 , em razão dos octaedros NbO_6 , foram observadas por Espectroscopia Raman e FTIR. Por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), observou-se que Ni/Pt (NPBs) apresentaram uma morfologia esférica e se dispersaram de forma homogênea na superfície das nanofolhas de KNbO_3 , com tamanho médio das NPBs de 4,66 nm. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o suporte (KNbO_3) com e sem NPBs foram do tipo V com histerese H3, com área superficial específica de 0,170 e 2,87 m^2/g , respectivamente. No estudo da performance catalítica, diferentes razões molares entre Ni/Pt foram avaliadas e a razão 1:3 (mol/mol) apresentou a melhor eficiência, sendo nomeada $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$. O efeito sinérgico entre as Ni/Pt (NPBs) e a dispersão na superfície do KNbO_3 são fatores que explicam essa elevada eficiência. O emprego de NaOH diminui a taxa de geração de hidrogênio (HGR). O aumento da temperatura aumentou a HGR, obtendo-se 2068,3 $\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$ a 315,05 K (condições reacionais: 1 mL de NaBH_4 (0,5 mol L^{-1}), 6,89 mmol% (Ni+Pt)/ NaBH_4). A energia de ativação aparente (E_a) calculada a partir da equação de Arrhenius foi de 29,9 kJ mol^{-1} . Nos ensaios de reuso, observou-se que $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ reteve 77% da sua atividade catalítica inicial após 4 ciclos catalíticos. Logo, um potencial catalisador, de fácil síntese e ecologicamente correta, foi desenvolvido para emprego na hidrólise do NaBH_4 a partir de Ni/Pt (NPBs) e KNbO_3 , contribuindo para o estudo da Catálise no contexto da geração de H_2 .

Palavras-chave: hidrogênio verde; mudanças climáticas; matrizes energéticas; nanomateriais.

ABSTRACT

REIS, Tulho Martins dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2024. **Synthesis and characterization of nickel and platinum bimetallic nanoparticles supported on potassium niobate for hydrogen generation from sodium borohydride.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-adviser: Guilherme Oliveira Siqueira.

In this work, the catalytic effect of bimetallic nickel and platinum nanoparticles (Ni/Pt (NPBs)) supported on potassium niobate (KNbO_3) in the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4) was investigated for H_2 generation. KNbO_3 was synthesized via the hydrothermal route from Nb_2O_5 and KOH precursors, while Ni/Pt (NPBs) were synthesized using the chemical reduction method. Various characterization techniques were employed. In X-Ray Diffraction (XRD), the crystalline nature of KNbO_3 was verified, as well as the diffraction peak corresponding to the (111) plane of Pt. However, no peak related to Ni was observed. Characteristic bands of KNbO_3 due to NbO_6 octahedra were observed by Raman and FTIR Spectroscopy. Through Transmission Electron Microscopy (TEM), it was observed that Ni/Pt (NPBs) exhibited a spherical morphology and were homogeneously dispersed on the surface of KNbO_3 nanosheets, with an average NPBs size of 4.66 nm. The N_2 adsorption-desorption isotherms for the support (KNbO_3) with and without NPBs were of type V with H3 hysteresis, with specific surface areas of 0.170 and 2.87 m^2/g , respectively. In the catalytic performance study, different molar ratios between Ni/Pt were evaluated, and the 1:3 (mol/mol) ratio showed the best efficiency, being named Ni1Pt3/ KNbO_3 . The synergistic effect between Ni/Pt (NPBs) and their dispersion on the surface of KNbO_3 explains this high efficiency. The use of NaOH decreased the hydrogen generation rate (HGR). The increase in temperature increased the HGR, reaching 2068.3 $\text{mol min}^{-1} \text{ gcat.}^{-1}$ at 315.05 K (reaction conditions: 1 mL of NaBH_4 (0.5 mol L⁻¹), 6.89 mmol% (Ni+Pt)/ NaBH_4). The apparent activation energy (E_a) calculated from the Arrhenius equation was 29.9 kJ mol⁻¹. In reuse tests, it was observed that Ni1Pt3/ KNbO_3 retained 77% of its initial catalytic activity after 4 catalytic cycles. Therefore, a potential catalyst, easily synthesized and environmentally friendly, was developed for the hydrolysis of NaBH_4 from Ni/Pt (NPBs) and KNbO_3 , contributing to the study of catalysis in the context of H_2 generation.

Keywords: green hydrogen; climate change; energy matrices; nanomaterials

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, REVISÃO DA LITERATURA E OBJETIVOS</i>	11
1.1 INTRODUÇÃO	12
1.2 REVISÃO DA LITERATURA	14
1.2.1 H ₂ : o combustível do futuro	14
1.2.2 NaBH ₄ : armazenador de hidrogênio no estado sólido	15
1.2.3 Nanopartículas: catalisadores eficientes na geração de H ₂	18
1.2.4 KNbO ₃ : suporte promissor	23
1.2.5 Cinética da evolução do H ₂ a partir da hidrólise do NaBH ₄	27
1.2.5.1. Concentração de NaBH ₄	28
1.2.5.2 Efeito do NaOH	29
1.2.5.3 Efeito da Temperatura	31
1.3 OBJETIVOS	31
1.3.1 Objetivo Geral	31
1.3.2 Objetivos Específicos	31
<i>CAPÍTULO 2 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE Ni₁Pt₃/KNbO₃</i>	32
2.1 INTRODUÇÃO	33
2.2 REAGENTES QUÍMICOS E MÉTODOS	36
2.2.1 Reagentes químicos	36
2.2.2 Síntese de KNbO ₃	36
2.2.3 Síntese das nanopartículas monometálicas (NPMs) e e bimetálicas (NPBs)	36
2.2.4 Evolução do hidrogênio a partir de NaBH ₄	37
2.2.4.1 Avaliação do efeito das NPs	38
2.2.4.2 Avaliação do efeito do NaOH	39
2.2.4.3 Avaliação do efeito de KNbO ₃	39
2.2.4.4 Avaliação do efeito de NaBH ₄	39
2.2.4.5 Avaliação do efeito da Temperatura	39
2.2.4.6 Ensaios de reúso	40
2.2.4 Caracterização	40
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
2.3.1 Caracterização do KNbO ₃ e Ni ₁ Pt ₃ NPs/KNbO ₃	41
2.3.1.2 Difração de Raios-X (DRX)	41
2.3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42

2.3.1.4 Espectroscopia Raman	43
2.3.1.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	44
2.3.1.4.6 Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	46
2.3.1.4.7 Potencial Zeta	47
2.3.2 Evolução catalítica de H ₂ a partir do NaBH ₄	48
2.3.2.1 Performance catalítica do KNbO ₃ e Ni ₁ Pt ₃ NPs/KNbO ₃	48
2.3.2.2 Efeito da concentração inicial de NaOH	50
2.3.2.3 Efeito da dosagem inicial de KNbO ₃	52
2.3.2.4 Efeito da concentração inicial de NaBH ₄	52
2.3.2.5 Efeito da Temperatura	53
2.3.2.6. Ensaio de reuso	55
2.3 CONCLUSÃO	56
CAPÍTULO 3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	57
3.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
3.2. PERSPECTIVAS FUTURAS	59
3.3. DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA	60
3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

***CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, REVISÃO DA
LITERATURA E OBJETIVOS***

1.1 INTRODUÇÃO

O modelo socioeconômico atual, no qual a sociedade contemporânea se baseia, é dependente dos combustíveis fósseis como fonte de energia. Durante a sua queima, grandes quantidades de CO₂ são liberadas para a atmosfera. Conseqüentemente, tem-se observado a intensificação do efeito estufa, ou seja, o aquecimento global^{1,2}. Nesse cenário, várias mudanças climáticas têm ocorrido devido ao aumento médio da temperatura do planeta³. Sendo assim, a busca por novas fontes de energias renováveis tem sido um dos objetivos da ciência e da sociedade ao longo deste século.

Dentre essas fontes, destaca-se o gás hidrogênio (H₂), porque, em seu processo de combustão, não há a emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera⁴. Em termos energéticos, apresenta a maior densidade de energia química (142 MJ kg⁻¹) em relação à de qualquer outro combustível⁵. Contudo, a implementação de uma economia baseada no H₂ como vetor energético traz desafios em relação à produção, armazenamento e distribuição segura e econômica¹, devido à sua alta inflamabilidade⁶ e baixa densidade⁷.

Os processos de armazenamento mais comuns do H₂ são a compressão e a liquefação. Todavia, eles são onerosos devido ao alto gasto energético e pela utilização de tanques com características específicas⁶. Como alternativa, tem-se o emprego de armazenadores de hidrogênio no estado sólido, como os hidretos de boro, que permitem a geração de H₂ *in situ*. Além disso, esses armazenadores são estáveis e seguros em relação ao manuseio^{6,8}. Dentre os armazenadores, o borohidreto de sódio (NaBH₄) é bastante empregado⁹.

O NaBH₄ apresenta estabilidade química e elevada densidade gravimétrica teórica de armazenamento de hidrogênio (10,8% m/m)^{1,6}. Nesse caso, a evolução do H₂ pode ocorrer a partir da sua hidrólise, sendo um processo exotérmico espontâneo, mas lento do ponto de vista cinético. Portanto, para que a eficiência do processo seja aumentada, requer-se o uso de catalisadores⁴. Como catalisadores, pode-se empregar nanopartículas (NPs) de Pt, Ni, Co, dentre outras⁴. No entanto, as NPs apresentam tendência natural em se aglomerarem no meio reacional, devido à elevada energia superficial, fazendo-se necessário o emprego de um suporte¹⁰. O

niobato de potássio (KNbO_3), que é um material de perovskita, pode ser um candidato de suporte em potencial, devido às suas propriedades intrínsecas, como estabilidade química, baixa toxicidade e emprego em catálise heterogênea¹¹.

Na evolução do H_2 a partir da hidrólise do NaBH_4 , um dos principais desafios é a melhora na cinética do processo, visando, assim, ao aumento na taxa de geração de hidrogênio (HGR). Por isso, neste trabalho, propõe-se a (i) síntese e a caracterização de NPs bimetálicas Ni/Pt suportadas em KNbO_3 para posterior (ii) emprego catalítico na geração de H_2 a partir da hidrólise da solução de NaBH_4 , avaliando os parâmetros reacionais que interferem na cinética do processo, como concentração de NaBH_4 e temperatura.

1.2 REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1 H₂: o combustível do futuro

Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) são a principal fonte de energia utilizada pela humanidade atualmente. A partir do século XVIII, com a 1ª Revolução Industrial na Inglaterra, o uso desses combustíveis tornou-se mais expressivo¹². Quando ocorre a sua combustão - reação química exotérmica espontânea com o O₂ (comburente) -, há liberação de dióxido de carbono (CO₂), além de outros subprodutos¹³.

O CO₂ é um dos gases do efeito estufa, fenômeno natural responsável pelo aquecimento do Planeta Terra. Todavia, o aumento da sua concentração leva à intensificação desse efeito, ou seja, ao aquecimento global¹⁴. Conseqüentemente, várias mudanças climáticas têm sido observadas, como o derretimento das geleiras e do aumento no nível dos oceanos¹³. Dentre as estratégias, pode-se empregar fontes alternativas de energia, que sejam isentas ou apresentem baixa emissão de carbono¹⁵. Dentre elas, destaca-se o gás hidrogênio (H₂).

O H₂ é considerado o combustível do futuro devido à sua elevada capacidade de energia por unidade de massa (141,65 MJ kg⁻¹), que é superior à de qualquer outro combustível conhecido. Além disso, a sua combustão libera apenas vapores de H₂O¹⁶⁻¹⁹. Todavia, emprega-lo como fonte de energia apresenta desafios técnicos no que tange ao seu armazenamento e transporte seguros. Isso se deve às suas propriedades físico-químicas, notadamente à baixa densidade ($\rho = 0,089 \text{ kg/m}^3$ a 0,1 MPa e 25 °C) e à alta inflamabilidade.

Por isso, para que se atinjam capacidades gravimétricas consideráveis, o armazenamento deve ocorrer sob alta pressão e/ou resfriamento. Essas técnicas se tornam antieconômicas, pois necessitam de um elevado gasto energético e recipientes com características especiais²⁰. Além do armazenamento físico, ou seja, em recipientes adaptados, o H₂ pode ser armazenado em materiais²¹. Nesse caso, pode-se empregar, por exemplo, os hidretos químicos²², grafeno²³ e redes metal-orgânicas (MOFs)²⁴. A interação entre o hidrogênio e o material poderá ocorrer através de dois mecanismos, a saber, fisissorção ou quimissorção^{2,5}. Na Tabela 1.1, é

apresentado um resumo das principais características de cada tipo de armazenamento.

Tabela 1.1. Descrição geral dos métodos de armazenamentos de hidrogênio.

Método de Armazenamento	Características	Ref.
Compreensão	Amplamente utilizado, baixa densidade de armazenamento de hidrogênio, pouco seguro.	25
Criogênico	Eficiente, alto custo de fabricação, aplicação limitada.	25
Armazenadores no estado sólido	Alta densidade de armazenamento de hidrogênio, baixas pressões de armazenamento, alta pureza, elevada vida útil.	7,25

Na fisissorção, as interações de Van der Waals ($\sim < 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) são as responsáveis pela interação entre as moléculas de H_2 e o material. Na quimissorção, ocorre a dissociação da molécula de H_2 , e ambos os átomos de H se ligam quimicamente aos átomos do material ($\sim > 50 \text{ kJ mol}^{-1}$), a exemplo dos hidretos metálicos. Além disso, há as interações intermediárias, cujas energias de interação se encontram no intervalo $\sim 10 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁵.

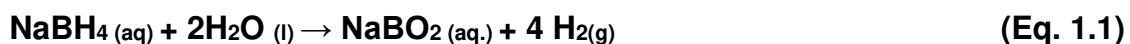
Os hidretos químicos são armazenadores de hidrogênio no estado sólido ²⁶. Dentre eles, destacam-se AlH_3 ²⁷, LiH ²⁸, $\text{NH}_3 \text{BH}_3$ ²⁹, LiBH_4 ³⁰, NaBH_4 ³¹, dentre outros. Para que um material seja um armazenador de hidrogênio eficiente no estado sólido, é necessário que apresente alta capacidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio, e que o processo de desidrogenação ocorra à baixa temperatura e com cinética rápida. Além disso, o processo de hidrogenação/desidrogenação deve ser reversível².

1.2.2 NaBH_4 : armazenador de hidrogênio no estado sólido

O NaBH₄ (borohidreto de sódio ou tetraidroborato de sódio) foi descoberto em 1940 por *Schlesinger* e colaboradores³². Nas condições ambientes, é um sólido cristalino branco, normalmente na forma de pó³³. Sob condições de vácuo, é estável até 400 °C, quando começa a ocorrer a evolução lenta e espontânea de H₂³⁴. Por ser um agente redutor, é bastante empregado na redução de compostos orgânicos que apresentam os grupos funcionais aldeídos e cetona, por exemplo.

Em função da alta capacidade teórica de armazenamento gravimétrico de hidrogênio atômico (10,8% m/m), o NaBH₄ é um promissor armazenador de hidrogênio atômico no estado sólido^{35,36}. A partir da sua solvólise ou termólise, ocorre a evolução hidrogênio, gerando H₂ com elevada pureza. Além disso, apresenta alta estabilidade termodinâmica em ampla faixa de temperatura, baixo custo (em relação a outros materiais de armazenamento) e é seguro manuseá-lo^{37 26}.

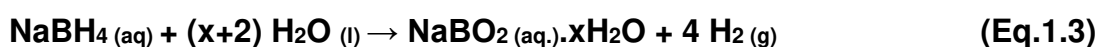
A solução de NaBH₄ é não inflamável, atóxica e ambientalmente segura. A hidrólise do NaBH₄ é um processo exotérmico ($\Delta H^\circ = -212 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25 °C) e espontâneo nas condições ambientes, com cinética lenta³⁸(**Eq.1.1**). Em relação à obtenção de H₂, considerando a estequiometria da reação, tem-se um rendimento de 7-8%³⁹. Nesse sentido, projetos de desenvolvimento de catalisadores são necessários, para que se aumente a taxa de geração de hidrogênio (HGR) e possibilite a implementação de uma economia baseada no hidrogênio⁴⁰.



Em se tratando do processo de evolução catalítico do hidrogênio, o parâmetro HGR é utilizado para avaliar as respostas cinéticas associadas às mudanças físicas nas condições reacionais. Define-se a HGR como a velocidade instantânea inicial de geração de hidrogênio normalizada em relação à massa de catalisador empregada (**Eq.1.2**)⁴¹.

$$\text{HGR} (\text{mL min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}) = \frac{dV(\text{mL})}{m(\text{g}) dt (\text{min})} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Na hidrólise do NaBH_4 , metade do H_2 gerado vem desse composto, enquanto a outra metade é obtida da H_2O ⁴². Como subproduto não poluente, forma-se o borato de sódio (NaBO_2), que pode ser regenerado em NaBH_4 ⁴³. O pH da solução aumenta durante a sua formação⁴⁴. Devido à ocorrência de reações concomitantes (**Eq. 1.3**), que levam à formação de borato de sódio hidratado ($\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), a capacidade gravimétrica efetiva pode ser reduzida para 7,34% (m/m), se $x = 2$, e 5,53%, para $x = 4$. Somente quando $x=0$, a capacidade gravimétrica será máxima (10,6% m/m) e o processo é descrito pela equação química apresentada na **Eq. 1.1**³⁷.



Como a cinética da hidrólise é lenta, faz-se, pois, necessário o uso de catalisadores. A catálise hidrolítica do NaBH_4 pode ocorrer via catálise homogênea ou heterogênea¹². Na catálise homogênea, emprega-se ácidos (minerais ou orgânicos) e complexos de metais. Por outro lado, na catálise heterogênea, pode-se empregar uma ampla variedade de materiais (i) à base de metais, como nanopartículas (NPs)⁴⁵ e estruturas metal-orgânica (MOFs)²⁵, ou (ii) isentas de metais, como nanomateriais à base de carbono¹².

Em ambos os tipos de catálise, ocorre um aumento na HGR devido à redução na energia de ativação (E_a) da reação. Todavia, na catálise homogênea, os catalisadores não podem ser recuperados e sofrem desativação⁴⁶. Se forem empregados ácidos, eles são consumidos durante o processo³⁶, além de serem corrosivos⁴⁷. Se forem usados complexos de metais, eles devem ser reduzidos *in situ* e também não podem ser recuperados. A catálise heterogênea, por outro lado, tem como vantagem a possibilidade de recuperação do catalisador, uma vez que ele se encontra em uma fase distinta daquela da mistura reacional¹².

Quando se emprega catalisadores heterogêneos à base de metal, obtém-se altos valores de HGR devido às baixas E_a ¹². Apesar disso, eles apresentam como desvantagem o alto custo¹². Logo, a utilização desses catalisadores em escala nanométrica (nanocatalisadores) os torna mais eficientes devido à alta relação área-superficial volume e à presença de numerosos sítios ativos⁶. Como a solubilidade do NaBO_2 (16g/100g de H_2O) é menor que a do NaBH_4 (55 g/100 g de H_2O), a

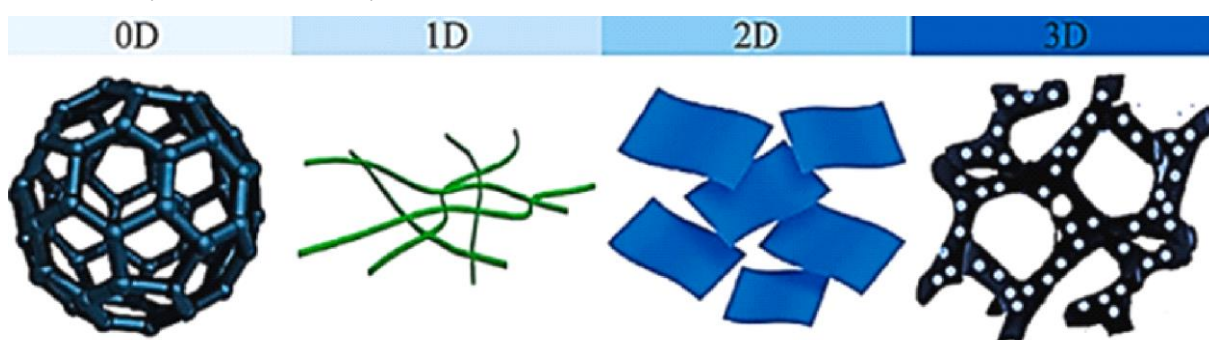
concentração de NaBH_4 deve ser inferior à 16g/100 g de água, para que não ocorra a precipitação do NaBO_2 ³⁴. Senão, pode ocorrer a obstrução dos sítios catalíticos ativos, além do aumento na viscosidade da solução, com a redução da atividade catalítica⁴⁸.

1.2.3 Nanopartículas: catalisadores eficientes para geração de H_2

A nanotecnologia se refere à manipulação da matéria na escala entre 1 e 100 nm. Os materiais que apresentam pelo menos uma dimensão nessa faixa são denominados nanomateriais e são aplicados em diversas áreas, como em ciências dos materiais, ambiental e catálise⁴⁹. Os nanomateriais podem ser classificados em dimensão zero (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D)⁵⁰, conforme apresentado esquematicamente na Fig. 1.1.

Na classificação 0D, todas as dimensões do material estão na faixa entre 1 e 100 nm. Se, por outro lado, há 1 ou 2 dimensões nessa faixa, classificam-se em 1D e 2D, respectivamente. Por fim, os materiais a granel com dimensão em nanoescala são classificados como 3D¹¹. Exemplos de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D são as nanoesferas⁵¹, nanotubos⁵², nanofolhas⁵³ e materiais mesoporosos⁵⁴, respectivamente.

Figura 1.1. Representação esquemática da classificação dos nanomateriais em relação à dimensão (0D, 1D, 2D e 3D).



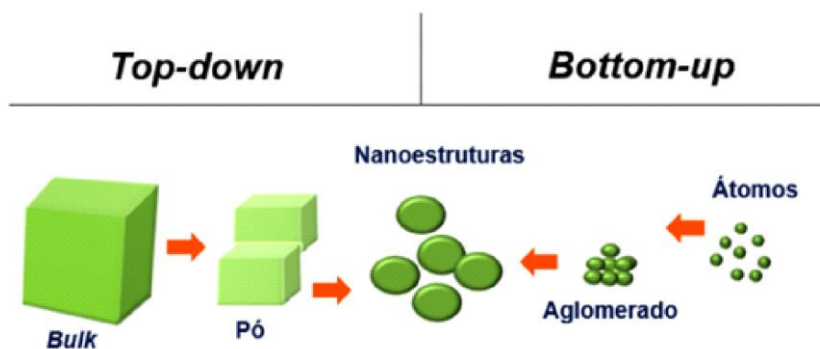
Adaptado de Byakodi *et al.* (2022)⁵⁰

As nanopartículas (NPs) apresentam aplicações em vários campos científicos e tecnológicos, como na remoção de corantes⁵⁵, sensores⁵⁶ e armazenamento de energia⁵⁷. Em relação à síntese, duas abordagens principais são empregadas, abordagens de cima para baixo (*top-down*) ou de baixo para cima/ ascendente (*bottom-*

up). Na Fig. 1.2, é apresentado um esquema ilustrativo referente às abordagens *top-down* e *bottom-up*.

Cada uma dessas abordagens é empregada em diferentes processos, a saber, físico, químico e biológicos¹¹. A escolha do processo é importante, porque leva à síntese de NPs com tamanhos, morfologias e propriedades de superfícies diferentes³³. Além disso, deve-se considerar o custo e o gasto energético associado ao considerar um processo de síntese em particular⁴⁹.

Figura 1.2. Esquema representativo das abordagens empregadas na síntese de nanopartículas.



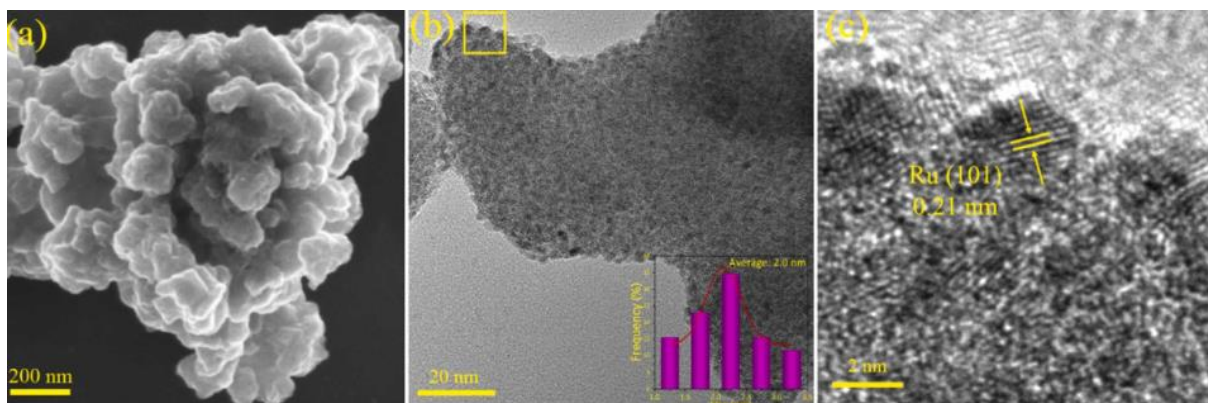
Adaptado de Dias (2015)⁵⁸

Nos processos físicos, emprega-se a abordagem de cima para baixo, ou seja, ocorre a quebra de estruturas maiores em NPs menores através de diferentes técnicas, por exemplo, sonicação⁵⁹. Como desvantagem, tem-se a dificuldade de controle sobre o tamanho e a estrutura morfológica das NPs⁴⁹. Na abordagem de baixo para cima, as NPs são obtidas a partir de átomos ou moléculas, como ocorre nos métodos químicos e biológicos.

As propriedades intensivas das NPs dependem do seu tamanho e diferem daquelas observadas para os sistemas macroscópicos com composição similares. O número de átomos na superfície das NPs aumenta à medida que o tamanho delas é reduzido. Logo, devido às propriedades de superfície pronunciadas e à presença de numerosos sítios ativos, as NPs apresentam excelente atividade⁶.

Como as NPs apresentam uma elevada energia superficial, elas tendem a aglomerarem espontaneamente entre si⁶⁰. Logo, elas podem se estabilizadas a partir da dispersão em um material de suporte^{60,61}. A interação entre o suporte e as NPs pode ocorrer por transferência de elétrons, diferenças nas estruturas de superfície de interface, adesão e interações de Van der Waals¹⁰. A forma como elas é suportada, o tamanho e a morfologia são propriedades físicas que afetam as suas atividades catalíticas intrínsecas⁶². Na Fig. 1.3, são apresentadas micrografias obtidas a partir da técnica de caracterização Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para Ru (NPs) suportadas em MoS₂.

Figura 1.3. Micrografias obtidas para Ru@MoS₂. (a) a superfície das NPs de Ru (b) NPs de Ru (tamanho médio 2,0 nm) uniformemente dispersas nas nanofolhas de MoS₂ e (c) espaçamento de rede de 0,21 nm devido ao plano (101) das NPs de Ru.



Adaptado de Liu *et al.* (2024)⁶³

NPs de metais preciosos (Pt e Ru) e não preciosos (Ni, Co e Fe) podem ser utilizadas como nanocatalisadores⁴⁸. Os metais nobres apresentam excelentes atividades catalíticas, mas são caros devido às suas escassezes⁶⁴. Por isso, pode-se empregar a composição bimetálica na qual dois metais diferentes são empregados para se obter nanopartículas bimetálicas (NPBs). Nesse caso, em razão da interação entre ambos os metais, pode-se originar propriedades distintas em relação àquelas observadas para os sistemas monometálicos individuais, como o aumento na atividade catalítica⁶⁵.

Para as NPBs em que os tamanhos das partículas são próximos entre si, o efeito sinérgico pode ser atribuído à interação eletrônica entre ambos os metais (efeito

ligante). Devido à diferença de eletronegatividade entre eles, os elétrons são transferidos do átomo de menor para o de maior eletronegatividade. Portanto, regiões de diferentes densidades eletrônicas são formadas na superfície das NPBs, ocasionando o aumento da sua capacidade adsortiva e, portanto, da atividade catalítica^{65,66}.

Em vários trabalhos reportados na literatura, NPs suportadas são empregadas como catalisadores em diferentes processos químicos. Abuzali *et al.* (2024)³³ sintetizaram Co-CaCO₃ (NPs) para emprego na metanólise do NaBH₄³³. O catalisador Ca_{0,8}Co_{0,2}CO₃ levou à menor E_a (34,56 kJ mol⁻¹) e à maior HGR de 6136 mL min⁻¹ g_{cat.}. Ona *et al.* (2024)¹⁰ desenvolveram nanocatalisadores à base de Ni (NPs) suportado em pontos quânticos de carbono (CCQD) obtidos a partir da cafeína, para emprego catalítico na geração de H₂ a partir da hidrólise do NaBH₄. Dentre os nanocatalisadores desenvolvidos pelos autores, o catalisador Ni@CCQD-HT (etanol) foi o mais eficiente. Para esse catalisador, obteve-se HGR de 16.819 mL min⁻¹ g_{cat.}⁻¹ e E_a de 39,48 kJ mol⁻¹.

Na Tabela 1.2, são apresentadas várias NPs que foram empregadas como nanocatalisadores na hidrólise do NaBH₄ para a geração de H₂. As condições reacionais específicas não foram consideradas, porque o objetivo é apresentar as possibilidades do emprego catalítico de NPs de diferentes metais. Pode-se observar que, dentre as NPs selecionadas, o intervalo de temperatura foi 22 – 40 °C e a menor E_a = 13,9 kJ mol⁻¹ foi obtida para Pd/Pt (NPs).

Tabela 1.2. Emprego de diferentes nanocatalisadores na evolução do H₂ a partir do NaBH₄.

Nanocatalisador	Suporte	Temp. (°C)	HRG (L g _{cat.} ⁻¹ min ⁻¹)	E _a (kJ mol ⁻¹)	Ref.
Co ₃ /Ni ₁	Carvão ativado	30	0,65	50,0	67
Co/Ni	Carvão ativado magnético	30	0,74	40,7	68
Pt _{0,1} Co _{0,9}	Nanoesferas de carbono	30	8,9	38,0	69

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, REVISÃO DA LITERATURA E OBJETIVOS

Ni₅₀Co₅₀	_____	25	1,6	45,0	31
CoPt	PEDOT:PSS/ MWCNT	25	6,9	47,3	70
Pt	Co ₃ O ₄	25	1,08	43,5	22
NiPt (1:3)	Hidrogel de alginato	25	_____	50,2	71
Pt/Ag	Propólis	25	_____	25,6	72
Ag₂₅ – Ni₇₅	_____	30	2,3	16,2	73
PdPt	_____	25	_____	13,9	73
CoFe₂O₄	Nanofitas de óxido de grafeno reduzidas	22	_____	31,4	74
Ru	Co ₃ B-CoP	25	8,8	47,6	75
Pd	Sílica mesoporosa	25	_____	35,0	76
Ru	CoB ₂ O ₄ @C	25	8,1	33,2	77
CoB	Polímero de polianilina	40	2,3	37,7	78
Co₃O₄	Óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio	30	2,09	39,1	79

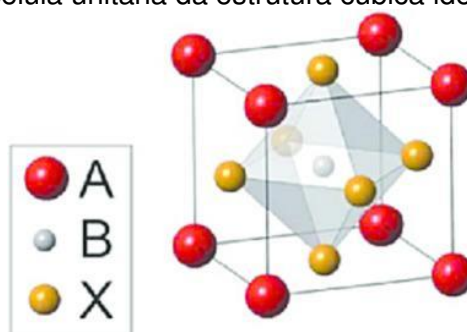
FeB-Ni₃B	_____	25	0,75	40,8	80
----------------------------	-------	----	------	------	----

1.2.4 KNbO₃: suporte promissor

A classe de materiais inorgânicos de perovskitas apresenta estrutura que se relaciona à do óxido de titânio e cálcio (CaTiO₃), que foi descoberto em 1972 por *Lev Perovski*. A fórmula empírica mais comum é ABX₃, em que A e B são cátions; A normalmente se refere a elementos de metais alcalinos, alcalinos-terrosos ou de terras-raras e B, metal de transição. Por outro lado, X se refere a um ânion, normalmente o óxido (O²⁻), que se liga a ambos os cátions. Nesse caso, os compostos de fórmula ABO₃ são denominados óxidos de perovskitas^{81–83}.

Na Figura 1.4, é apresentada a estrutura cúbica (ideal) para perovskita ABX₃ (grupo espacial *Pm3m*). Em geral, o raio iônico de A tende a ser maior que o de B ($r(A) > r(B)$). Os cátions A ocupam os cantos da célula unária e os ânions X, os centros da face. Por sua vez, os cátions B estão posicionados em locais octaédricos no centro do corpo da célula. Portanto, formam-se padrões BO₆, que se repetem e se interconectam por toda a estrutura tridimensional. Logo, a estrutura é representada como uma rede tridimensional de cantos regulares ligados por octaedros BO₆. A partir de distorções octaédricas da fase cúbica ideal, pode-se originar as estruturas cristalinas tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica.^{84–86}

Figura 1.4. Representação da célula unitária da estrutura cúbica ideal de *perovskita* ABX₃.

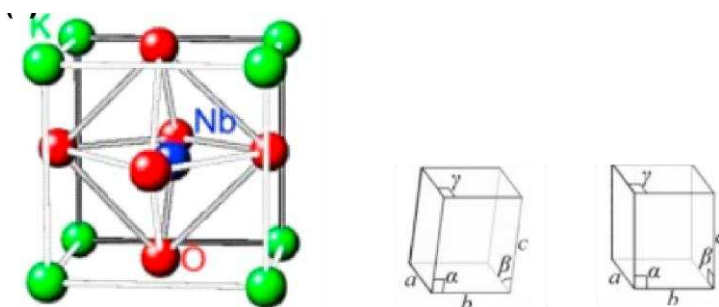


Adaptada de Kang *et al.* (2016)⁸⁶

O KNbO_3 pertence à classe dos niobatos alcalinos, que são óxidos de perovskitas, cujas unidades estruturais são octaedros NbO_6 . Esse composto apresenta propriedades físico-químicas intrínsecas, como estabilidade química, baixa toxicidade, condutividade iônica, rápida transferência de carga, propriedades semicondutoras e piezoelétricas^{11,81}. A estrutura cristalina pode ser cúbica, tetraédrica, ortorrômbica ou romboédrica. A fase obtida depende das condições de síntese⁸⁷.

Dentre os vários métodos de síntese, destaca-se o método hidrotérmico por ser ecologicamente correto, uma vez que emprega a água como solvente. Além disso, ao final do processo há uma maior homogeneidade na composição química, uma vez que reduz a ocorrência de reações químicas que levam à formação de outros subprodutos⁸⁸. Quando a síntese ocorre pela via hidrotérmica, obtém-se a fase ortorrômbica para temperaturas superiores a 200 °C, senão, obtém-se a fase monoclinica. Em temperaturas maiores, essas fases se transformam nas fases tetragonal e cúbica⁸⁶. Na Figura 1.5, são representadas as células unitárias referentes aos sistemas monoclinico e ortorrômbico.

Figura 1.5. Sistema cristalino parcial do KNbO_3 . Em (a), os átomos N de K, Nb e O são representados por esferas verdes, vermelhas e azul, respectivamente. Verifica-se que os átomos de K ocupam as bordas. No centro, há a unidade estrutural NbO_6 . (b) Estrutura monoclinica (β é ligeiramente maior ou menor que 90°). (c) Estrutura ortorrômbica ($\beta = 90^\circ$).



Adaptado de Kang *et al.* (2016)⁸⁶

Na literatura, vários trabalhos empregaram o KNbO_3 em diversas aplicações, devido ao fato de ser um sólido cristalino, estável quimicamente e não causar danos

à saúde humana ou ao meio ambiente^{89,90}. Priya *et al.* (2023).⁸¹ utilizaram KNbO₃ ortorrômbico para modificar um eletrodo de carbono (KNbO₃/SPCE) empregado na detecção de bisfenol A (BPA) em alimentos. O eletrodo desenvolvido apresentou excelente atividade eletrocatalítica em relação ao eletrodo puro (SPCE). Dentre os parâmetros analíticos, destacaram-se a alta faixa de detecção (0,01 – 84,3 µM) e o baixo limite de detecção (0,003 µM).

Sherlin V *et al* (2022)⁹¹ empregaram KNbO₃ fixado em nanofibras de carbono funcionalizada para detecção do agente viral hidroxicloroquina Khan *et al* (2024).⁹² utilizaram KNbO₃ dopado com N e pirovanadato de estrôncio (Sr₂V₂O₇) para degradação fotocatalítica do antibiótico metronidazol. Em pH=6,0, atingiu-se 96,2% de degradação em 140 min.

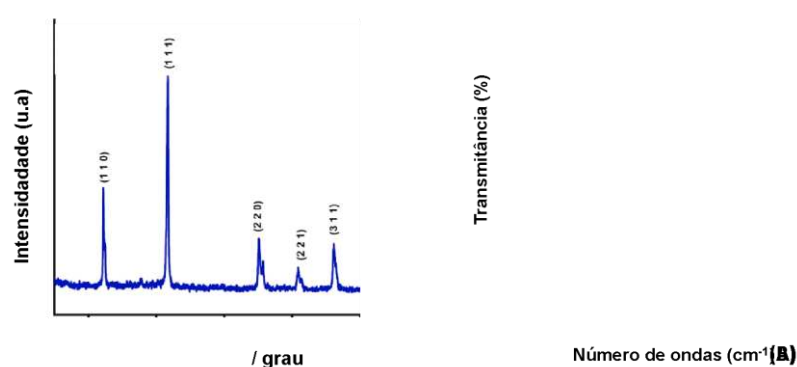
Li *et al.* (2024)⁹⁰ suportaram Ag₂O (NPs) em KNbO₃ e o material obtido (Ag₂O@ KNbO₃) foi utilizado na degradação do corante orgânico Laranja II. Obteve-se uma eficiência de remoção de 97,8% em 2 h. Liu *et al.* (2021)⁸⁹ utilizou o compósito Ag₂O-KNbO₃ para degradação do antibiótico asulfametoxazol. A taxa de velocidade aparente (0,0603 min⁻¹) da cinética de degradação foi 40 vezes maior do que aquela observada para o KNbO₃.

Yan *et al.* (2014)⁸⁵ depositaram Au (NPs) em microcubos de KNbO₃. As propriedades catalíticas do material Au/KNbO₃ foram avaliadas em relação à decomposição de (i) H₂O₂ no escuro e (ii) azul de metileno irradiado com luz visível ($\lambda > 420$ nm). Em ambos os processos, o aumento do tamanho das NPs de Au de 4,0 para 10,0 nm aumentou a velocidade das reações. As melhores atividades catalíticas foram observadas quando se empregou 6% (m/m) de Au.

No contexto da evolução de H₂, o KNbO₃ é bastante empregado na geração de hidrogênio fotocatalítica da água. Zhang *et al.* (2022)⁹³ sintetizaram nanofibras 0,99KNbO₃-0,01Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O₃ para emprego como fotocatalisador na evolução de hidrogênio. Ao empregar 20 mg do fotocatalisador, a HGR foi de 0,57 µmol h⁻¹ sob irradiação da luz visível. Li *et al.*(2021)⁹⁴ suportaram CoO em KNbO₃ para emprego como fotocatalisador na evolução de hidrogênio a partir da água. Sob radiação da luz solar, obteve-se uma produção de hidrogênio de 144,36 mol h⁻¹ g⁻¹.

Diferentes técnicas de caracterização podem ser empregadas para se conhecer a estrutura e a morfologia do KNbO_3 . Em relação à técnica de Difração de Raios-X (DRX), é possível avaliar a cristalinidade e o número de fases cristalinas presentes. Na Fig. 1.6A, os picos de difração característicos em $2\theta = 22^\circ, 32^\circ, 51^\circ, 56^\circ, 66^\circ$ e indexados aos planos cristalográficos (110), (111), (220), (221), (311), (222), (Figura 1.6), são característicos da fase ortorrômbica.

Figura 1.6. Caracterização do KNbO_3 ortorrômbico. Em (A), é apresentado o Difratoograma de Raios-X e em (B) o Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier.



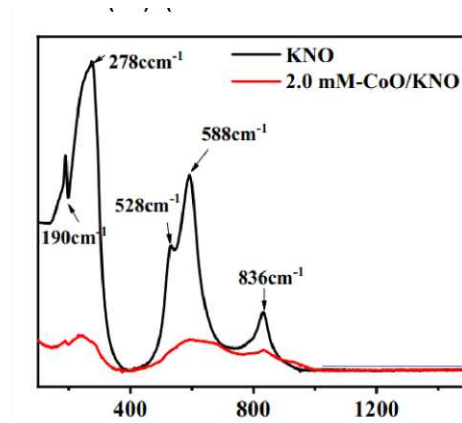
Adaptada de Priya *et al.* (2023)⁸¹

No espectro de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), apresentado na Fig. 1.6B, os picos de absorção na faixa $\sim 450 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ se devem aos octaedros NbO_6 . Devido às vibrações de estiramento $\text{O} - \text{Nb} - \text{O}$, surge um amplo pico em $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$, o que está de acordo com a estrutura de *perovskita* do KNbO_3 . A adsorção física de moléculas de água na superfície do KNbO_3 resulta em bandas de absorção fraca em $1412, 1641$ e 3380 cm^{-1} .

Na Fig. 1.7, são apresentados os espectros Raman de KNbO_3 e para o fotocalisador CoO/KNbO_3 . Para KNbO_3 , observam-se os picos característicos em $190, 278, 528, 588, 836 \text{ cm}^{-1}$. Para CoO/KNbO_3 , entre $100-1000 \text{ cm}^{-1}$ não houve deslocamento de banda, ou seja, não houve mudança na estrutura cristalina. Contudo, a diminuição na intensidade dos picos indica que CoO interagiu fortemente com o KNbO_3 . Todos os sinais Raman entre 100 e 1000 cm^{-1} se referem aos octaedros NbO_6 ⁹⁵. As bandas em 190 e 280 cm^{-1} se devem aos modos vibrações internos e modos

de flexão dos octaedros de NbO_6 , respectivamente. Os picos em 528 e 592 cm^{-1} se devem aos modos de estiramento do NbO_6 .

Figura 1.7. Espectro de espalhamento Raman para o KNbO_3 ortorrômbico e CoO/KNbO_3 .



Adaptado de Zhang *et al.*(2023)⁹⁵

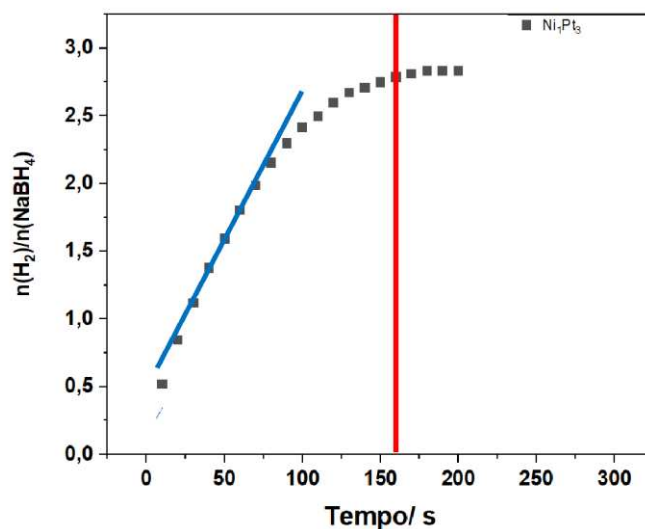
1.2.5 Cinética da evolução do H_2 a partir da hidrólise do NaBH_4

No estudo cinético da hidrólise do NaBH_4 , as curvas de geração de H_2 relaciona a formação de H_2 em relação ao tempo. A razão estequiométrica entre NaBH_4 e H_2 é expressa na **Eq. 1.4**, a partir da **Eq.1.1**. Assim, as curvas cinéticas podem ser expressas como $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{NaBH}_4)}$ em função do tempo (t). A partir do ajuste do segmento linear das curvas, obtém-se a HGR (**Eq.1.2**). A porção do gráfico que forma um patamar se refere à condição de equilíbrio químico dinâmico. Essas informações estão resumidas na Figura 1.8.

$$\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{NaBH}_4)} = 4 \quad (\text{Eq.1.4})$$

A auto hidrólise espontânea do NaBH_4 é cineticamente lenta nas condições ambientes e, por isso, a catálise torna-se muito importante para aumentar a performance cinética, avaliada a partir da HGR. Nesse contexto, outros parâmetros afetam a HGR, a saber: a concentração de NaBH_4 , a adição de NaOH , a dosagem do catalisador e do suporte, e a temperatura⁷⁶. O efeito desses parâmetros tem sido estudado para diferentes nanocatalisadores.

Figura 1.8. Curva de geração de H₂ a partir da hidrólise catalítica do NaBH₄ por Ni₁Pt₃.



Fonte: Autor

1.2.5.1. Concentração de NaBH₄

A H₂O e NaBH₄ são os reagentes envolvidos no processo. Dessa forma, a expressão da lei de velocidades é dada pela **Eq. 1.5**

$$v = k [H_2O]^a [NaBH_4]^b \quad (\text{Eq. 1.5})$$

Nessa equação, tem-se v (velocidade), k (constante de velocidade), a , b (ordens da reação em relação à H₂O e NaBH₄, respectivamente). Dois métodos experimentais são amplamente empregados para se obter as leis de velocidades: o método do isolamento e das velocidades iniciais. No método do isolamento, mantém-se a concentração de todos os reagentes constante, exceto à daquele de interesse. Determina-se, assim, a ordem de reação em relação a esse reagente.

Como se emprega um excesso de H₂O em relação ao NaBH₄, a sua concentração pode ser considerada constante à medida em que a reação prossegue no processo hidrolítico. Assim, $k [NaBH_4]^b = k'$, e a lei de velocidade pode ser expressa pela **Eq. 1.6**. A reação será de pseudo-ordem b em relação ao NaBH₄ (pseudo-primeira, pseudo-segunda ou de pseudo ordem zero).

$$v = k' [NaBH_4]^b \quad (\text{Eq. 1.6})$$

No método das velocidades iniciais, que geralmente é empregado concomitante ao das velocidades iniciais, mede-se a HGR inicial da hidrólise para diferentes concentrações iniciais de NaBH₄. Como $[H_2O] \gg [NaBH_4]$, a expressão da lei velocidade é expressa pela Eq. 1.6.

Em vários trabalhos reportados na literatura, os dados cinéticos da evolução do H₂ a partir da hidrólise catalítica do NaBH₄ foram ajustados a diferentes modelos cinéticos. Destaca-se os modelos de pseudo-ordem (zero, primeira e segunda)⁹⁶. Nas **Equações 1.7, e 1.8**, obtidas a partir da teoria cinética da velocidade das reações químicas, são apresentadas as formas analíticas para os modelos de ordem zero e primeira. Nessas expressões, $[NaBH_4]$ e $[NaBH_4]_o$ se referem às concentrações de NaBH₄ para um tempo qualquer na reação e no instante inicial, respectivamente.

$$[NaBH_4] = [NaBH_4]_o - kt \quad (\text{Eq. 1.7})$$

$$\ln [NaBH_4] = \ln [NaBH_4]_o - kt \quad (\text{Eq. 1.8})$$

Embora a HGR aumente com o aumento na concentração de NaBH₄, para elevadas concentrações de NaBH₄ ocorre uma diminuição em seu valor. Isso se deve à precipitação do subproduto NaBO₂ - que bloqueia os sítios ativos na superfície das NPs -, e ao aumento na viscosidade da solução – que reduz a transferência de massa^{67,70}.

1.2.5.2 Efeito do NaOH

Em geral, a adição de NaOH estabiliza a solução de NaBH₄ frente à ocorrência da auto-hidrólise espontânea e esse álcali pode ter efeito considerável cinética da hidrólise catalítica do NaBH₄. Para altas concentrações de NaOH, ocorre uma diminuição na performance cinética devido à redução na atividade da água e ao aumento na viscosidade do sistema, o que diminui a transferência de massa⁶⁸.

No entanto, mesmo para pequenas concentrações de NaOH, Saka *et al.* (2015)⁹⁷ observaram uma redução na atividade catalítica, à medida em que a concentração de NaOH aumentava na faixa 1-10% (m/m), ao empregar Cu/Co (NPs)

na geração de hidrogênio a partir do NaBH₄. Em outros trabalhos, a adição de NaOH teve efeito negativo na cinética do processo^{68,76,77}.

Assim, é importante destacar que o efeito do NaOH pode afetar tanto positivamente quanto negativamente a atividade cinética, dependendo das condições de cada sistema. Quando se emprega um catalisador, muda-se o mecanismo da reação e, portanto, a forma como o sistema responde às mudanças físico-químicas, como a adição de NaOH nesse caso.

1.2.5.3 Efeito da Temperatura

A cinética do processo de geração de H₂ a partir do NaBH₄ é dependente da temperatura. Se todos os demais parâmetros forem mantidos constantes, verifica-se que um aumento na HGR à medida que a temperatura aumenta. A dependência da taxa de reação em relação à temperatura foi estudada por Arrhenius no século XIX, e é expressa na **Eq. 1.9**.

$$\ln \ln HGR = \ln \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

1.9)

Nessa equação, A e E_a são os parâmetros de Arrhenius, denominados fator pré-exponencial e energia de ativação, respectivamente. A extensão da dependência da taxa reacional em relação à temperatura está intimamente relacionada ao valor energia de ativação: quanto maior o seu valor, mais sensível é a HGR em relação à temperatura.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Sintetizar nanopartículas bimetálicas Ni/Pt suportadas em KNbO₃ para emprego catalítico na evolução do H₂ a partir da hidrólise da solução aquosa do NaBH₄.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar KNbO₃ pela via hidrotérmica, empregando como precursores KOH e Nb₂O₅;

- Caracterizar o KNbO_3 sintetizado por diferentes técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Adsorção-dessorção de N_2 , Microscopia Eletrônica de Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MET/EDS) e Potencial Zeta;
- Sintetizar nanopartículas monometálicas (NPMs) de metais de transição (Au, Co, Ni, Pd e Pt) suportadas em KNbO_3 ;
- Estudar o efeito cinético dessas NPMs na evolução de H_2 a partir da hidrólise do NaBH_4 ;
- Sintetizar nanopartículas bimetálicas (NPBs) Ni/Pt suportadas em KNbO_3 e caracterizá-las através das técnicas DRX, FTIR, Raman, Adsorção-dessorção de N_2 , MET/EDS e Potencial Zeta;
- Realizar ensaios referentes à influência dos parâmetros dosagem de KNbO_3 , concentração de NaOH , composição Ni/Pt (NPBs), concentração de NaBH_4 e temperatura na cinética da evolução do H_2 catalisada Ni/Pt (NPBs) suportadas em KNbO_3 ;
- Avaliar a recuperação de Ni/Pt (NPBs) suportadas em KNbO_3 através dos ensaios de durabilidade e reúso.

CAPÍTULO 2 – SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
 $Ni_1Pt_3/KNbO_3$

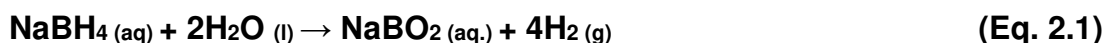
2.1 INTRODUÇÃO

O aumento na emissão de gás carbônico (CO₂) na atmosfera tem sido o principal responsável pelo aquecimento global devido à ação antrópica¹⁴. Da emissão global, 24,6% são provenientes da indústria do transporte, cuja principal fonte de energia são os combustíveis fósseis⁹⁸. Além disso, mudanças no cenário geopolítico mundial, exemplificado pela atual guerra entre a Rússia e a Ucrânia, têm impactos significativos nos preços desses combustíveis⁹⁹.

Diante dos desafios ambientais e econômicos decorrentes do uso de combustíveis fósseis, uma solução consiste no uso de recursos verdes, que não liberam CO₂ para a atmosfera¹⁵. Nesse sentido, a utilização do gás hidrogênio (H₂) como combustível tem-se destacado, pois o seu emprego resulta exclusivamente na produção de água^{16,17}. O H₂ apresenta uma elevada densidade energética (141,65 MJ kg⁻¹) em relação aos demais combustíveis, como a gasolina (44 MJ kg⁻¹), por exemplo^{18,19}. Entretanto, é um gás de baixa densidade ($\rho = 0,089 \text{ kg/m}^3$ a 0,1 MPa e 25 °C) nas condições ambientes. Por isso, as formas de armazenamento convencionais consistem na sua pressurização sob alta pressão (30-70MPa) ou liquefação à pressão atmosférica em baixas temperaturas (< -253 °C)²⁰.

No entanto, essas técnicas são antieconômicas para uso popular, pois necessitam de grandes espaços e elevado gasto energético para as suas implementações²⁰. Além disso, devido à alta inflamabilidade do H₂, existem limitações relacionadas à segurança no seu armazenamento e transporte¹⁰⁰. Logo, outras estratégias devem ser adotadas para se implementar uma economia baseada no hidrogênio, como a utilização de armazenadores de hidrogênio no estado sólido²⁰.

Dentre os armazenadores, destacam-se os hidretos químicos²⁶, como AlH₃²⁷, LiH²⁸, NH₃ BH₃²⁹, LiBH₄³⁰, NaBH₄³¹, dentre outros. O borohidreto de sódio (NaBH₄) é um armazenador em potencial, porque apresenta uma elevada capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio (10,8%, m/m)^{35,36}. Além disso, é estável ao ar, não tóxico, apresenta baixo custo, solúvel em água e permite uma produção de H₂ controlável²⁰²⁶. A evolução de H₂ pode ocorrer por hidrólise espontânea do NaBH₄ nas condições ambientes (**Eq. 2.1**), sendo que metade do gás produzido provém da água.



Nesse processo, o uso de catalisadores é necessário, porque a sua cinética é lenta. O borato de sódio (NaBO_2), que é menos solúvel do que o NaBH_4 ⁴⁴, é o subproduto da reação. Devido à sua precipitação no meio reacional, pode ocorrer a inativação dos catalisadores heterogêneos empregados. No entanto, o NaBO_2 pode ser regenerado, o que é uma vantagem associada à utilização do NaBH_4 na evolução do hidrogênio^{26,43}.

Nanopartículas (NPs) de metais nobres e/ou de transição podem ser utilizadas como catalisadores heterogêneos nesse processo, e seu emprego tem como vantagens a elevada atividade catalítica e a possibilidade de serem recuperadas e reutilizadas^{100,43}. Na literatura, é reportado o emprego de diferentes NPs de metais nobres, como Pt ^{72,101}, Pd ⁷⁶, e Ru ¹⁰² e não nobres, como Ni ^{103,104} e Co ^{105,106}, na evolução do hidrogênio a partir do NaBH_4 .

Em função da elevada área superficial específica e a presença de numerosos sítios ativos, as NPs têm uma elevada atividade catalítica. No entanto, como apresentam uma elevada energia superficial, elas tendem a se aglomerarem espontaneamente. Para estabilizá-las, pode-se suportá-las em um material suporte¹⁰⁰. Como suporte, pode-se empregar o niobato de potássio (KNbO_3), que é um material inorgânico que pertence à classe das perovskita. As unidades estruturais são octaedros de NbO_6 .

O KNbO_3 pode ser sintetizado pela via hidrotérmica. Esse processo é vantajoso porque é econômico e ambientalmente amigável, à medida em que emprega a água como solvente não tóxico¹⁰⁷. Ademais, permite que haja uma maior homogeneidade na composição química ao fim do processo, ou seja, diminui a quantidade de subprodutos que podem ser concomitantemente formados⁸⁸. Em termos de aplicação, destaca-se a catálise heterogênea¹⁴ e apresenta excelentes propriedades físico-químicas, como estabilidade química, baixa toxicidade, alta condutividade elétrica e iônica, propriedades semicondutoras e piezoelétricas^{14,108}.

Na literatura, vários trabalhos destacaram o emprego do KNbO_3 como suporte para diversas NPs e emprego catalítico em vários processos^{88,109}. Yan *et al.* (2014)⁸⁵ depositaram nanopartículas de Au em microcubos de KNbO_3 . As propriedades catalíticas do material Au/ KNbO_3 foram avaliadas em relação à decomposição de (i) H_2O_2 no escuro e (ii) azul de metileno irradiado com luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Em ambos os processos, o aumento do tamanho das NPs de Au (4,0 para 10,0 nm) aumentou a velocidade das reações. As melhores atividades catalíticas foram observadas quando se empregou 6% (m/m) de Au.

O uso de compostos à base nióbio, como o KNbO_3 , na catálise de evolução de H_2 a partir da hidrólise do NaBH_4 é escasso. Nessa perspectiva, o objetivo deste trabalho se baseia na (i) síntese de KNbO_3 por processo *eco-friendly* e (ii) emprego como suporte para Ni/Pt (NPBs) e (iii) aplicação desses nanomateriais como catalisadores na geração de H_2 a partir da solução de NaBH_4 .

2.2 REAGENTES QUÍMICOS E MÉTODOS

2.2.1 Reagentes químicos

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Os reagentes $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 37,5\%$ Pt, CAS 18497-13-7), $\text{PdCl}_2(\text{II})$ ($\geq 99,99\%$, CAS 7647-10-1), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,99\%$, CAS 10026-22-9), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98,0%, CAS 10101-98), AuCl_3 ($\geq 99,9\%$, CAS 16961-25-4), NaBH_4 ($\geq 98,0\%$ CAS 16940-99-2), KOH ($\geq 99,99\%$, CAS 1310-58-3), NaOH ($\geq 97,00\%$, CAS 1310-73-2) foram adquiridos da Sigma Aldrich. O Nb_2O_5 foi doado pela CMBB Brasil. Todos os reagentes foram empregados sem nenhuma purificação adicional.

2.2.2 Síntese de KNbO_3

A síntese do KNbO_3 ocorreu pela via hidrotérmica, conforme metodologia adaptada de Lu *et al.* (1988)⁸², tendo-se como precursores KOH e Nb_2O_5 . Empregou-se um reator constituído por um tubo de teflon (100 mL) e um cilindro de aço para vedação. No tubo de teflon, adicionou-se Nb_2O_5 (0,100 g), KOH (1,270 g) e 60 mL de água do tipo II. O reator foi levado para estufa (250 °C, 24 h). Após o arrefecimento do sistema, o conteúdo foi lavado com água destilada e centrifugado (4000 rpm, 10 min); o processo foi repetido por três vezes. O sólido obtido foi levado para secagem em estufa (100 °C, 12 h) e, em seguida, foi resfriado em dessecador à temperatura ambiente (~25 °C) para posterior emprego como suporte para diferentes NPs.

2.2.3 Síntese das nanopartículas monometálicas (NPMs) e e bimetalicas (NPBs)

A síntese das NPMs (Pt, Pd, Ni, Co e Au) ocorreu pelo método da redução química, conforme metodologia adaptada da literatura^{110,111}, empregando-se o NaBH_4 como agente redutor. Para cada NPMs, empregou-se o sal precursor do metal de interesse. Em um experimento típico, fez-se a dispersão de KNbO_3 (25,00 mg) em água destilada em um béquer (50 mL), seguido da adição de uma solução contendo o sal, equivalente a 0,0344 mol do metal de interesse. O sistema foi levado para agitação em mesa agitadora por 15 min. Após esse tempo, adicionou-se, lentamente, 1,00 mL de NaBH_4 (1,00 mol L⁻¹) para reduzir os cátions dos metais precursores à forma de valência zero. Decorrido mais 15 min sob agitação, todo o conteúdo foi

lavado com água destilada e centrifugado (4000 rpm, 5 min); o processo foi repetido por três vezes.

A síntese das NPBs foi similar à das NPMs, com pequenas adaptações. Nesse caso, a massa total de sais precursores solubilizada correspondeu à soma das massas de cada um dos sais de interesse. Diferentes proporções Ni:Pt (mol/mol) suportadas em KNbO_3 (25,00 mg em um experimento típico) foram empregadas para a síntese de diferentes compósitos, a saber: 1:1; 1:3, 3:1, de modo que a quantidade de matéria total de metal (Ni+Pt) fosse 0,0344 mol. Os materiais foram representados por $\text{Ni}_1\text{Pt}_1/\text{KNbO}_3$ para razão 1:1, $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ para razão 1:3 e $\text{Ni}_3\text{Pt}_1/\text{KNbO}_3$ para razão 3:1. Para a proporção 1:3, uma síntese sem o suporte também foi realizada (Ni_1Pt_3).

2.2.4 Evolução do hidrogênio a partir de NaBH_4

A reação de hidrólise do NaBH_4 foi realizada no aparato experimental mostrado na Figura 2.1. Nesse sistema, a reação foi conduzida em um reator hermeticamente fechado com um septo. No reator, a solução de NaBH_4 foi introduzida com auxílio de uma seringa, através do septo de vedação. O H_2 produzido foi conduzido por uma mangueira, que fazia a conexão entre o reator e uma bureta (50,00 mL). Através do volume de água deslocado, foi possível determinar o volume de H_2 produzido (em mL). O sistema foi mantido em um banho à temperatura controlada e sob agitação.

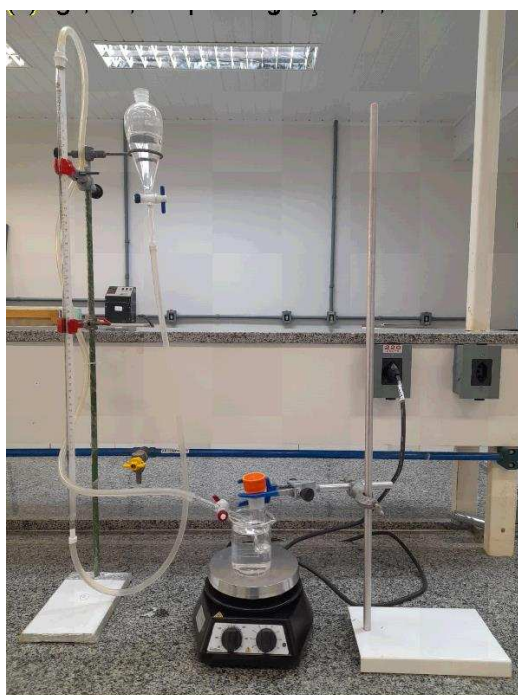
Como nas condições ambientes o H_2 apresenta comportamento de um gás ideal, a equação de estado dos gases ideais (**Eq. 2.2**) foi utilizada para descrever seu estado termodinâmico e, assim, obter a quantidade de matéria produzida (mol). Nessa equação, P_{H_2} (Pa) é a pressão que as partículas constituintes do gás exercem no recipiente de volume V (m^3) no qual o gás está contido, n é quantidade de matéria do gás (mol), T é a temperatura termodinâmica (K) e R a constante universal dos gases ($8,145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

A pressão parcial de H_2 (P_{H_2}) foi determinada de acordo com a **Eq. 2.3**, que é válida sob a hipótese de que a pressão parcial do vapor de água (P_{H_2O}) e de outros gases (P_{outros}) presentes no sistema reacional seja bem menor em relação à do hidrogênio ($P_{H_2O} + P_{outros} \ll P_{H_2}$). Nessa equação, $P_{atm.}$ se refere à pressão atmosférica local (0,93 atm), ρ , à densidade da água na temperatura do experimento ($kg\ m^{-3}$) e ΔV , ao volume de água deslocado na bureta (mL).

$$P_{H_2} = P_{atm.} + \rho g \Delta V \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Figura 2.1. Aparato experimental empregado na evolução do H_2 a partir do $NaBH_4$.



A Taxa de Evolução de Hidrogênio (HGR) foi determinada de acordo com a **Eq.2.4**. Nessa equação, tem-se V (volume de H_2 produzido, em mL), t (tempo, em min) e m (massa do catalisador, em gramas).

$$HGR (mL\ min^{-1}\ g_{cat.}^{-1}) = \frac{dV(mL)}{m(g)\ dt (min)} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

2.2.4.1 Avaliação do efeito das NPs

O efeito das NPs foi avaliado na cinética da reação de hidrólise de NaBH_4 . Para isso, no reator, fez-se a dispersão em 5,0 mL de água do tipo II das NPs (0,0344 mol) recém-sintetizadas e suportadas em KNbO_3 . O sistema foi completamente vedado, e o nível de água ajustado para zero na bureta. Injetou-se 1,00 mL de NaBH_4 (0,5 mol L^{-1}), mantendo-se a temperatura controlada (22 °C). Em cada experimento, empregou-se diferentes NPs, mantendo-se a proporção 6,89 mmol% metal em relação ao NaBH_4 (0,5 mmol).

2.2.4.2 Avaliação do efeito do NaOH

O efeito da concentração de NaOH na hidrólise catalítica de NaBH_4 foi avaliado. Para isso, diferentes soluções de NaOH foram preparadas (0,50; 0,37; 0,12 e 0,0062 mol L^{-1}). Como nanocatalisador, utilizou-se $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$, que foi disperso em 5,0 mL de água tipo II. Após a vedação do sistema, injetou-se 1,00 mL de cada solução NaBH_4 (0,5 mol L^{-1}) preparada para diferentes concentrações de NaOH. Todos os experimentos foram realizados sob as mesmas condições e com a temperatura controlada (22 °C).

2.2.4.3 Avaliação do efeito de KNbO_3

O efeito da dosagem do suporte (KNbO_3) na hidrólise de NaBH_4 foi avaliado. Empregou-se diferentes massas de KNbO_3 (12,5; 25; 50 e 100 mg), mantendo-se a proporção Ni_1Pt_3 , isto é 3:1, correspondente a 6,89 mmol% (Ni+Pt) em relação à NaBH_4 (0,5 mmol). Os materiais recém-preparados foram dispersos em 5,0 mL de água do tipo II. Em cada experimento, injetou-se 1,00 mL de solução de NaBH_4 (1,00 mol L^{-1}) preparada com água do tipo II. Em todos os experimentos, a temperatura foi mantida controlada (22 °C).

2.2.4.4 Avaliação do efeito de NaBH_4

O efeito da concentração de NaBH_4 na cinética da hidrólise de NaBH_4 catalisada por Ni_3Pt_1 NPs/ KNbO_3 foi avaliado. Foram preparadas soluções de diferentes concentrações (0,27; 0,36; 0,44 e 0,50 mol L^{-1}), em água do tipo II. Inicialmente foi feita a dispersão de Ni_3Pt_1 NPs/ KNbO_3 , recém-preparado, em 5,0 mL de água do tipo II. Isso corresponde a 6,89 mmol% (Ni+Pt) em relação ao NaBH_4 (0,5

mmol). Em seguida, injetou-se, em cada experimento, 1,00 mL de cada uma das soluções de NaBH₄ preparadas. Todos os experimentos foram realizados com a temperatura controlada (22 °C).

2.2.4.5 Avaliação do efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na hidrólise do NaBH₄ catalisada por Ni₃Pt₁ NPs/KNbO₃ foi avaliado. O processo foi realizado sob diferentes temperaturas (282,25; 294,55; 305,05 e 315,05 K). Os experimentos foram realizados conforme descrito anteriormente. A partir dos dados cinéticos, obteve-se a energia de ativação aparente E_a, a partir do gráfico plotado a partir da equação de Arrhenius (**Eq. 2.5**), isto é, ln k versus 1/T. Nessa equação, HGR se refere à taxa de geração de hidrogênio, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação (J mol⁻¹), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases (8,3145 J mol⁻¹ K⁻¹).

$$\ln \ln HGR = \ln \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

2.2.4.6 Ensaios de reuso

Nos ensaios de reuso, as condições operacionais foram idênticas àquelas descritas anteriormente. No entanto, após o primeiro ciclo catalítico, todo o conteúdo do sistema reacional foi lavado com água destilada, seguido de centrifugação (4000 rpm, 10 min), descartando-se o sobrenadante. O processo foi repetido três vezes no total. O catalisador recém-lavado foi empregado novamente na hidrólise do NaBH₄ nas mesmas condições. Os ensaios foram realizados ao longo de quatro ciclos catalíticos.

2.2.4 Caracterização

Diferentes técnicas de caracterização foram empregadas para se compreender a estrutura, morfologia e composição do Ni₁Pt₃ NPs/KNbO₃ e KNbO₃. A cristalinidade e a fase cristalina dos materiais preparados foram determinadas por difração de raios-X em pó (DRX) com o instrumento LabX XRD-6100 (radiação Cu Kα) - detector pontual, tubo de cobre, sem monocromodar e varredura na faixa 2θ = 10 – 80°.

A morfologia e a distribuição do tamanho das partículas foram determinadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com energia dispersiva de raios-X (EDS), empregando-se o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20-SuperTwin FEI acoplado ao sistema de microanálise por energia dispersiva (EDS), com tensão de operação variável de 60 até 200 kV. A resolução de linha e de ponto são 0,10 e 0,24 nm, respectivamente, e com aumento entre 25 a 1.100.000 x. As micrografias obtidas foram processadas utilizando o *software* ImageJ.

A identificação dos grupos funcionais foi feita empregando-se as espectroscopias moleculares vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Raman. Os espectros FTIR foram obtidos empregando-se o espectrômetro Perkinelmer Frontier FT-IR, com o método transmitância em pastilha KBr. O espectrômetro inVia (Renishaw), com microscópio normal e confocal e excitação em 514,5; 632,8 e 785 nm foi empregado para obter os espectros Raman.

Os valores de Potencial Zeta foram medidos utilizando-se o instrumento Aton Paar (Litesizer 500). A área superficial específica, o volume e o tamanho dos poros foram determinados através da isoterma de adsorção-dessorção de N₂, aplicando o modelo BET. Empregou-se como instrumento Analisador de Fisissorção de N₂ Anton Paar (Nova 600).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização do KNbO₃ e Ni₁Pt₃ NPs/KNbO₃

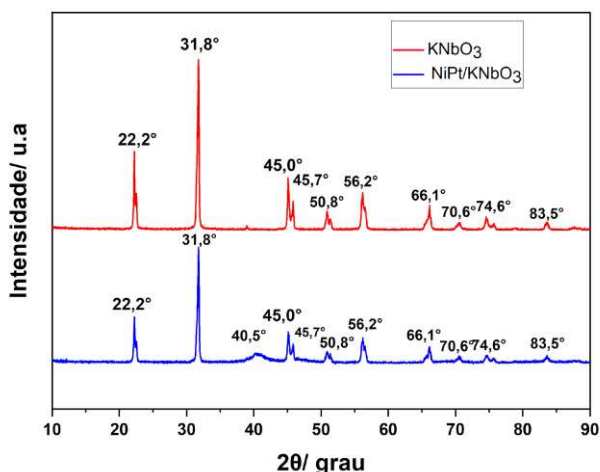
2.3.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas. Empregou-se a Difração de raios-X em pó para avaliar a cristalinidade e a quantidade relativa de fases cristalinas presentes a partir da localização dos picos no padrão de difração^{2,112}. Na Figura 2.2, são apresentados os difratogramas dos materiais KNbO₃ e Ni₁Pt₃/KNbO₃.

Pode-se observar que o KNbO₃ sintetizado é cristalino, apresentando picos característicos em $2\theta = 22^\circ, 31,8^\circ, 45,1^\circ, 45,5^\circ, 50,9^\circ, 56,18^\circ, 66,14^\circ, 70,56^\circ, 74,56^\circ$ e $83,6^\circ$. Esses picos podem ser atribuídos à fase ortorrômbica do KNbO₃^{113,94 81}. O

material $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ apresentou um pico característico em $2\theta = 40,5^\circ$, que pode ser atribuído ao plano (111) de Pt^{114} . O alargamento do pico evidencia que uma fase amorfa foi obtida para Pt (NPs). Nenhum pico correspondente à Ni (NPs) foi observado, o que pode ser atribuído à sua baixa dosagem.

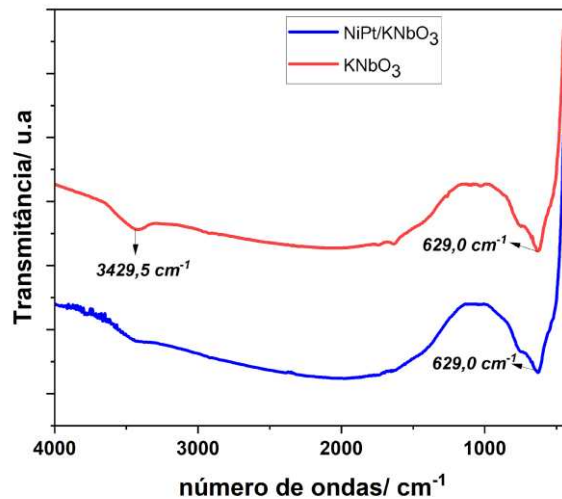
Figura 2.2. Difratogramas de raios-X para KNbO_3 e $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$.



2.3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do KNbO_3 e $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ são apresentados na Figura 2.3. A banda de absorção na faixa de $\sim 450 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ se deve aos octaedros de NbO_6^{81} , que são as unidades estruturais básicas do KNbO_3^{83} . Observa-se uma banda larga e forte em cerca de 625 cm^{-1} , que se deve à vibração característica do octaedro NbO_6^{115} . As bandas de absorção fracas em torno 1640 e 3350 cm^{-1} se devem às moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície do KNbO_3 . Pode-se observar que não houve mudanças nas bandas de absorção no espectro FTIR do KNbO_3 após a deposição de Ni/Pt (NPs).

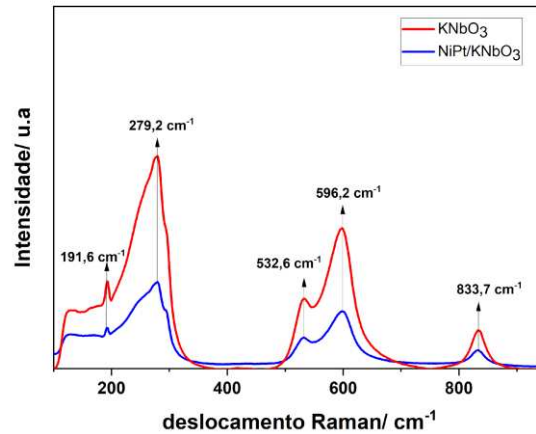
Figura 2.3. Espectros de FTIR para KNbO_3 e $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$.



2.3.1.4 Espectroscopia Raman

Na Figura 2.4 são apresentados os espectros Raman para KNbO_3 e $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$. Todos os sinais Raman entre 100 e 1000 cm^{-1} se devem ao octaedro NbO_6 ⁹⁵. O KNbO_3 apresentou picos característicos em torno de 193 , 280 , 530 , 596 e 834 cm^{-1} , o que está de acordo com aqueles observados na literatura^{94 116}. As bandas em 190 e 280 cm^{-1} se devem aos modos vibrações internos e modos de flexão dos octaedros de NbO_6 , respectivamente. Os picos em 528 e 592 cm^{-1} se devem aos modos de estiramento do NbO_6 . Para Ni_1Pt_3 (NPs)/ KNbO_3 , não é observado nenhum deslocamento dos picos, apenas uma diminuição em suas intensidades. Dessa forma, a presença de Ni/Pt (NPBs) protegem o sinal Raman de KNbO_3 e, assim, é possível verificar de forma indireta a sua presença¹¹⁶.

Figura 2.4. Espectros RAMAN do KNbO₃ e Ni₁Pt₃/KNbO₃

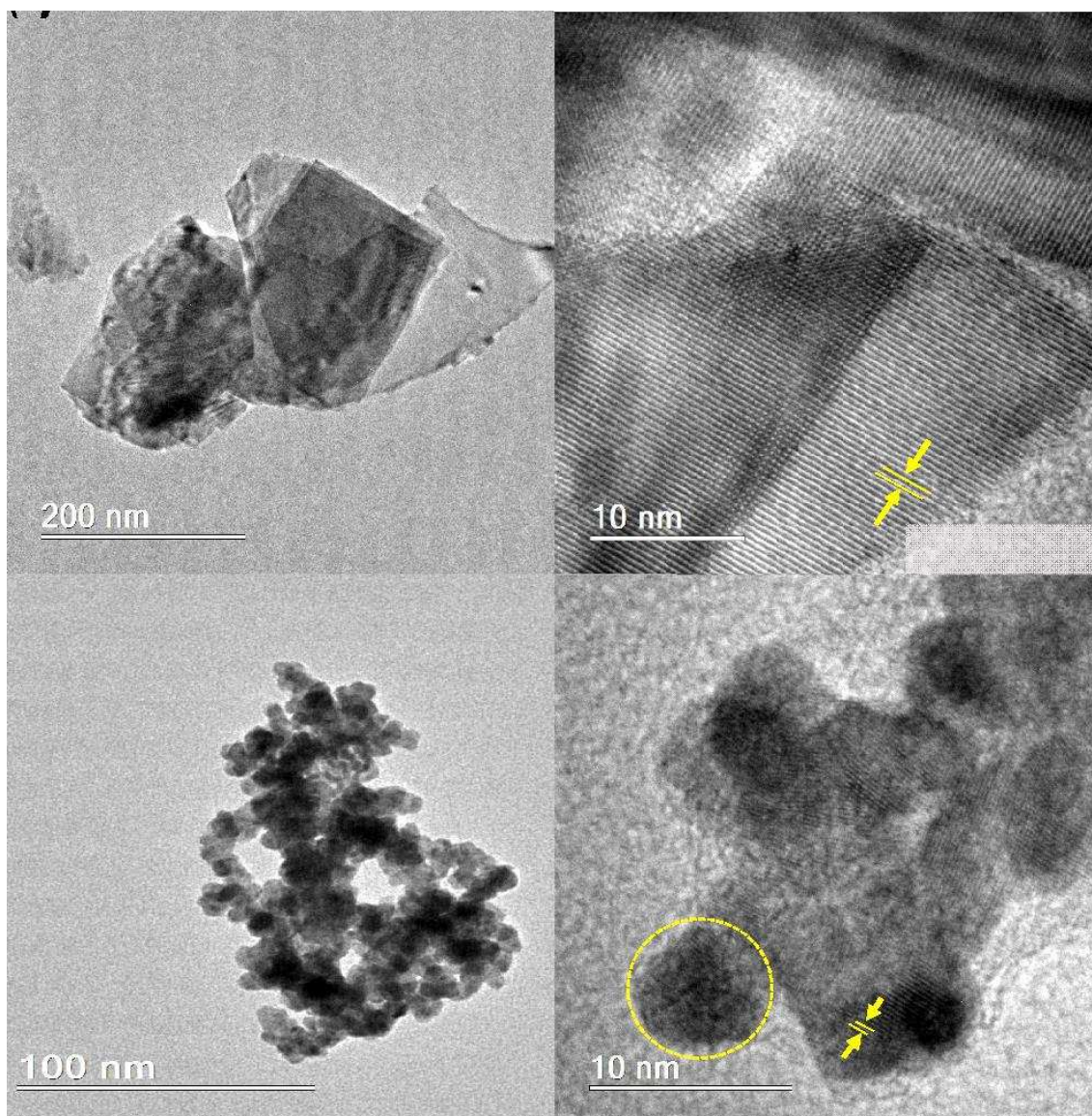


2.3.1.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As características morfológicas do KNbO₃ e Ni₁Pt₃/KNbO₃ foram avaliadas através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), como mostrado na Figura 2.4. O KNbO₃ encontra-se na forma de nanofolhas (Fig. 2.5a). A natureza cristalina do KNbO₃ também pode ser observada. Esses resultados estão em conformidade ao que foi discutido na DRX.

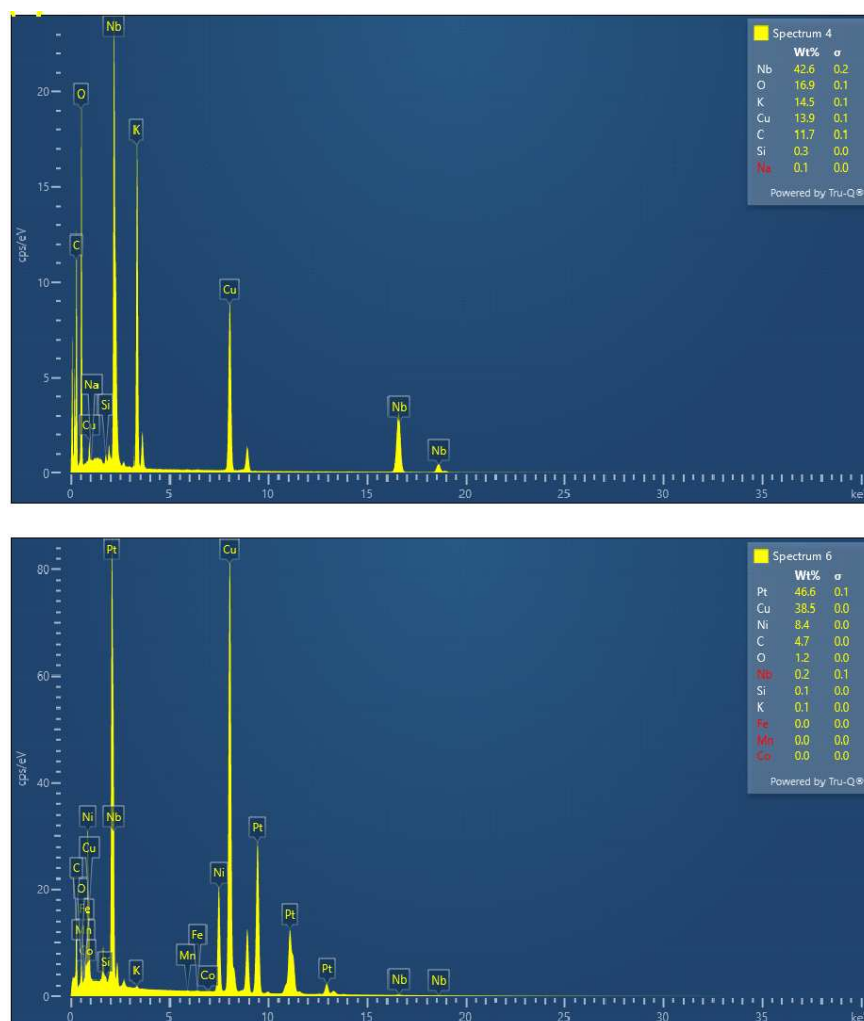
As NPs de Ni₁Pt₃ apresentam uma morfologia esférica e estão uniformemente dispersas na superfície do KNbO₃ (Fig. 2.5c). Não é possível distinguir entre as NPs de Ni e Pt. O espaçamento entre as faixas de rede de 0,192 nm pode ser atribuído aos planos de rede (111) de Pt¹¹¹. As NPBs apresentaram um tamanho médio de 4,66 ± 1,09 nm. J. Zhang *et al.* (2023)⁹⁵ obtiveram Pt (NPs) de tamanho entre 2,3 e 6,3 nm depositadas em KNbO₃. Guo *et al.* (2022)¹¹¹ sintetizaram Ni/Pt (NPBs) suportadas em grafeno parcialmente reduzido (NiPt/prGo) com tamanho entre 2,4 e 3,8 nm.

Figura 2.5. Micrografias MET para KNbO_3 (a,b) e $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ (c,d).



Os espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) para o KNbO_3 e $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ são mostrados nas Figuras 2.6(a) e 2.6(b), respectivamente. Pode-se confirmar a presença de Nb, O e K. O material $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ apresentou os elementos Pt, e Ni, além de Nb, O e K, confirmando o sucesso da síntese do catalisador. Em ambos os espectros, nota-se a presença de outros elementos como C e Si, o que pode ser atribuída à impurezas dos reagentes químicos usados na síntese, enquanto a presença de Cu se deve à composição da grade na qual a amostra é inserida durante a análise.

Figura 2.6. Espectros EDS para (A) KNbO₃ e (B) Ni₁Pt₃/KNbO₃.



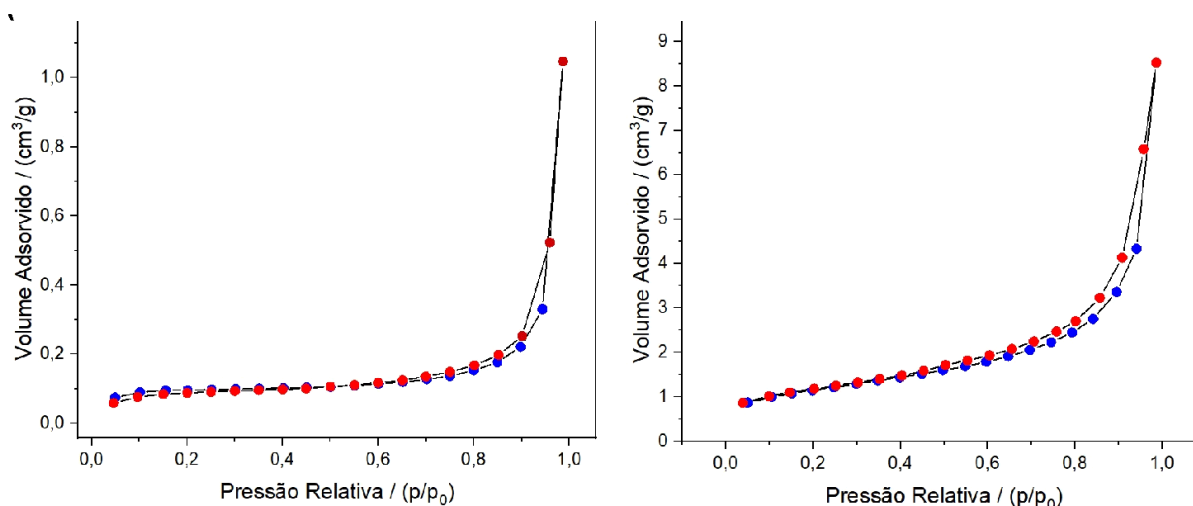
2.3.1.4.6 Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para KNbO₃ e Ni₁Pt₃/KNbO₃ são apresentadas na Figura 2.7 e são do tipo V com histerese H3, de acordo com a IUPAC. Através do modelo matemático Brunauer, Emmett e Teller (BET), foi possível obter informações sobre a área superficial específica, volume e tamanho dos poros (Tabela 2.1). Após a deposição das Ni₁Pt₃, houve um aumento da área superficial específica em razão da maior área superficial específica de Ni/Pt (NPBs)¹¹⁶. Yu *et al.* (2018)¹¹⁷ sintetizaram microcubos de KNbO₃ pela via hidrotérmica com área superficial específica de 1,0 m²/g.

Tabela 2.1. Resultados da área superficial específica, volume e tamanho dos poros para KNbO_3 e $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ empregando-se o modelo BET.

Propriedade Física	KNbO_3	$\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$
Áreas superficial específica (m^2/g)	0,170	2,87
Volume dos poros (m^3)	0,00156	0,0124
Tamanho dos poros (nm)	17,477	1,929

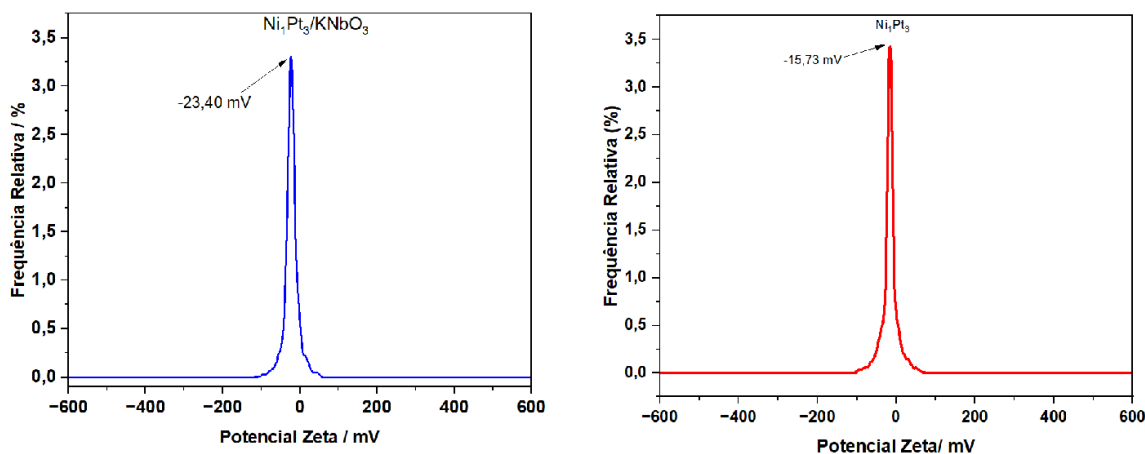
Figura 2.7. Isotermas de Adsorção-dessorção de N_2 para (a) KNbO_3 e (b) $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$.



2.3.1.4.7 Potencial Zeta

Em relação ao Potencial Zeta, obteve-se como valor médio $-23,40$ mV para $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ e $-15,73$ mV, para Ni_1Pt_3 (Figura 2.8). O valor negativo está associado às interações eletrostática repulsivas entre as espécies químicas, e quanto maior o seu valor numérico, mais estável é o sistema disperso¹¹⁸. Verifica-se que, após a dispersão de Ni/Pt (NPBs) em KNbO_3 , o valor do potencial zeta se tornou mais negativo. Isso se deve à estabilização das NPBs devido à dispersão em KNbO_3 ¹¹⁸.

Figura 2.8. Variação da Frequência Relativa (%) com o perfil de distribuição do potencial Potencial Zeta para (a) Ni₁Pt₃/KNbO₃ e (b) Ni₁Pt₃.



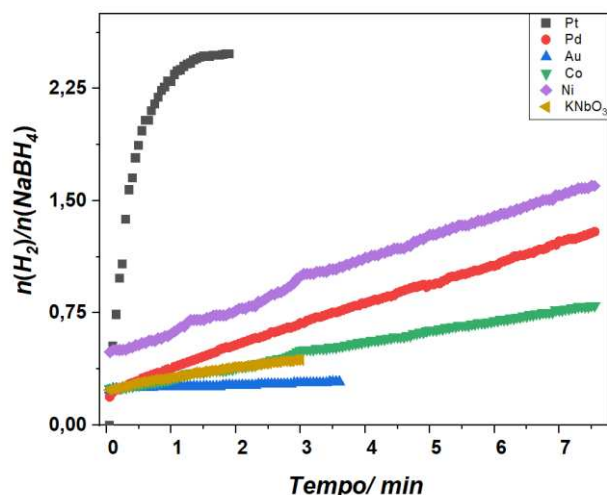
2.3.2 Evolução catalítica de H₂ a partir do NaBH₄

2.3.2.1 Performance catalítica do KNbO₃ e Ni₁Pt₃ NPs/KNbO₃

Inicialmente, a performance catalítica do KNbO₃ com e sem NPs foi avaliada e as curvas de geração de H₂ são apresentadas na Figura 2.9. Pode-se observar que o processo hidrolítico apresentou baixo rendimento e cinética lenta quando se empregou somente KNbO₃. Porém, após NPMs serem suportadas, houve melhora significativa, exceto para Au (NPs). Nesse caso, a ordem de eficiência foi Pt > Ni > Pd > Co.

Como as NPMs de Pt e Ni suportadas em KNbO₃ apresentaram os melhores desempenhos (cinético e rendimento), avaliou-se o efeito da composição bimetálica (Ni:Pt) na cinética da hidrólise do NaBH₄. A dosagem do catalisador (Ni+Pt) foi mantida em 6,89 mmol% em relação à quantidade de matéria de NaBH₄. Para Ni/Pt (NPs), foram consideradas as composições 1:1; 1:3 e 3:1 (mol/mol) e todas foram suportadas em KNbO₃ (Ni₁Pt₁/KNbO₃, Ni₁Pt₃/KNbO₃, Ni₃Pt₁/KNbO₃).

Figura 2.9. Evolução de H₂ a partir da hidrólise do NaBH₄ catalisada por diferentes composições de nanopartículas (6,89 mmol% em relação ao NaBH₄) suportadas em KNbO₃ (25,0 mg). Condições reacionais: 1 mL de NaBH₄ (0,5 mol L⁻¹) e 22 °C.



Na Figura 2.10, pode-se observar que a composição bimetálica (Ni:Pt) mostrou melhor desempenho catalítico em relação às monometálicas, exceto para Ni₃Pt₁. Nesse caso, possivelmente, o aumento na carga metálica de Ni saturou os sítios catalíticos de Pt, diminuindo a eficiência do nanocatalisador. A melhor atividade catalítica foi obtida para Ni₁Pt₃/KNbO₃. Os valores de HGR foram calculados e são apresentados na Fig. 2.10(b). Para Ni₁Pt₃/KNbO₃, obteve-se HGR de 1256,9 mL g⁻¹_{cat} min⁻¹, valores superiores às das NPMs de Pt e Ni. Esse aumento para Ni/Pt (NPBs) pode ser explicado a partir do efeito sinérgico entre Ni/Pt (NPBs).

A interação eletrônica entre os constituintes do sistema binário (efeito ligante) pode explicar esse sinergismo. Devido à diferença de eletronegatividade, ocorre uma transferência de elétrons do Ni para a Pt. Conseqüentemente, há uma diminuição na homogeneidade da distribuição eletrônica na superfície de Ni/Pt (NPBs)⁶⁵. Logo, aumenta-se a capacidade de adsorção e, portanto, a atividade catalítica do sistema bimetálico¹¹⁹.

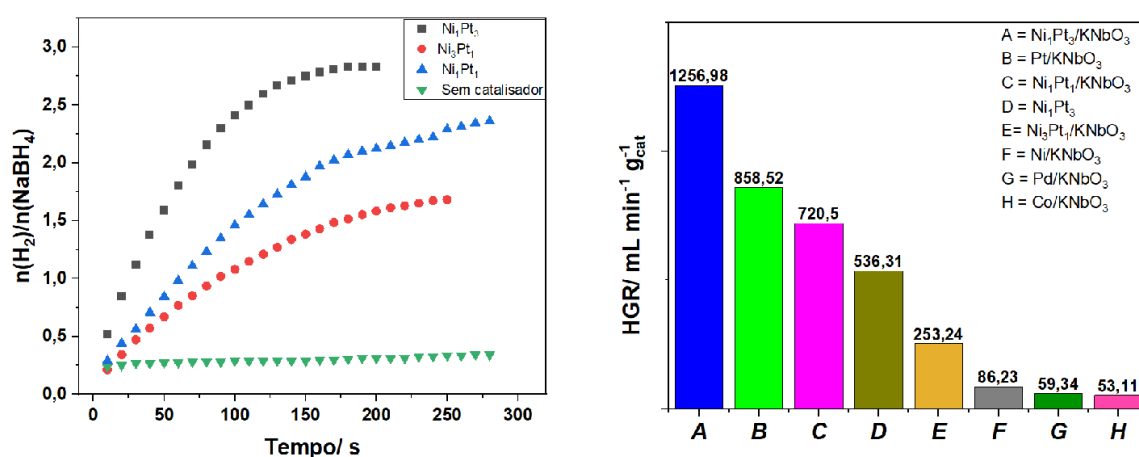
Quando Ni₁Pt₃ não foram suportadas em KNbO₃, a performance catalítica foi reduzida (526,31 mL g⁻¹_{cat} min⁻¹). Nesse caso, pode-se atribuir um efeito sinérgico entre o suporte KNbO₃ e Ni₁Pt₃¹²⁰. Além disso, quando Ni/Pt (NPBs) são depositadas no KNbO₃, elas se dispersam sobre a sua superfície. Os sítios ativos presentes na

superfície das NPBs são afetados através da interação com a superfície do material de suporte¹¹⁹.

2.3.2.2 Efeito da concentração inicial de NaOH

Em geral, a adição de NaOH estabiliza a solução de NaBH₄ frente à auto hidrólise espontânea^{112,121}. Por isso, avaliou-se o efeito da concentração de NaOH

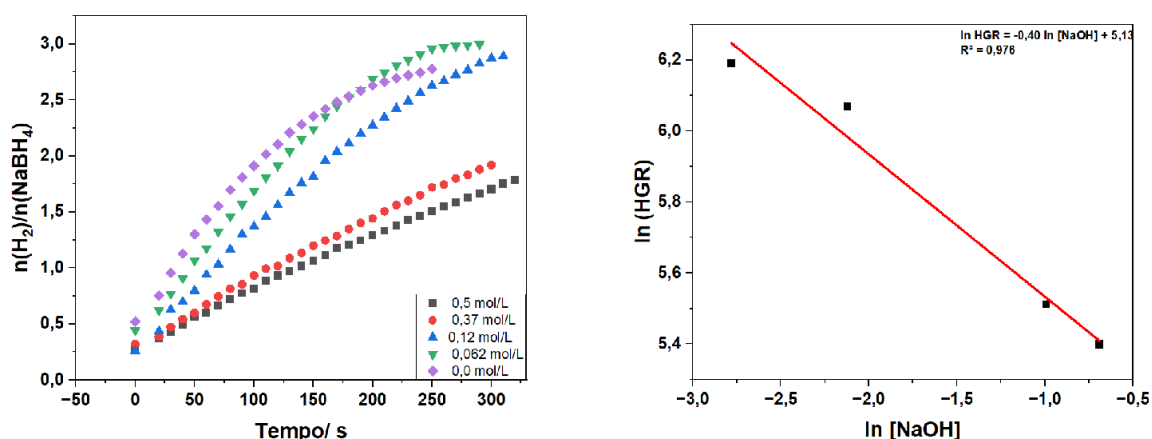
Figura 2.10. (a) Evolução de H₂ a partir da hidrólise do NaBH₄ catalisada por diferentes composições de nanopartículas (6,89 mmol% em relação ao NaBH₄) decoradas em KNbO₃ (25,0 mg). Condições reacionais: 1 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹) e 22 °C e (b) valores de HGR para cada nanomaterial sintetizado.



(0,5; 0,37; 0,12, 0,0062 mol L⁻¹). Nas condições estudadas, verifica-se que a adição de NaOH diminuiu a eficiência catalítica. Na Fig. 2.11(a), observa-se que, na ausência de NaOH, a geração de H₂ foi mais eficiente. À medida que a concentração de NaOH aumentou, a HGR do processo, nas condições estudadas, diminuiu.

Al-shaikh *et al.* (2022) verificaram que a presença de NaOH deve um efeito negativo ao empregar Pt (NPs) como nanocatalisadores na hidrólise do NaBH₄. Esse efeito foi explicado devido à elevada densidade eletrônica na superfície de Pt (NPs). Os íons OH⁻ ocupam sítios catalíticos e diminui a atividade catalítica⁷⁶.

Figura 2.11. (a) Influência da concentração de NaOH na evolução do H₂ a partir do NaBH₄. Condições reacionais: 1,0 mL de NaBH₄ (0,50 mol/L); NaOH (0,50; 0,37; 0,12 e 0,0062 mol L⁻¹); 6,89 mmol% do catalisador (Ni₁Pt₃)/NaBH₄; KNbO₃ (25,0); 22 °C. (b) ln HGR x ln [NaOH].



Outros trabalhos apresentaram resultados semelhantes. Soltani *et al.* (2020)⁶⁸ utilizaram Co/Ni (NPBs) suportadas em carvão ativado magnético (Co/Ni/MWAC) na hidrólise catalítica de NaBH_4 e verificaram que a taxa de geração de hidrogênio diminui à medida que se adicionou NaOH ao meio reacional. Li *et al.* (2024)¹²¹ empregaram catalisadores à base de Ru (NPs) decoradas em CoB_2O_4 , tendo como suporte nanoesferas de C mesoporosas e ocas (Ru/ CoB_2O_4 @C). Os autores também aplicaram o material obtido na hidrólise do NaBH_4 , sendo observado que a HGR foi diminuída pela adição de NaOH .

Nesses casos, a adição de NaOH pode ocasionar (i) a diminuição na viscosidade da solução, (ii) adsorção de íons OH^- na superfície do catalisador, o que reduz o número de sítios ativos disponíveis, (iii) precipitação de NaBO_2 ,¹¹² e (iv) a redução da atividade da água, pois os íons OH^- são fortemente solvatados por esse solvente, o que diminui a quantidade de água livre para hidrolisar o NaBH_4 ¹²²

Em relação ao NaOH , a ordem de reação aparente foi determinada como -0,40, com $R^2 > 0,9$ (Fig. 2.11b), o que implica na redução da HGR com o aumento da concentração de NaOH . Logo, os demais experimentos foram conduzidos na ausência desse *álcali*. A lei de velocidade da hidrólise catalítica do NaBH_4 em relação ao NaOH é apresentada na **Eq. 2.6**

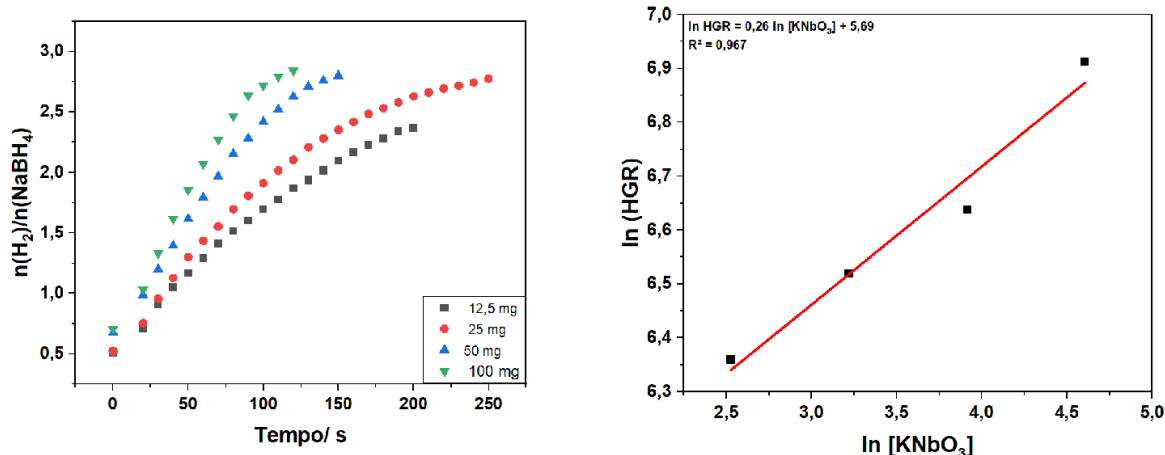
$$v_{\text{H}_2} = k_1 [\text{NaOH}]^{-0,40} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

2.3.2.3 Efeito da dosagem inicial de KNbO_3

A avaliação do efeito de KNbO_3 na cinética da evolução do H_2 a partir da hidrólise do NaBH_4 foi feita considerando diferentes dosagens do suporte (12,5, 25,0, 50 e 100,0 mg). Como é possível observar na Fig. 2.12a, embora haja alguma melhoria na performance cinética devido ao aumento da dosagem de KNbO_3 , esse efeito não é tão pronunciado. A ordem aparente da reação em relação ao KNbO_3 foi determinada como 0,26, com $R^2 > 0,9$ (Fig. 2.12b) e se encontra na **Eq. 2.7**.

$$v_{\text{H}_2} = k_2 [\text{KNbO}_3]^{0,17} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Figura 2.12. Avaliação do efeito da dosagem de KNbO_3 na evolução do H_2 a partir do NaBH_4 . Condições reacionais: 1,0 mL de NaBH_4 (0,50 mmol/mL); 6,89 mmol% do catalisador (Ni_1Pt_3) em relação ao NaBH_4 ; KNbO_3 (12,5; 25,0; 50,0 e 100 mg); 22,0°C.



2.3.2.4 Efeito da concentração inicial de NaBH_4

Em geral, a velocidade das reações químicas depende da concentração dos reagentes. Na hidrólise do NaBH_4 , como se emprega um excesso de H_2O em relação ao NaBH_4 , a reação apresentará uma pseudo-ordem (zero, primeira ou segunda) em relação ao NaBH_4 ^{123,71}. Não foram avaliadas altas concentrações de NaBH_4 , porque, nesse caso, ocorre o aumento da viscosidade da solução. Conseqüentemente, haveria um aumento de transporte de massa na solução, minimizando o contato entre as espécies reagentes (H_2O e NaBH_4) e entre essas e a superfície do catalisador¹²².

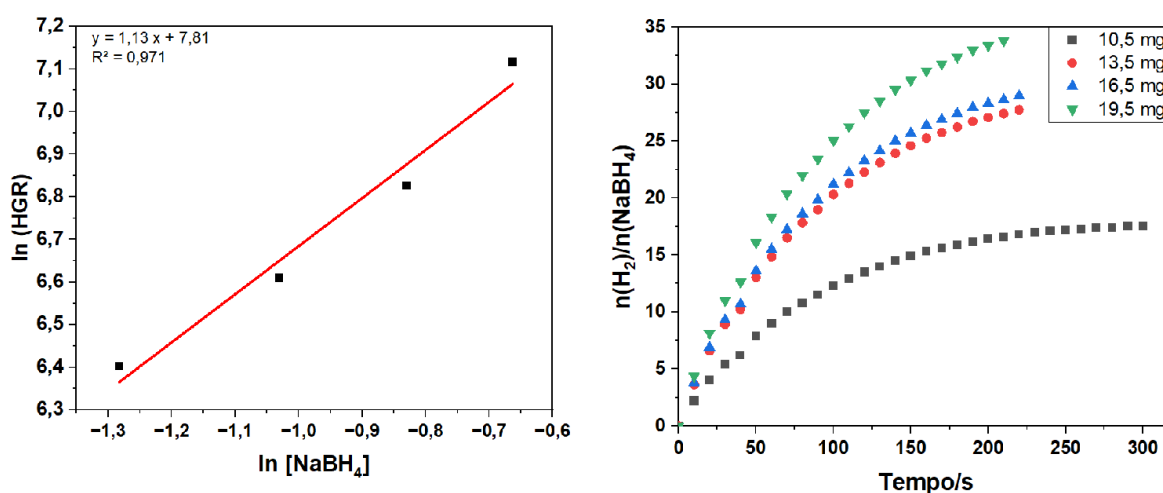
A hidrólise foi realizada empregando-se diferentes concentrações de NaBH_4 (Figura 2.13). Com o aumento da concentração de NaBH_4 , houve um aumento

progressivo da HGR. A ordem de reação aparente em relação ao NaBH₄ foi determinada como 1,13 (R² = 0,971), obtida por meio da inclinação do gráfico ln HGR × ln [NaBH₄]. Li *et al.* (2021)¹²⁴ obtiveram resultado semelhante ao empregarem Co/B (NPs) suportadas em polímeros de polianilina (PANI) para emprego na evolução de H₂ a partir de NaBH₄.

A expressão da lei de velocidade em relação ao NaBH₄ é apresentada na Eq.2.8.

$$v_{H_2} = k_3[NaBH_4]^{1,13} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Figura 2.13. Avaliação do efeito da concentração de NaBH₄ na evolução do H₂ a partir do NaBH₄. Condições reacionais: 6,89 mmol% metal/NaBH₄, NaBH₄ (1,0 mL, 0,5, 0,25 e 0,12 mol L⁻¹); proporção Ni/Pt 3:1 (mol/mol); KNbO₃ (25,0 mg); 22 °C.

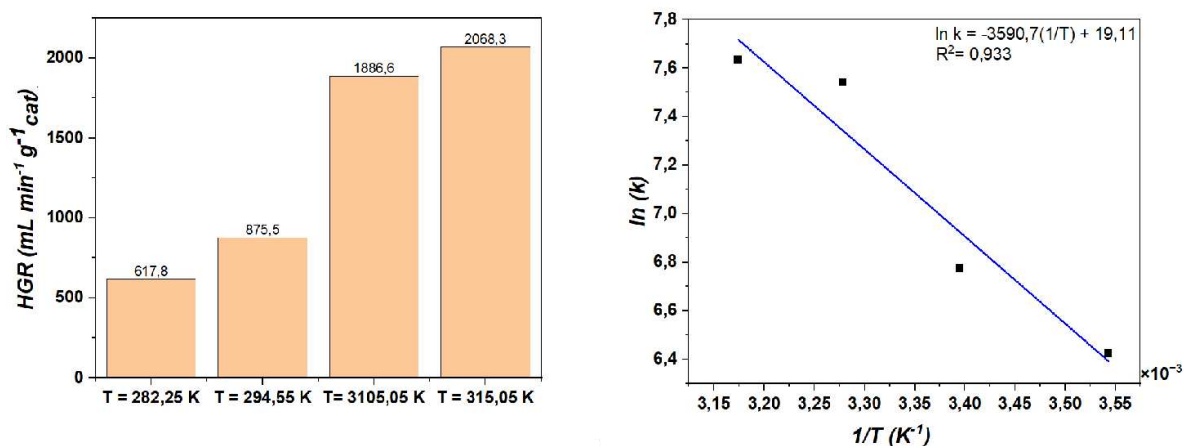


2.3.2.5 Efeito da Temperatura

Na hidrólise do NaBH₄, a temperatura é um dos parâmetros que influencia a cinética do processo. Por isso, a reação de hidrólise foi conduzida em diferentes temperaturas no intervalo 282,25-315,05 K, mantendo-se os demais parâmetros constantes durante cada experimento. Os resultados são mostrados na Figura 2.14. Pode-se observar que o rendimento e a cinética do processo aumentaram com o

aumento da temperatura, como esperado. Na temperatura de 315,05 K, obteve-se o maior valor de HGR foi 2068,3 mL g_{cat.}⁻¹ min⁻¹.

Figura 2.14. Efeito da temperatura na geração do H₂ a partir da hidrólise do NaBH₄. Condições reacionais: 1,0 mL de NaBH₄ (0,50 mol L⁻¹); 6,89 mmol% do catalisador (Ni₁Pt₃) em relação ao NaBH₄; KNbO₃ (25,0 mg); T= 282,25; 294,55; 315,05; 305,05 K (b) Gráfico de Arrhenius.



A partir do gráfico de Arrhenius (Fig. 2.14b), foi possível obter o valor da energia de ativação aparente (E_a) de 29,85 kJ mol⁻¹ ($R^2 = 0,933$). Na Tabela 2.3, é feita a comparação para os valores da HGR e E_a para vários catalisadores relatados na literatura à base de NPs de Ni e/ou Pt. O valor para a E_a do catalisador Ni₁Pt₃ (NPs)/KNbO₃ encontra-se na faixa obtida para outros catalisadores à base de NPs de Ni e/ou Pt (13,93 – 50,24 kJ mol⁻¹).

Tabela 2.2. Comparação da atividade catalítica (HGR) e energia de ativação (E_a) para diferentes nanocatalisadores à base de nanopartículas de Ni e/ou Pt.

Catalisador	Condições reacionais	HRG (mL g _{cat.} ⁻¹ min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	Ref.
Co ₃ /Ni ₁ /Carvão ativado	NaBH ₄ (5%, m/m), NaOH (5%, m/m), 30 °C	658,8	50	67

Co/Ni/Carvão ativado magnético	NaBH ₄ (5%, m/m), 30°C	740,70	40,7	68
Ni₅₀Co₅₀	NaBH ₄ (5 mmol), pH=9, 25 °C	1600	45	31
Pt – Co₃O₄	NaBH ₄ (5%, m/m), NaOH (1%, m/m), 25 °C	1085	43,52	22
NiPt (1:3)/hidrogel de alginato	NaBH ₄ (400 µL, 10 mg mL ⁻¹), 25 °C	_____	50,24	71
Propólis-PtAg	NaBH ₄ (125 mmol L ⁻¹)	_____	25,61	72
Ag₂₅ – Ni₇₅	NaBH ₄ (10%, m/m), NaOH (10%, m/m), 30 °C	2333	16,24	73
PdPt	NaBH ₄ (125 mmol L ⁻¹), 25 °C	_____	13,93	73
Ni₁Pt₃/KNbO₃	NaBH ₄ (0,5 mmol), 41,9 °C	2068,3	29,89	Este trabalho

2.3.2.6. Ensaio de reuso

A reciclabilidade é um parâmetro importante para avaliar a estabilidade de catalisadores heterogêneos. Por isso, o nanomaterial Ni₁Pt₃/KNbO₃ foi reutilizado em quatro diferentes ciclos catalíticos na hidrólise do NaBH₄. Em cada um dos ciclos, fez-se a separação do catalisador, seguida da sua lavagem. A cada novo ciclo, as condições reacionais foram mantidas constantes. Os resultados se encontram na Figura 2.15. Pode-se observar que, ao longo desses ciclos, a HGR variou de 1024 a 789,9 mL g_{cat}⁻¹ min⁻¹, correspondendo a uma redução de 22,9% em relação à atividade catalítica inicial.

A diminuição do HGR ao longo dos ciclos pode ser atribuída aos fenômenos de lixiviação e precipitação de NaBO₂ - que ocasiona a obstrução dos sítios ativos do

catalisador¹¹². Solatani *et al.* (2020)⁶⁸ avaliaram o reúso Co/Ni (NPs) suportadas em carvão ativado magnético ao longo de seis ciclos catalíticos. Foi-se observado uma redução de 41,9% na atividade catalítica, após o 6º ciclo (HGR variou de 740,70 para 430,23 mL g_{cat}⁻¹ min⁻¹). Para Ag/Pt (NPs), Tiri *et al.* (2022)⁷² verificaram uma redução de 10% na atividade catalítica, após cinco ciclos catalíticos. Portanto, o nanomaterial sintetizado apresentou boa estabilidade.

Figura 2.15. Ensaio de reúso referente ao emprego do nanocatalisador Ni₁Pt₃ (NPs)/KNbO₃ na evolução do H₂ a partir do NaBH₄. Condições reacionais: NaBH₄ (1,0 mL, 0,5 mol/L); 6,89 mmol% metal/NaBH₄; proporção Ni/Pt 3:1 (mol/mol); KNbO₃ (25,0, mg); 22 °C.

2.3 CONCLUSÃO

Conclui-se que foi possível sintetizar KNbO₃ ortorrômbico pela via hidrotérmica, que é ecologicamente correta. O sucesso da síntese pode ser avaliado por diferentes técnicas de caracterização: DRX, FTIR, Raman, MET/EDS, Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e Potencial Zeta. Esse composto foi empregado como suporte para diferentes NPs, sintetizadas com sucesso a partir da redução com NaBH₄ e empregadas como nanocatalisadores na hidrólise do NaBH₄.

Nas condições estudadas, as melhores performances catalíticas para NPs monometálicas foram para Ni e Pt. A partir do sinergismo entre Ni/Pt (NPs), o nanomaterial Ni₁Pt₃/KNbO₃ se mostrou um promissor catalisador para a hidrólise do NaBH₄, obtendo-se consideráveis valores de HGR, alta durabilidade e reúso.

Na geração do H₂ a partir da hidrólise do NaBH₄ catalisada por Ni₁Pt₃/KNbO₃, vários parâmetros puderam ser avaliados, como a dependência da velocidade da reação em relação à concentração de NaBH₄. Os dados cinéticos se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Além disso, uma melhor performance cinética é observada na ausência de NaOH. A reação apresentou comportamento de *Arrhenius* e a HGR aumentou com o aumento da temperatura.

Portanto, em relação aos objetivos propostos, eles foram satisfatoriamente alcançados, sendo possível sintetizar e caracterizar um nanocatalisador eficiente à base de Ni/Pt (NPs) e KNbO₃ para a geração de H₂ a partir do NaBH₄.

CAPÍTULO 3 - CONSIDERAÇÕES
FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

3.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir deste trabalho, desenvolvido ao longo do Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAQ-UFV), foi possível obter como produto final um nanocatalisador eficiente para emprego na evolução de H_2 a partir do $NaBH_4$ partir de Ni/Pt (NPBs) e $KNbO_3$. A síntese ecologicamente correta do $KNbO_3$, pela via hidrotérmica, e o emprego de quantidades pequenas de reagentes destacam-se, porque estão dentro dos princípios da Química Verde.

Além disso, os objetivos iniciais propostos se alinham aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, em específico ao ODS 7 - Energia limpa e sustentável e ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima). Por fim, a própria possibilidade de realizar este trabalho dentro de uma estrutura física adequada (LaNaQua/UFV) e com recursos necessários, relaciona-se ao ODS 4 – Educação de qualidade.

Como as maiores reservas de Nióbio (Nb) do mundo se encontram no Brasil, o desenvolvimento de materiais à base desse elemento, com vistas a diferentes aplicações, torna-se necessário para a agregação de valores econômicos. Logo, o nanomaterial obtido nesta pesquisa está dentro dessa perspectiva.

Por fim, espera-se que os resultados obtidos possam orientar futuras pesquisas dentro do campo da Catálise do $NaBH_4$ e contribuir para a implementação mais rápida de uma economia baseada no hidrogênio como vetor energético.

3.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, pretende-se estudar o sinergismo entre Ni/Pt, atribuído à transferência de elétrons entre Ni e Pt (efeito ligante). Para isso, o estado químico de Ni e Pt será determinado a partir da Espectroscopia de Fotoelétrons na região do raios-X (XPS).

Pretende-se também propor um mecanismo para a hidrólise do NaBH_4 catalisada por $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$, avaliando se a reação é controlada por difusão ou ativação.

Devido às propriedades do KNbO_3 associada à fotocatalise, pretende-se investigar se o nanomaterial $\text{Ni}_1\text{Pt}_3/\text{KNbO}_3$ apresenta atividade catalítica na degradação do corante modelo azul de metileno por luz UV/Vis. Nesse mesmo contexto, empregá-lo como fotocalisador na geração de H_2 a partir da fotólise da água na região do UV/Vis.

3.3. DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Tabela 3.1. Divulgação científica a partir dos resultados obtidos ao longo da pesquisa de Mestrado.

Forma de Divulgação	Data	Informações
Apresentação oral	18/08/2023	I Workshop de Hidrogênio: Desbravando o Futuro: Hidrogênio Verde, Catalisadores e Desafios Tecnológicos
Resumo simples	25/09 – 29/09	V SEQUINES/UFES Resumo encontra-se publicado no Anais do evento (ISBN: 978-65-272-0019-2)
Apresentação na forma de Banner	25/09 – 29/09	V SEQUINES/UFES
Apresentação oral	25/09 – 29/09	Premiação em 1º lugar na categoria “Comunicação Oral” na V SEQUINES
Resumo expandido (Trabalho selecionado)	12/2023	Reis, <i>et al</i> (2023). Brazilian Journal of Production Engineering, 9(6), 55–58. Disponível em: https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/view/43287
Artigo científico	Em fase de finalização	Innovative use of eco-friendly potassium niobate as a support for nanocatalysts to promote the evolution of hydrogen from NaBH ₄

3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Xu D, Zhang Y, Guo Q. Research progress on catalysts for hydrogen generation through sodium borohydride alcoholysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(9):5929-5946. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2021.11.232
2. Milanović I, Biliškov N. Sodium amidoborane — a dead end for solid-state hydrogen storage or a gateway to advanced energy systems? *Int J Hydrogen Energy*. 2024;59(December 2023):282-298. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2024.02.003
3. Lee JH, Kim BH, Lee GJ. Improved oxidation stability of carbon-coated Ni nanoparticles synthesized by one-step electrical wire explosion. *Mater Chem Phys*. 2022;276:125410. doi:10.1016/j.matchemphys.2021.125410
4. Alshammari K, Alotibi S, Alhassan S, et al. Preparation of chromium barium oxide catalysts for hydrogen evolution from sodium borohydride methanolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Published online February 12, 2024. doi:10.1016/J.JIEC.2024.02.010
5. Simanullang M, Prost L. Nanomaterials for on-board solid-state hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(69):29808-29846. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2022.06.301
6. Paterson R, Alharbi AA, Wills C, et al. Heteroatom modified polymer immobilized ionic liquid stabilized ruthenium nanoparticles: Efficient catalysts for the hydrolytic evolution of hydrogen from sodium borohydride. *Molecular Catalysis*. 2022;528:112476. doi:10.1016/J.MCAT.2022.112476
7. Ye J, Jiang L, Li Z, et al. Optimization design of solid-state hydrogen storage device for fuel cell forklift. *J Alloys Compd*. 2024;970:172242. doi:10.1016/J.JALLCOM.2023.172242
8. Wang Y, Shen J, Tian H, Liu X, Huang Y. On-demand hydrogen evolution upon magnetic composite-nanocatalyzed sodium borohydride hydrolysis. *J Mol Liq*. 2021;338:116633. doi:10.1016/J.MOLLIQ.2021.116633
9. Xu F, Ren J, Ma J, et al. A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH₄ solution catalyzed by Co-based catalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;50:827-844. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.08.142
10. Onat E, İzgi MS, Şahin Ö, Saka C. Nickel/nickel oxide nanocomposite particles dispersed on carbon quantum dot from caffeine for hydrogen release by sodium borohydride hydrolysis: Performance and mechanism. *Diam Relat Mater*. 2024;141:110704. doi:10.1016/J.DIAMOND.2023.110704
11. Ramli NH, Mohamad Nor N, Abu Bakar AH, Zakaria ND, Lockman Z, Abdul Razak K. Platinum-based nanoparticles: A review of synthesis methods, surface functionalization, and their applications. *Microchemical Journal*. 2024;200:110280. doi:10.1016/j.microc.2024.110280

12. Abdelhamid HN. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(1):726-765. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.09.186
13. Filonchyk M, Peterson MP, Zhang L, Hurynovich V, He Y. Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO₂, CH₄, and N₂O. *Science of The Total Environment*. 2024;935:173359. doi:10.1016/j.scitotenv.2024.173359
14. Praxedes FR, Nobre MAL, Olean-Oliveira A, et al. Photoelectrocatalytic oxygen evolution reaction on visible-light irradiated W-doped alkali niobate-based perovskite. *Appl Catal A Gen*. 2023;659:119171. doi:10.1016/J.APCATA.2023.119171
15. Wang H, Zhang D. Examining the interplay between fossil fuel mining, sustainable growth, and economic prosperity. *Resources Policy*. 2023;87:104324. doi:10.1016/J.RESOURPOL.2023.104324
16. Farooq A, Alhalabi W. Evaluation of hydrogen fuel cell-based systematic vehicular application to promote the green economy using LabVIEW. *Results in Engineering*. 2023;20:101607. doi:10.1016/J.RINENG.2023.101607
17. De-León Almaraz S, Kocsis T, Azzaro-Pantel C, Szántó ZO. Identifying social aspects related to the hydrogen economy: Review, synthesis, and research perspectives. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;49:601-618. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.10.043
18. Saka C, Balbay A. Influence of process parameters on enhanced hydrogen evolution from alcoholysis of sodium borohydride with a boric acid catalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(32):16193-16200. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2020.04.094
19. Alaide de Oliveira M, Silva Souza E, de Jesus Santana J, et al. M-BDC (M = Co and/or Fe) MOFs as effective catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride. *Appl Surf Sci*. 2023;628:157361. doi:10.1016/J.APSUSC.2023.157361
20. Abdechafik E harrak, Ait Ousaleh H, Mehmood S, et al. An analytical review of recent advancements on solid-state hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy*. Published online November 10, 2023. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.10.218
21. Simanullang M, Prost L. Nanomaterials for on-board solid-state hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(69):29808-29846. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2022.06.301
22. Bozkurt G, Özer A, Yurtcan AB. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co₃O₄. *Energy*. 2019;180:702-713. doi:10.1016/J.ENERGY.2019.04.196
23. Tozzini V, Pellegrini V. Prospects for hydrogen storage in graphene. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15(1):80-89. doi:10.1039/C2CP42538F

24. Xu J, Liu J, Li Z, et al. Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage. *New Journal of Chemistry*. 2019;43(10):4092-4099. doi:10.1039/C8NJ06362A
25. Li Y, Guo Q, Ding Z, et al. MOFs-Bbased Materials for Solid-State Hydrogen Storage: Strategies and Perspectives. *Chemical Engineering Journal*. 2024;485:149665. doi:10.1016/J.CEJ.2024.149665
26. Gözeten İ, Karakaş K, Karataş Y, Tunç M, Gülcan M. The catalytic activity of halloysite-supported Ru nanoparticles in the methanolysis of sodium borohydride for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2023;48(92):35838-35849. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.05.297
27. Zhao Y, Wang Q, Yin D, et al. Superior catalytic effect of Bi@C on dehydrogenation performance of α -AlH₃. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;50:1164-1173. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.09.049
28. Qiu H, Yang G, Lv L, et al. Hydrogen generation from the hydrolysis of LaMg₁₂H₂₇ ball-milled with LiH. *Int J Hydrogen Energy*. 2023;48(53):20216-20224. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.02.103
29. Du X, Liu H, Su M, et al. Efficient catalytic performance of Ru nanoparticles for hydrogen generation from NH₃BH₃: The dual role of Mo oxide. *Catal Commun*. 2023;175:106616. doi:10.1016/J.CATCOM.2023.106616
30. Zhang Q, Zheng J, Xia A, Lv M, Ma Z, Liu M. Enhanced reversible hydrogen storage in LiBH₄-Mg(BH₄)₂ composite with V₂C-Mxene. *Chemical Engineering Journal*. 2024;487:150629. doi:10.1016/J.CEJ.2024.150629
31. Kytsya A, Berezovets V, Verbovytskyy Y, et al. Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄. *J Alloys Compd*. 2022;908:164484. doi:10.1016/J.JALLCOM.2022.164484
32. Schlesinger HI, Brown[^] HC, Collaboration IN, et al. *New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides. I. General Summary*1.; 1952.
33. Abdulaziz F, Latif S, Taha TAM. Preparation of Co–CaCO₃ catalysts for improved hydrogen production from sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;56:271-279. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.12.222
34. Kojima Y, Suzuki K, Ichirou, Fukumoto K, et al. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *Int J Hydrogen Energy*. 2002;27(10):1029-1034. doi:10.1016/S0360-3199(02)00014-9
35. Kirk J, Kim Y, Lee YJ, et al. Pushing the limits of sodium borohydride hydrolysis for on-board hydrogen generation systems. *Chemical Engineering Journal*. 2023;466:143233. doi:10.1016/J.CEJ.2023.143233

36. Koh JS, Kim DH, Lee SH, Kim MS. Hydrogen generation system for fuel cells based on high pressure hydrolysis of solid-state sodium borohydride. **Energy Convers Manag.** 2023;281:116850. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2023.116850
37. Solovev M V., Malkov G V., Reveguk AA, et al. Reaction of NaBH₄ and NaB(OH)₄ as a way to increase the yield of hydrogen in catalytic hydrolysis of sodium borohydride by water. **Fuel.** 2024;363:130984. doi:10.1016/j.fuel.2024.130984
38. Minkina VG, Shabunya SI, Kalinin VI, Martynenko V V. Hydrogen generation from hydrolysis of concentrated NaBH₄ solutions under adiabatic conditions. **Int J Hydrogen Energy.** 2022;47(51):21772-21781. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.05.006
39. Kojima Y, Kawai Y, Nakanishi H, Matsumoto S. Compressed hydrogen generation using chemical hydride. **J Power Sources.** 2004;135(1-2):36-41. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.079
40. Wang Y, Zheng X, Xu B, Liu Y, Xia Z. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution doped with amorphous catalyst Co–Y₂O₃–B/CNTs. **Int J Hydrogen Energy.** 2024;69:1492-1500. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.05.152
41. Hong Z, Li X, Kang S zha, Qin L, Li G, Mu J. Modifications of morphology and hydrogen evolution activity for the potassium niobate nanoscrolls by introducing reduced graphene oxide. **Int J Hydrogen Energy.** 2015;40(41):14297-14304. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.102
42. Netskina OV, Komova OV, Simagina VI, Odegova GV, Prosvirin IP, Bulavchenko OA. Aqueous-alkaline NaBH₄ solution: The influence of storage duration of solutions on reduction and activity of cobalt catalysts. **Renew Energy.** 2016;99:1073-1081. doi:10.1016/j.renene.2016.08.005
43. Alshammari AH, Alshammari K, Alhassan S, et al. Low temperature sol-gel synthesis of copper zinc ferrite for hydrogen catalytic hydrolysis of sodium borohydride. **Mater Chem Phys.** 2023;308:128287. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2023.128287
44. Demirci UB. Exploring the technological maturity of hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. **Int J Hydrogen Energy.** 2023;48(76):29682-29698. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.04.176
45. Al-shaikh H, Lasri J, Knight JG, Al-Goul ST. Palladium mesoporous nanoparticles Pd NPs@[KIT-6] and Pd NPs@[KIT-6]-PEG-imid as efficient heterogeneous catalysts for H₂ production from NaBH₄ hydrolysis. **Fuel.** 2022;325:124962. doi:10.1016/j.fuel.2022.124962
46. Keçeli E, Özkar S. Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride. **J Mol Catal A Chem.** 2008;286(1-2):87-91. doi:10.1016/j.molcata.2008.02.008
47. Kwon S mo, Kim MJ, Kang S, Kim T. Development of a high-storage-density hydrogen generator using solid-state NaBH₄ as a hydrogen source for unmanned aerial vehicles. **Appl Energy.** 2019;251:113331. doi:10.1016/j.apenergy.2019.113331

48. Patel DM, Gujarati VP, Sumesh CK, Pataniya PM. Enhanced hydrolysis of NaBH₄ using cobalt sulphide for hydrogen production. *Inorg Chem Commun.* 2024;166:112678. doi:10.1016/j.inoche.2024.112678
49. Namakka M, Rahman MdR, Said KAM Bin, Abdul Mannan M, Patwary AM. A review of nanoparticle synthesis methods, classifications, applications, and characterization. *Environ Nanotechnol Monit Manag.* 2023;20:100900. doi:10.1016/j.enmm.2023.100900
50. Byakodi M, Shrikrishna NS, Sharma R, et al. Emerging 0D, 1D, 2D, and 3D nanostructures for efficient point-of-care biosensing. *Biosens Bioelectron X.* 2022;12:100284. doi:10.1016/J.BIOSX.2022.100284
51. Tang P, Li M, Du J, et al. Construction of Fe₃O₄/PANI composites with hollow 0D/1D structures for efficient microwave absorption. *Appl Surf Sci.* 2024;649:159183. doi:10.1016/j.apsusc.2023.159183
52. Fouladgar M, Hadjmohammadi MR, Khalilzadeh MA, Biparva P, Teymoori N, Beitollah H. Voltammetric Determination of Amoxicillin at the Electrochemical Sensor Ferrocenedicarboxylic Acid Multi Wall Carbon Nanotubes Paste Electrode. *Int J Electrochem Sci.* 2011;6(5):1355-1366. doi:10.1016/S1452-3981(23)15079-6
53. Kakkar S, Bera C. 2D perovskite Ca₂Nb₃O₁₀ nanosheet featuring Berry curvature dipole and canted persistent spin texture reversible with in-plane ferroelectricity. *Physica B Condens Matter.* 2024;690:416227. doi:10.1016/j.physb.2024.416227
54. Chen H, Li X, Liu H, Chen J, Shi Z. First-principles study of 3D porous penta-graphene as anode materials for alkali metal-ion batteries. *Chem Eng Sci.* 2024;298:120335. doi:10.1016/j.ces.2024.120335
55. Ali NS, Khader EH, khudhur RH, Abdulrahman MA, Salih IK, Albayati TM. Removal of anionic azo dye from wastewater using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles adsorbents in a batch system. *Desalination Water Treat.* 2024;317:100033. doi:10.1016/j.dwt.2024.100033
56. Ciola Amoresi RA, Cristina de Oliveira R, Cichetto L, et al. Pure and Ni₂O₃-decorated CeO₂ nanoparticles applied as CO gas sensor: Experimental and theoretical insights. *Ceram Int.* 2022;48(10):14014-14025. doi:10.1016/j.ceramint.2022.01.286
57. Zhang L, Soleymani Moghaddam A, Singh Bains P, et al. Numerical investigation of heat transfer improvement in a latent thermal energy storage system using a composite of phase change material and nanoparticles in a porous medium. *Thermal Science and Engineering Progress.* 2024;51:102632. doi:10.1016/j.tsep.2024.102632
58. Dias JH, Alegre P. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE FÍSICA *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Carbono.*; 2015.

59. Gupta A, Rajawat S, Malik MM. Study of UV-sensitive Ag doped WO₃ prepared using ultra-sonification. *Optik (Stuttg)*. 2021;242:167266. doi:10.1016/j.ijleo.2021.167266
60. Rajesh R, Sujanthi E, Senthil Kumar S, Venkatesan R. Designing versatile heterogeneous catalysts based on Ag and Au nanoparticles decorated on chitosan functionalized graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015;17(17):11329-11340. doi:10.1039/C5CP00682A
61. Choi Y, Bae HS, Seo E, Jang S, Park KH, Kim BS. Hybrid gold nanoparticle-reduced graphene oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes. *J Mater Chem*. 2011;21(39):15431. doi:10.1039/c1jm12477c
62. Ebrahimi P, Kumar A, Khraisheh M. Synergistic effect of zirconia oxygen vacancies and Cu nanoparticles on catalytic conversion of CO₂ to CO at low temperatures. *Int J Hydrogen Energy*. Published online January 30, 2024. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2024.01.193
63. Liu L, Liu N, Dai C, et al. MoS₂ supported Ruthenium nanoparticles with abundant sulfur vacancies significantly improved hydrogen evolution reaction. *Catal Today*. 2024;436:114751. doi:10.1016/J.CATTOD.2024.114751
64. Mengesha DN, Baye AF, Kim H. Modulating effect of urea/melamine on Co²⁺/Co³⁺ ratio of Co₃O₄ microplates for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;57:856-868. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.01.085
65. Boeva O, Kudinova E, Vorakso I, Zhavoronkova K, Antonov A. Bimetallic gold-copper nanoparticles in the catalytic reaction of deuterium-hydrogen exchange: A synergistic effect. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(7):4759-4765. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2021.11.078
66. Rout L, Kumar A, Dhaka RS, Reddy GN, Giri S, Dash P. Bimetallic Au-Cu alloy nanoparticles on reduced graphene oxide support: Synthesis, catalytic activity and investigation of synergistic effect by DFT analysis. *Appl Catal A Gen*. 2017;538:107-122. doi:10.1016/J.APCATA.2017.03.017
67. Didehban A, Zabihi M, Shahrouzi JR. Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy*. 2018;43(45):20645-20660. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.09.127
68. Soltani M, Zabihi M. Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(22):12331-12346. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2020.02.203
69. Zhang H, Zhang L, Rodríguez-Pérez IA, et al. Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Appl Surf Sci*. 2021;540:148296. doi:10.1016/J.APSUSC.2020.148296
70. Wang X, Zhao Y, Peng X, Wang J, Jing C, Tian J. Synthesis and characterizations of CoPt nanoparticles supported on poly(3,4-

- ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) functionalized multi-walled carbon nanotubes with superior activity for NaBH₄ hydrolysis. *Materials Science and Engineering: B*. 2015;200:99-106. doi:10.1016/J.MSEB.2015.07.002
71. Ramírez O, Bonard S, Saldías C, et al. Bimetallic NiPt nanoparticles-enhanced catalyst supported on alginate-based biohydrogels for sustainable hydrogen production. *Int J Biol Macromol*. 2023;225:494-502. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2022.11.106
72. Tiri RNE, Gulbagca F, Aygun A, Cherif A, Sen F. Biosynthesis of Ag–Pt bimetallic nanoparticles using propolis extract: Antibacterial effects and catalytic activity on NaBH₄ hydrolysis. *Environ Res*. 2022;206:112622. doi:10.1016/J.ENVRES.2021.112622
73. Al-Thabaiti SA, Khan Z, Malik MA. Bimetallic Ag-Ni nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(31):16452-16466. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.240
74. 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*. 2023;150:110552. doi:10.1016/j.inoche.2023.110552
75. Zhou S, Cheng L, Huang Y, 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*. 2023;328:122519. doi:10.1016/j.apcatb.2023.122519
76. Al-shaikh H, Lasri J, Knight JG, Al-Goul ST. Palladium mesoporous nanoparticles Pd NPs@[KIT-6] and Pd NPs@[KIT-6]-PEG-imid as efficient heterogeneous catalysts for H₂ production from NaBH₄ hydrolysis. *Fuel*. 2022;325:124962. doi:10.1016/J.FUEL.2022.124962
77. Li H, Hu X, Wang L, Shi L, Isimjan TT, Yang X. Kinetically promoted hydrogen generation by Ru nanoparticles decorated Co₂B₂O₇ on mesoporous carbon spheres with rich oxygen vacancies for NaBH₄ hydrolysis. *Chemical Engineering Journal*. 2024;481:148547. doi:10.1016/j.cej.2024.148547
78. Li F, Li J, Chen L, Dong Y, Xie P, Li Q. Preparation of CoB nanoparticles decorated PANI nanotubes as catalysts for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2021;122:148-156. doi:10.1016/j.jtice.2021.04.051
79. 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 Hydrogen Energy*. 2023;48(25):9285-9305. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.11.325
80. Paksoy A, Kurtoğlu-Öztulum SF, Yağcı MB, Balcı-Çağırın Ö. Low-cost and reusable iron- and nickel-based metal boride nanoparticles for efficient catalytic hydrolysis of

- sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(87):36898-36913. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.08.269
81. Priya TS, Chen TW, Chen SM, et al. Synthesis of perovskite-type potassium niobate using deep eutectic solvents: A promising electrode material for detection of bisphenol A. *Chemosphere*. 2023;318:137948. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.137948
82. Lu CH, Lo SY, Lin HC. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. *Mater Lett*. 1998;34(3-6):172-176. doi:10.1016/S0167-577X(97)00170-5
83. Nico C, Monteiro T, Graça MPF. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Prog Mater Sci*. 2016;80:1-37. doi:10.1016/J.PMATSCI.2016.02.001
84. Morales–Saavedra OG, Chavira E, Shimizu C, Flores–Flores JO, Castañeda-Guzmán R, Mata-Zamora ME. Synthesis–dependent morphological, structural and photophysical properties of semicrystalline KNbO₃:SiO₂ hybrid silicates. *J Solid State Chem*. 2023;317:123712. doi:10.1016/J.JSSC.2022.123712
85. Yan L, Zhang T, Lei W, et al. Catalytic activity of gold nanoparticles supported on KNbO₃ microcubes. *Catal Today*. 2014;224:140-146. doi:10.1016/J.CATTOD.2013.11.033
86. Kang PG, Yun BK, Shin S, et al. Possible origin of stabilized monoclinic structure of KNbO₃ nanomaterials at room temperature. *Materials Science and Engineering: B*. 2016;210:19-23. doi:10.1016/j.mseb.2016.05.007
87. Xu YQ, Wu SY, Wu LN, Zhang LJ. First-principles investigation on the structural, elastic, electronic and optical properties and possible mechanism of the photocatalytic properties for orthorhombic and tetragonal KNbO₃. *Mater Sci Semicond Process*. 2018;75:253-262. doi:10.1016/j.mssp.2017.11.041
88. de Moraes NP, da Silva Souto R, Campos TMB, et al. Using KNbO₃ catalyst produced from a simple solid-state synthesis method in a new piezophotocatalytic ozonation hybrid process. *Ceram Int*. 2023;49(18):30090-30103. doi:10.1016/J.CERAMINT.2023.06.265
89. Liu C, Xu J, Du X, Li Q, Fu Y, Chen M. Synthesis of Ag₂O–KNbO₃ heterojunction photocatalysts with enhanced visible-light-responsive photocatalytic performance for sulfamethoxazole degradation. *Opt Mater (Amst)*. 2021;112:110742. doi:10.1016/j.optmat.2020.110742
90. Li R, Cai Y, Liang S, Aihemaiti A, Zhang Z. Improved piezocatalytic activity with Ag₂O@KNbO₃: Mechanisms and performance in organic pollutant degradation. *Appl Surf Sci*. 2024;644. doi:10.1016/j.apsusc.2023.158811
91. Sherlin V A, Baby JN, Sriram B, Hsu YF, Wang SF, George M. Construction of ANbO₃ (A= Na, K)/f-carbon nanofiber composite: Rapid and real-time electrochemical

- detection of hydroxychloroquine in environmental samples. *Environ Res.* 2022;215:114232. doi:10.1016/j.envres.2022.114232
92. Khan SS, Subhiksha V, Harini G, et al. Integrating N doped KNbO₃ tailored with Sr₂V₂O₇ for escalated performance towards photocatalytic degradation of metronidazole: Insights into mechanism, degradation pathway and its toxicity evaluation. *Surfaces and Interfaces*. Published online June 2024:104610. doi:10.1016/j.surfin.2024.104610
93. Zhang T, Wang D, Wang D, et al. A novel perovskite ferroelectric KNbO₃-Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O₃ nanofibers for photocatalytic hydrogen production. *Appl Surf Sci.* 2022;572. doi:10.1016/j.apsusc.2021.151359
94. Li L, Li D, Zhao Y, et al. Synthesis of CoO/KNbO₃ p-n Heterojunction Photocatalysts with Enhanced H₂ Production. *Catal Letters.* 2021;151(3):755-763. doi:10.1007/s10562-020-03328-3
95. Zhang J, Yue L, Zeng Z, et al. Preparation of NaNbO₃ microcube with abundant oxygen vacancies and its high photocatalytic N₂ fixation activity in the help of Pt nanoparticles. *J Colloid Interface Sci.* 2023;636:480-491. doi:10.1016/J.JCIS.2023.01.049
96. Xu F, Ren J, Ma J, et al. A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH₄ solution catalyzed by Co-based catalysts. *Int J Hydrogen Energy.* 2024;50:827-844. doi:10.1016/j.ijhydene.2023.08.142
97. Saka C, Şahin Ö, Demir H, Karabulut A, Sarikaya A. Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis with a Cu-Co-Based Catalyst: A Kinetic Study. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 2015;37(9):956-964. doi:10.1080/15567036.2011.603023
98. Chong D, Wang N, Su S, Li L. Global warming impact assessment of asphalt pavement by integrating temporal aspects: A dynamic life cycle assessment perspective. *Transp Res D Transp Environ.* 2023;117:103663. doi:10.1016/J.TRD.2023.103663
99. Tumala MM, Salisu A, Nmadu YB. Climate change and fossil fuel prices: A GARCH-MIDAS analysis. *Energy Econ.* 2023;124:106792. doi:10.1016/J.ENERCO.2023.106792
100. Paterson R, Alharbi AA, Wills C, et al. Heteroatom modified polymer immobilized ionic liquid stabilized ruthenium nanoparticles: Efficient catalysts for the hydrolytic evolution of hydrogen from sodium borohydride. *Molecular Catalysis.* 2022;528:112476. doi:10.1016/J.MCAT.2022.112476
101. Zhang H, Zhang L, Rodríguez-Pérez IA, et al. Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Appl Surf Sci.* 2021;540:148296. doi:10.1016/J.APSUSC.2020.148296

102. Yang F, Xiang C, Fang S, et al. Synthesis and catalytic performance of nanoflower-like Ru@CoAl-LDH composite catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *J Alloys Compd.* 2023;945:169280. doi:10.1016/J.JALLCOM.2023.169280
103. Wang X, Sun S, Huang Z, Zhang H, Zhang S. Preparation and catalytic activity of PVP-protected Au/Ni bimetallic nanoparticles for hydrogen generation from hydrolysis of basic NaBH₄ solution. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39(2):905-916. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2013.10.122
104. Li X, Yang N, Cen X, Li S, Zhang L, Lu ZH. Exceptional activity of hollow porphyrin frameworks-confined Ni nanoparticles for hydrogen production from NaBH₄ methanolysis. *Fuel.* 2023;354:129332. doi:10.1016/J.FUEL.2023.129332
105. Mahpudiz A, Lim SL, Inokawa H, Kusakabe K, Tomoshige R. Cobalt nanoparticle supported on layered double hydroxide: Effect of nanoparticle size on catalytic hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis. *Environmental Pollution.* 2021;290:117990. doi:10.1016/J.ENVPOL.2021.117990
106. Nur A, Budiman AW, Jumari A, et al. A Co-Fe/calcium phosphate catalyst improves the release of hydrogen from NaBH₄. *Int J Electrochem Sci.* 2024;19(3):100478. doi:10.1016/J.IJOES.2024.100478
107. Sheebha I, Sebastian A, Vidhya B. An insight on the growth mechanism of Cu₂ZnSnS₄ via hydrothermal route. *J Alloys Compd.* 2023;968:172064. doi:10.1016/J.JALLCOM.2023.172064
108. Priya TS, Chen TW, Chen SM, et al. Synthesis of perovskite-type potassium niobate using deep eutectic solvents: A promising electrode material for detection of bisphenol A. *Chemosphere.* 2023;318:137948. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.137948
109. Wu J, Zhang H, Wang Y, et al. Hydrangea-like NiO@KNbO₃ as catalyst doping for MgH₂: Boosting hydrogen storage performance. *J Alloys Compd.* 2023;961:171160. doi:10.1016/J.JALLCOM.2023.171160
110. Sunagawa Y, Yamamoto K, Takahashi H, Muramatsu A. Liquid-phase reductive deposition as a novel nanoparticle synthesis method and its application to supported noble metal catalyst preparation. *Catal Today.* 2008;132(1-4):81-87. doi:10.1016/J.CATTOD.2007.12.008
111. Guo J, Li X, Duan H, Zhang H, Jia Q, Zhang S. Graphene supported Pt–Ni bimetallic nanoparticles for efficient hydrogen generation from KBH₄/NH₃BH₃ hydrolysis. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(22):11601-11610. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2022.01.174
112. 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 Hydrogen Energy.* 2023;48(34):12814-12825. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2022.12.224

113. Zhang T, Zhao K, Yu J, et al. Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO₃ microcubes. *Nanoscale*. 2013;5(18):8375-8383. doi:10.1039/c3nr02356g
114. Pradhan AK, Halder S, Chakraborty C. Metal–organic framework derived synergistic carbon nanoarchitectures boost bifunctional electrocatalytic performances toward methanol oxidation and oxygen reduction in Pt-nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*. 2024;44:103816. doi:10.1016/J.SURFIN.2023.103816
115. Yu J, Chen Z, Wang Y, et al. Synthesis of KNbO₃/g-C₃N₄ composite and its new application in photocatalytic H₂ generation under visible light irradiation. *J Mater Sci*. 2018;53(10):7453-7465. doi:10.1007/s10853-018-2119-5
116. Zhang W, Xing P, Zhang J, et al. Facile preparation of novel nickel sulfide modified KNbO₃ heterojunction composite and its enhanced performance in photocatalytic nitrogen fixation. *J Colloid Interface Sci*. 2021;590:548-560. doi:10.1016/J.JCIS.2021.01.086
117. Yu J, Chen Z, Zeng L, et al. Synthesis of carbon-doped KNbO₃ photocatalyst with excellent performance for photocatalytic hydrogen production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018;179:45-56. doi:10.1016/j.solmat.2018.01.043
118. Pandey FP, Singh S. Time resolved fluorescence and Raman properties, and zeta potential of zinc ferrite nanoparticles dispersed nematic liquid crystal 4'-heptyl-4-biphenylcarbonitrile (7CB). *J Mol Liq*. 2020;315:113820. doi:10.1016/j.molliq.2020.113820
119. Li J, Yuan Z, Mu Z, Yang Z, Meng F. Synergistic catalytic effect of PdPt bimetallic alloy for room temperature hydrogen detection. *Sens Actuators B Chem*. 2024;405:135404. doi:10.1016/J.SNB.2024.135404
120. Rout L, Kumar A, Dhaka RS, Reddy GN, Giri S, Dash P. Bimetallic Au-Cu alloy nanoparticles on reduced graphene oxide support: Synthesis, catalytic activity and investigation of synergistic effect by DFT analysis. *Appl Catal A Gen*. 2017;538:107-122. doi:10.1016/J.APCATA.2017.03.017
121. Li H, Hu X, Wang L, Shi L, Isimjan TT, Yang X. Kinetically promoted hydrogen generation by Ru nanoparticles decorated CoB₂O₄ on mesoporous carbon spheres with rich oxygen vacancies for NaBH₄ hydrolysis. *Chemical Engineering Journal*. 2024;481:148547. doi:10.1016/J.CEJ.2024.148547
122. Amendola SC, Sharp-Goldman SL, Janjua MS, et al. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2000;25(10):969-975. doi:10.1016/S0360-3199(00)00021-5
123. Li F, Li J, Chen L, Dong Y, Xie P, Li Q. Hydrogen production through hydrolysis of sodium borohydride: Highly dispersed CoB particles immobilized in carbon nanofibers as a novel catalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(56):32145-32156. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2020.08.137

124. Li F, Li J, Chen L, Dong Y, Xie P, Li Q. Preparation of CoB nanoparticles decorated PANI nanotubes as catalysts for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. **J Taiwan Inst Chem Eng.** 2021;122:148-156. doi:10.1016/J.JTICE.2021.04.051