

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanocatalisadores na Evolução de Hidrogênio a partir da Hidrólise de Borohidreto de Sódio

Iterlandes Machado Junior
Doctor Scientiae

VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025

ITERLANDES MACHADO JUNIOR

Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanocatalisadores na Evolução de Hidrogênio a partir da Hidrólise de Borohidreto de Sódio

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientadora: Renata P. Lopes Moreira

Coorientadores: Tiago Almeida Silva
Fabrício V. de Andrade

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

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

T

M149s
2025 Machado Junior, Iterlandes, 1979-
Síntese, caracterização e aplicação de nanocatalisadores na
evolução de hidrogênio a partir da hidrólise de borohidreto de
sódio / Iterlandes Machado Junior. – Viçosa, MG, 2025.
1 tese eletrônica (107 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Renata Lopes Moreira Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2025.

Referências bibliográficas: f. 94-105.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.457>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Hidrogênio - Armazenamento. 2. Catálise. 3. Materiais
nanoestruturados. 4. Hidretos complexos. I. . II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais.
III. Título.

CDD 22. ed. 546.2

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552

ITERLANDES MACHADO JUNIOR

Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanocatalisadores na Evolução de Hidrogênio a partir da Hidrólise de Borohidreto de Sódio

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 18 de junho de 2025.

Assentimento:

Iterlandes Machado Junior
Autor

Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 11/07/2025 às 12:21:12 e pela orientadora em 11/07/2025 às 19:18:02. 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 **QZXF.L821.16HY** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico este trabalho à memória amorosa de minha mãe-Zú, minha vó querida, cuja ternura e amor incondicional seguem vivos em mim. Ao vovô Felipe, cuja serenidade acalmava o tempo e cuja confiança no mundo ensinava esperança. E, com especial carinho, aos meus pais — presentes nos gestos mais delicados e silenciosos: nas roupas lavadas com carinho, nas mamadeiras aquecidas com ternura, nos sonhos embalados no silêncio da noite, tecendo, com amor, os alicerces da minha existência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte infinita de amor e sabedoria, por guiar meus passos, fortalecer minha fé e abençoar-me com oportunidades e conquistas em todos os aspectos da minha vida.

Aos meus avós, José Rodrigues dos Santos (In Memoriam) e Zulmira Pereira dos Santos (In Memoriam), e aos meus pais, Iterlandes Machado e Maria Geralda Rodrigues Machado, por serem os alicerces da minha vida. Através de vocês, aprendi o verdadeiro significado de família, amor e fé, além dos valores e princípios que me tornaram quem sou hoje. Minha eterna gratidão.

À minha amada esposa, Márcia Onísia, e aos meus queridos filhos, Maria Eduarda e Heitor Filipe, cuja presença ilumina minha vida. Pelo amor incondicional, pelo apoio em cada passo e pela dedicação constante, vocês são minha maior força e inspiração para seguir em frente. Sou imensamente grato por sempre tê-los ao meu lado.

À família "Pequi Ruído", que há mais de três décadas cultiva laços de união, amizade e partilha. Juntos, entrelaçamos sonhos, superamos desafios e construímos memórias que atravessam o tempo, fortalecendo nossa essência e nossa história.

Aos queridos professores da Escola Técnica Municipal de Sete Lagoas (ETMSL) — em especial, João Fernandes de Souza (In Memoriam), José Ailton Gonçalves e Luís Cláudio Couto — que, com sabedoria, generosidade e um coração aberto, nos ensinaram muito além do conteúdo das aulas e deixaram uma marca profunda em cada um de nós da turma de Química (1995 – 1998).

Aos professores Efraim Reis, Luiz Cláudio Barbosa, Marcelo Oliveira, Mayura Rubinger, Murilo Cruz Leal (In Memoriam), Per Christian Braathen, Renata Moreira, Richard Walton, Róbson Teixeira, Ross Hatton e Tiago Silva, cuja presença marcante em minha vida e exemplo de dedicação incondicional à pesquisa científica foram essenciais em minha trajetória. Sou profundamente grato por seus ensinamentos, apoio e pela inspiração constante que me proporcionaram ao longo desse caminho.

Aos colegas Aline Santos, Fernanda Bicalho, Gabriel Sperandio, Hauster Campos, Jorge Luiz dos Santos, José Neto, Kleryton Oliveira, Noemi Souza, Ricardo Natalino e Wagner Pereira, por tantas discussões ricas e construtivas em torno dos procedimentos experimentais, das escolhas difíceis e das renúncias que este trabalho exigiu. E aos novos colegas do Richard Walton Research Group (Inorganic Materials Chemistry – IMC) — Alexandria Pauletto, Craig Hiley, Gla Sinted, Harry Brain e Katie Pickering — minha profunda gratidão pelo acolhimento generoso em cada etapa da

minha adaptação e por tornarem mais leve e inspirador o meu percurso científico no Reino Unido. (To my colleagues Aline Santos, Fernanda Bicalho, Gabriel Sperandio, Hauster Campos, Jorge Luiz dos Santos, José Neto, Kleryton Oliveira, Noemi Souza, Ricardo Natalino and Wagner Pereira, for the countless rich and constructive discussions around experimental procedures, difficult choices, and the sacrifices demanded by this work. And to my new colleagues at the Richard Walton Research Group (Inorganic Materials Chemistry – IMC) — Alexandria Pauletto, Craig Hiley, Gla Sinted, Harry Brain, and Katie Pickering — my heartfelt thanks for the genuine welcome at every stage of my adaptation and for making my scientific journey in the UK both lighter and more inspiring.)

Agradeço à University of Warwick, Coventry – Reino Unido, pela oportunidade de participar do Programa de Doutorado-sanduíche no Exterior (PDSE), ampliando meus horizontes acadêmicos e pessoais, aos Departamentos de Química e Física da Universidade Federal de Viçosa, ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais e ao Grupo de Espectrometria, Preparação de Amostras e Mecanização da Universidade Estadual de Campinas, pela disponibilização de equipamentos e suporte técnico. 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).

À equipe da secretaria do DEQ — Alexandre Soares, Guilherme Sampaio, Jorge Arruda, Lucas Coelho, Luciano Botelho e Shirley Reis — pelo profissionalismo e pela atenção dedicada ao acompanhamento do meu processo como discente-servidor. Também sou imensamente grato à Amanda Pinheiro, Marisa Magalhães e Márcia Couto, cujo cafezinho diário não só inspira e mantém meus olhos despertos, mas também renova meus pensamentos a cada dia.

Por fim, minha mais profunda gratidão a todos os colegas do DEQ UFV que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Acróstico de uma nanopartícula animista

Incorporada em um sólido poroso,
Tudo parece diminuto aos olhos do pesquisador.
Em um universo quântico, invisível e misterioso,
Revela-se a verdadeira rosa de Feynman, além de seu escultor.
Luz suave que se irradia
Abrilhanta minha imaginação com seus espectros,
Navega graciosamente entre estruturas cristalinas,
Dança como um balé de fótons e elétrons.
Enquanto isso, os hidretos, em silêncio, ocultam sua essência, beleza e energia.
Sublimam-se no tempo, à espera do instante de se libertar e se transformar.

Iterlandes Machado Junior (1979-)

RESUMO

JUNIOR, Iterlandes Machado, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2025. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanocatalisadores na Evolução de Hidrogênio a partir da Hidrólise de Borohidreto de Sódio**. Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: Tiago Almeida Silva e Fabrício Vieira de Andrade.

A transição para uma matriz energética sustentável depende de fontes limpas e eficientes, sendo o hidrogênio um candidato promissor. No entanto, desafios logísticos, especialmente no armazenamento e transporte, limitam sua implementação em larga escala. Neste contexto, duas abordagens inovadoras foram investigadas para otimizar esses aspectos críticos. Na primeira estratégia, avaliou-se a liberação de hidrogênio utilizando nanopartículas de Ni-Co (NPs Ni-Co) suportadas em pasta eletrolítica reciclada de pilhas. Os catalisadores apresentaram uma estrutura porosa e uma composição enriquecida com óxidos metálicos (ZnO , ZnMn_2O_4) e carbono, resultando em taxas de geração de hidrogênio de até $1823,93 \text{ mL H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ catal min}^{-1}$ a 55°C , com uma energia de ativação de $32,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Além disso, os materiais mantiveram desempenho sustentável ao longo de 16 ciclos de reutilização. Na segunda abordagem, explorou-se, pela primeira vez, o uso de catalisadores à base de niobatos alcalinos (NaNbO_3 e LiNbO_3) decorados com nanopartículas de platina (Pt NPs) na geração de hidrogênio a partir de NaBH_4 . Com tamanhos de partícula inferiores a 20 nm, os catalisadores Pt NPs/ NaNbO_3 e Pt NPs/ LiNbO_3 apresentaram elevadas taxas de geração de hidrogênio, alcançando $2044,9$ e $2303,7 \text{ mL H}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, a 20°C . As energias de ativação correspondentes foram de $35,54$ e $35,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando desempenho superior em comparação com materiais similares. Ambos os materiais mantiveram eficiência catalítica com uma redução inferior a 20% após 10 ciclos de reutilização. Os resultados destacam o potencial de catalisadores avançados, especialmente os derivados de materiais reciclados ou niobatos alcalinos, para a geração sustentável de hidrogênio e a promoção de uma transição energética eficiente e ecológica.

Palavras-chave: Armazenadores de hidrogênio; Catálise; Nanomaterias; Hidretos complexos

ABSTRACT

JUNIOR, Iterlandes Machado, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2025. **Synthesis, Characterization, and Application of Nanocatalysts in Hydrogen Evolution from the Hydrolysis of Sodium Borohydride.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisers: Tiago Almeida Silva and Fabrício Vieira de Andrade.

The transition to a sustainable energy matrix relies on clean and efficient sources, with hydrogen emerging as a promising candidate. However, logistical challenges—particularly in storage and transportation—still hinder its large-scale deployment. In this context, two innovative approaches were investigated to optimize these critical aspects. In the first strategy, hydrogen release was evaluated using Ni-Co nanoparticles (Ni-Co NPs) supported on recycled battery paste. The catalysts exhibited a porous structure and a composition enriched with metal oxides (ZnO, ZnMn₂O₄) and carbon, resulting in hydrogen generation rates of up to 1823.93 mL H₂ gcat⁻¹ min⁻¹ at 55°C, with an activation energy of 32.76 kJ·mol⁻¹. Moreover, the materials maintained stable performance over 16 reuse cycles. In the second approach, the use of alkali niobate-based catalysts (NaNbO₃ and LiNbO₃) decorated with platinum nanoparticles (Pt NPs) was explored for the first time in hydrogen generation from NaBH₄. With particle sizes below 20 nm, Pt NPs/NaNbO₃ and Pt NPs/LiNbO₃ exhibited high hydrogen generation rates, reaching 2044.9 and 2303.7 mL H₂ gcat⁻¹ min⁻¹ at 20°C, respectively. The corresponding activation energies were 35.54 and 35.04 kJ·mol⁻¹, indicating superior performance compared to similar materials. Both catalysts retained catalytic efficiency with less than 20% activity loss after 10 reuse cycles. These results underscore the potential of advanced catalysts, particularly those derived from recycled materials or alkali niobates, for sustainable hydrogen production and the advancement of an efficient and environmentally responsible energy transition.

Keywords: Hydrogen storage; Catalysts; Nanomaterials; Complex hydrides

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2. 1. Evolução da demanda de hidrogênio puro e em mistura com outros gases. Fonte: Velhos (2022).*-----25
- Figura 2. 2. Projetos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) em H₂ no Brasil. Fonte: Miranda (2020).* -----26
- Figura 2. 3. Tecnologia de armazenamento de hidrogênio em estado sólido e a comparação da densidade de energia. Fonte: YAO et al. (2022).* -----29
- Figura 2. 4. Ânion tetraédrico BH₄⁻ em ponte com o cátion Na⁺ para NaBH₄. Fonte: Dragan (2022).* -----30
- Figura 2. 5. Nanopartículas bimetálicas de cobalto e níquel (Co-Ni NPs) em diferentes suportes para a evolução de H₂ a partir de NaBH₄.*-----35
- Figura 3. 1. Desmontagem manual da pilha Zn-C: seção transversal nas extremidades das pilhas, (a); remoção do separador de plástico, (b e c); remoção da haste de grafite, (d); remoção do tambor de zinco, (e); arranjo de todos os componentes da pilha, (f).* -----42
- Figura 3. 2. Sistema utilizado para a reação de hidrólise: (a) banho-maria; (b) termômetro digital; (c) kitassato para evolução de gás; (d) sistema de agitação; (e) medidor de deslocamento de água; (f) sistema aberto para controle de nível; (g) smartphone para coleta de dados; (h) septo de borracha para vedação do sistema e injeção da solução de NaBH₄.* --45
- Figura 3. 3. Pasta eletrolítica obtida de pilhas Zn-C usadas.* -----49
- Figura 3. 4. Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). (a) Pasta Eletrolítica (PE) obtida de pilhas Zn-C gastas. (b) Ni-Co NPs(20:80)/PE.* -----50
- Figura 3. 5. Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX) (a) Pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C. (b) PE decorado com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs(20: 80)/PE).* -----51
- Figura 3. 6. (a) Curvas térmicas (TGA/DTA) dos principais componentes da pasta eletrolítica (PE) obtida a partir de pilhas Zn-C usadas e (b) da pasta eletrolítica decorada com nanopartículas bimetálicas de Ni-Co NPs(20:80)/PE.* -----53
- Figura 3. 7. Espectros Raman da (a) Pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas Zn-C usadas. (b) PE decorada com nanopartículas Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE.* -----54
- Figura 3. 8. Espectros FTIR de Pasta Eletrolítica (PE) obtida de pilhas Zn-C usadas e PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE.* -----55
- Figura 3. 9. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ de (a) pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C e (b) Ni-Co NPs(20:80)/PE.* -----56

Figura 3. 10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de (a) pasta eletrolítica in natura e (b) PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE. -----56

Figura 3. 11. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de (a) pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas usadas de Zn-C. (b) PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE. -----57

Figura 3. 12. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) (a-d) da pasta eletrolítica (PE) e (e-f) da PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE. 58

Figura 3. 13. Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) de (a) pasta eletrolítica (PE) obtida de células Zn-C usadas, (b) PE decorado com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs (20: 80)/PE). -----59

Figura 3. 14. Evolução de hidrogênio de NaBH_4 por pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C e PE decorada com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs/PE). Condições experimentais: 1,0 mL de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); Massa de suporte (PE): 100 mg; 0,70 mmol (Ni+Co); Temperatura = 296,15 K. -----59

Figura 3. 15. (a) Efeito da concentração de NaBH_4 no volume de H_2 produzido. (b) Relação entre taxa de geração de hidrogênio (r) e concentração de NaBH_4 e determinação da ordem de reação. Condições experimentais: quantidade de catalisador Ni Co NPs (20:80)/PE foi fixado em 0,7 mmol (Ni + Co); massa suporte de 100 mg e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$) em água ultrapura (tipo Milli-Q), sob agitação à temperatura de 298,15 K. -----61

Figura 3. 16. (a) Efeito da dose de catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE sobre o volume de H_2 produzido. (b) Relação entre taxa de geração de hidrogênio (r) e dose do catalisador (Ni Co/PE) para determinar a ordem da reação. Condições experimentais: massa suporte de 100 mg e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$) em água ultrapura (tipo Milli-Q), sob agitação à temperatura de 298,15 K. -----62

Figura 3.17. (a) Efeito da concentração de NaOH no volume de H_2 produzido. Relação entre taxa de geração de hidrogênio (r) e concentração de NaOH e (b) determinação da ordem de reação. Condições experimentais: massa de 100 mg de suporte, 0,7 mmol (Ni + Co) de catalisador Ni-Co NPs (20:80) e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes concentrações de NaOH, sob agitação à temperatura de 298,15K. -----63

Figura 3. 18. (a) Efeito da temperatura no volume de H_2 produzido. (b) Correlação entre $\ln k$ versus $1/T$, para a faixa de 293,15 a 328,15 K. Condições experimentais: massa de 100 mg de suporte, 0,7 mmol (Ni + Co) de catalisador Ni-Co NPs (20:80) e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação. -----64

Figura 3. 19. Reúso (a) e Durabilidade (b) do catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE. Condições experimentais: massa de 100 mg de suporte, 0,7 mmol (Ni + Co) de catalisador Ni-Co NPs (20:80) e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação à temperatura de 298,15K. -----66

<i>Figura 4. 1. Diagrama da metodologia utilizada para sintetizar as nanopartículas de LiNbO₃ e NaNbO₃ via método de Pechini. Fonte: Elaboração própria.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4. 2. Difractogramas obtidos para amostras sintetizadas de (a) niobato de lítio e (b) niobato de sódio.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4. 3. Imagens MEV de LiNbO₃ sintetizado em diferentes ampliações (a-c) e imagens de NaNbO₃ sintetizado em diferentes ampliações (d-f).</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4. 4. Imagens MET de LiNbO₃ sintetizado (a-c) e Pt NPs-LiNbO₃ (d-f).</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4. 5. Imagens MET de NaNbO₃ sintetizado (a-c) e Pt NPs-NaNbO₃ (d-f).</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4. 6. Evolução do hidrogênio a partir do NaBH₄ por nanopartículas metálicas decoradas em (a) NaNbO₃ e (b) LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,1 K.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4. 7. Evolução do hidrogênio a partir do NaBH₄ por nanopartículas de platina decoradas em NaNbO₃ e LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4. 8. Evolução do hidrogênio a partir de diferentes concentrações de NaBH₄ por nanopartículas metálicas decoradas em (a) NaNbO₃ e (b) LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4. 9. ln (k) vs ln (concentração molar de NaBH₄) de (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4. 10. Evolução de hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH₄ em diferentes dosagens de catalisador (0,0133, 0,0267, 0,0533 e 0,1067 mmol Pt). (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4. 11. ln (k) vs ln (dosagem de catalisador) de (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4. 12. Evolução do hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH₄ em diferentes concentrações de NaOH usando (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4. 13. ln (k) vs ln (concentração molar de NaOH) de (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹) em soluções de NaOH, agitação constante e temperatura de 298,15 K.</i>	<i>85</i>

Figura 4. 14. Avaliação da temperatura em evolução do hidrogênio a partir do NaBH₄ por (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de massa de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante. 86

Figura 4. 15. Gráficos de Arrhenius de taxas de geração de hidrogênio a partir do NaBH₄ por (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante..... 86

Figura 4. 16. (a) Evolução do hidrogênio da hidrólise de NaBH₄ em H₂O e D₂O (b) Efeito Isotópico Cinético (EIC). Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), volume: 2 mL, agitação constante, e temperatura de 298,15 K. 88

Figura 4. 17. Reutilização dos catalisadores (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃ na evolução de hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH₄. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K..... 89

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2. 1. Nanopartículas bimetálicas de cobalto e níquel (Co-Ni NPs) em diferentes suportes para a evolução de H₂ a partir de NaBH₄.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 3. 1. Análise elementar de componentes presentes pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C determinadas por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 3. 2. Informações sobre os picos de intensidade obtidos a partir da Espectroscopia de Difração de Raios X (XRD) da Pasta Eletrolítica (PE) extraída de pilhas Zn-C gastas e PE decorada com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs (20:80)/PE).</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 5. 1. Comparação dos nanocatalisadores sintetizados neste trabalho para uso na evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄.</i>	<i>92</i>

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1. Siglas Institucionais e Programas

AIE: Agência Internacional de Energia

CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CGEE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DEQ: Departamento de Química

EPE: Empresa de Pesquisa Energética

FAPEMIG: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais

IMC: Inorganic Materials Chemistry (University of Warwick)

ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

PDSE: Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior

UFV: Universidade Federal de Viçosa

UNIFEI: Universidade Federal de Itajubá

2. Abreviaturas Químicas

BH_4^- : Ânion borohidreto

CH-s: Hidratos de clatrato

CNT: Nanotubos de carbono

Co: Cobalto

D_2O : Água pesada (óxido de deutério)

H_2 : Hidrogênio

H_2O : Água

LiNbO_3 : Niobato de lítio

MOF: *Metal-Organic Framework*

NaBH_4 : Borohidreto de sódio

NaBO_2 : Metaborato de sódio

NaNbO_3 : Niobato de sódio

NaOH : Hidróxido de sódio

NH_3BH_3 : Borano de amônia

Ni: Níquel

PE: Pasta eletrolítica

Pt: Platina

Pt NPs: Nanopartículas de platina

rGO: Óxido de grafeno reduzido

ZnMn₂O₄: Manganato de zinco

ZnO: Óxido de zinco

3. Unidades e Símbolos

%: Porcentagem

°C: Grau Celsius

ASE: Área Superficial Específica

g: Grama

HGR: Taxa de Geração de Hidrogênio (*Hydrogen Generation Rate*)

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: Quilojoule por mol (energia de ativação)

K: Kelvin

L: Litro

min^{-1} : Por minuto (taxa de reação)

mL: Mililitro

mol: Mol

4. Técnicas Analíticas Detalhadas

DRX (XRD): Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction*)

EDS: Espectroscopia de Dispersão de Energia

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HRTEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

ICP-MS: Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MET (TEM): Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

Raman: Espectroscopia Raman

SAED: Difração de Elétrons de Área Seleccionada

TGA/DTA: Análise Termogravimétrica / Análise Térmica Diferencial

SUMÁRIO

ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
CAPÍTULO 1	19
Justificativa e Objetivos	19
1.1. Justificativa	20
1.2. Objetivos	22
1.2.1. <i>Objetivo Geral</i>	22
1.2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	22
CAPÍTULO 2	23
Revisão da Literatura	23
2.1. Transição Energética	24
2.2. Armazenamento Químico de Hidrogênio em Estado Sólido	27
2.3. Hidrólise catalítica de NaBH₄	31
2.4. Catalisadores usados na evolução de H₂ a partir de NaBH₄	34
CAPÍTULO 3	40
Evolução eficiente de hidrogênio a partir de NaBH ₄ usando nanopartículas bimetálicas (Ni-Co) suportadas em pasta eletrolítica de pilhas de Zn-C usadas	40
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1.1. <i>Padrões e Reagentes</i>	41
3.1.2. <i>Obtenção e processamento de pasta eletrolítica</i>	41
3.1.3. <i>Síntese de pasta eletrolítica decorada com nanopartículas bimetálicas</i>	42
3.1.4. <i>Caracterização de materiais</i>	43
3.1.5. <i>Evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄</i>	45
3.1.6. <i>Avaliação dos parâmetros de reação</i>	46
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.2.1. <i>Caracterização do material</i>	49
3.2.2. <i>Evolução do hidrogênio</i>	59
3.2.2.1. <i>Efeito da concentração de NaBH₄</i>	61
3.2.2.2 <i>Efeito da dose do catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE</i>	62
3.2.2.3. <i>Efeito da concentração de NaOH</i>	63

3.2.2.4. Efeito da temperatura	64
3.2.2.5. Reúso e durabilidade de Ni-Co NPs (20:80)/PE.....	65
3.3. CONCLUSÃO.....	67
CAPÍTULO 4	68
Nanopartículas de platina decoradas em MNbO ₃ (M = Na, Li) como catalisador para aprimoramento da geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH ₄	68
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1.1. Padrões e Reagentes	69
4.1.2. Síntese de MNbO ₃ (M = Na, Li)	69
4.1.3. Preparação de fotocatalisadores nanoestruturados MNbO ₃ (M = Na, Li) decorados com nanopartículas metálicas.....	70
4.1.4. Caracterização do catalisador.....	71
4.1.5. Procedimento geral para evolução do hidrogênio	71
4.1.6. Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR).....	72
4.1.7. Estudos cinéticos.....	72
4.1.8. Ensaio de efeito isotópico cinético	73
4.1.9. Taxa de evolução do hidrogênio e energia de ativação	74
4.1.10. Reúso do catalisador	74
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.2.1. Difração de raios X	74
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET)	76
4.2.4. Área superficial específica (ASE).....	79
4.2.5. Aplicação de Pt NPs/MNbO ₃ na hidrólise de NaBH ₄	79
4.2.6. Estudos cinéticos: efeito da concentração de NaBH ₄	81
4.2.7. Estudos cinéticos: efeito da dose do catalisador.....	82
4.2.8. Estudos cinéticos: efeito da concentração de NaOH	83
4.2.9. Estudos cinéticos: efeito da temperatura	85
4.2.10. Efeito Isotópico Cinético (EIC)	87
4.2.11. Reutilização do catalisador	88
4.3. CONCLUSÃO.....	89
CAPÍTULO 5	91
Considerações finais e perspectivas para trabalhos futuros.....	91
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE A - PRODUÇÕES TÉCNICAS RELACIONADAS	106

CAPÍTULO 1

Justificativa e Objetivos

1.1. Justificativa

A produção de hidrogênio apresenta elevado potencial para impulsionar a transição energética global, atuando como vetor energético estratégico na mitigação das emissões de gases de efeito estufa. Tal potencial decorre de sua elevada densidade energética gravimétrica em comparação aos combustíveis fósseis, além da geração de vapor d'água como único subproduto da combustão. No entanto, a ampla adoção do hidrogênio como fonte de energia ainda é limitada por desafios técnicos e econômicos associados ao seu armazenamento e transporte, os quais geralmente envolvem processos de compressão ou liquefação. Tais métodos são onerosos e apresentam riscos, devido às propriedades físico-químicas do hidrogênio, como sua baixa densidade, elevado ponto de difusão, baixo ponto de ebulição e alta inflamabilidade.

Nesse contexto, o armazenamento químico de hidrogênio em materiais sólidos, como o borohidreto de sódio (NaBH_4), desponta como uma alternativa promissora. O NaBH_4 possui elevada capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio (10,8% em massa) e permite a liberação de H_2 por meio de hidrólise, sob condições ambientais brandas (temperatura ambiente e pressão atmosférica), oferecendo um processo mais seguro e ambientalmente favorável. No entanto, a reação apresenta cinética lenta, sendo necessária a utilização de catalisadores para viabilizar sua aplicação prática.

Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo a síntese e caracterização de novos nanocatalisadores para promover a liberação de hidrogênio via hidrólise do NaBH_4 .

Esta pesquisa alinha-se diretamente aos seguintes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU):

ODS 7 – Energia Acessível e Limpa: Contribui para o desenvolvimento de fontes alternativas de energia limpa, por meio da produção sustentável de hidrogênio.

ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura: Envolve o uso de nanopartículas bimetálicas e materiais avançados, como perovskitas, impulsionando a inovação em catalisadores e tecnologias sustentáveis.

ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis: Propõe a reutilização de resíduos industriais, como a pasta eletrolítica de pilhas Zn-C, promovendo a economia circular e a minimização do descarte de materiais.

ODS 13 – Ação Contra a Mudança Global do Clima: Favorece a redução das emissões de gases de efeito estufa por meio da substituição de combustíveis fósseis, contribuindo para estratégias de mitigação das mudanças climáticas.

Embora haja potencial de impacto em outros ODS, os mencionados constituem os mais diretamente relacionados à proposta de novas rotas sustentáveis para a geração e uso do hidrogênio.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo sintetizar nanocatalisadores à base de Ni, Co e Pt os quais serão dispersos em dois diferentes suportes, incluindo (i) pasta eletrolítica obtida diretamente de pilhas Zn-C usadas e (ii) niobatos de metais alcalinos, como sódio e lítio e aplicá-los na evolução de hidrogênio por meio da hidrólise de NaBH_4 .

1.2.2. Objetivos Específicos

(1) Sintetizar nanocatalisadores (NPs de Co-Ni e NPs de Pt) e dispersá-los, respectivamente, em duas matrizes distintas: uma pasta eletrolítica *in natura* obtida a partir do processamento de pilhas Zn-C, e niobatos de metais alcalinos, especificamente de sódio e lítio;

(2) Caracterizar os nanocatalisadores obtidos (Co-Ni NPs/PE e Pt NPs/ MNbO_3 (M = Na, Li) por meio de diversas técnicas, incluindo Espectroscopia no Infravermelho, Difração de Raios X, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Microscopia Eletrônica com Plasma Indutivamente Acoplado;

(3) Avaliar os efeitos catalíticos dos novos materiais na taxa de produção de hidrogênio (H_2) por meio da hidrólise de borohidreto de sódio em um sistema estático. Além disso, realizar um estudo cinético para determinar a eficiência máxima desses catalisadores.

CAPÍTULO 2

Revisão da Literatura

2.1. *Transição Energética*

O modelo econômico vigente apoia-se na ideia de crescimento contínuo, o que implica em aumento constante do consumo, da produção e, por conseguinte, do lucro. No entanto, muitas vezes, os limites físicos do planeta são desconsiderados, como a escassez dos recursos naturais e os impactos provocados pela degradação ambiental. Com o crescimento populacional incessante e a elevação da demanda por energia, os combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, continuam a ser a principal fonte energética, sustentando, em tese, o desenvolvimento e o progresso social (ABABALLI; GILANI; PASIKHANI, 2023).

Em 2015, 195 países assinaram o Acordo de Paris para conter o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C. Entretanto, de acordo com o relatório *Statistical Review of World Energy*, em 2022 houve um recorde de emissão de 39,3 mil milhões de toneladas de equivalente dióxido de carbono, representando um aumento de 0,8% em relação a 2021. As emissões provenientes do consumo de energia contribuíram com 87% do total das emissões globais (Davenport; Wayth, 2023). Nesse cenário crítico, o teto de aquecimento global será atingido antes de 2050.

Em 2022, a procura de petróleo foi 0,65 Mb/d (0,7%) abaixo dos níveis de 2019. A quota do carvão no setor da energia situou-se em cerca de 35%, enquanto a quota da produção de gás permaneceu próxima do seu nível médio de 10 anos, de 23% (Davenport; Wayth, 2023). Por outro lado, também em 2022, a quota de energias renováveis, excluindo hídrica, continuou a sua tendência crescente, impulsionada pela nova construção recorde de energia solar e eólica. A participação de tais fontes na produção global total de eletricidade atingiu 14%, superior à da energia nuclear (9%) (Davenport; Wayth, 2023). Entretanto, tais fontes de energia são intermitentes, dependentes de condições climáticas e geográficas.

A geração de hidrogênio pode fortalecer a transição energética mundial pois, é capaz de contribuir com as mudanças necessárias para reduzir as emissões de

gás carbônico em 60% nesse período. Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), vinculada ao Ministério de Minas e Energia, a demanda mundial por hidrogênio foi de 115 Mt, sendo 73 Mt de hidrogênio puro no ano de 2018 (GIZ, 2021).

Na Figura 2.1 é apresentada a demanda de hidrogênio, tanto puro quanto em mistura com outros gases, ao longo das últimas décadas. A maior parcela desse aumento na demanda pode ser atribuída à atividade de refino de óleo combustível, juntamente com o crescimento contínuo da demanda global por fertilizantes, nos quais a amônia é utilizada como principal insumo (GIZ, 2021).

No Brasil, a Petrobrás é o principal produtor de hidrogênio usando a tecnologia de reforma à vapor. A finalidade da geração de hidrogênio na sua cadeia de produção visa a adequação da qualidade da gasolina, diesel e lubrificantes, em processos de hidrotratamento. Verifica-se que entre os anos de 2015 e 2019 a média produzida foi de aproximadamente 400000 T/ano (GIZ, 2021).

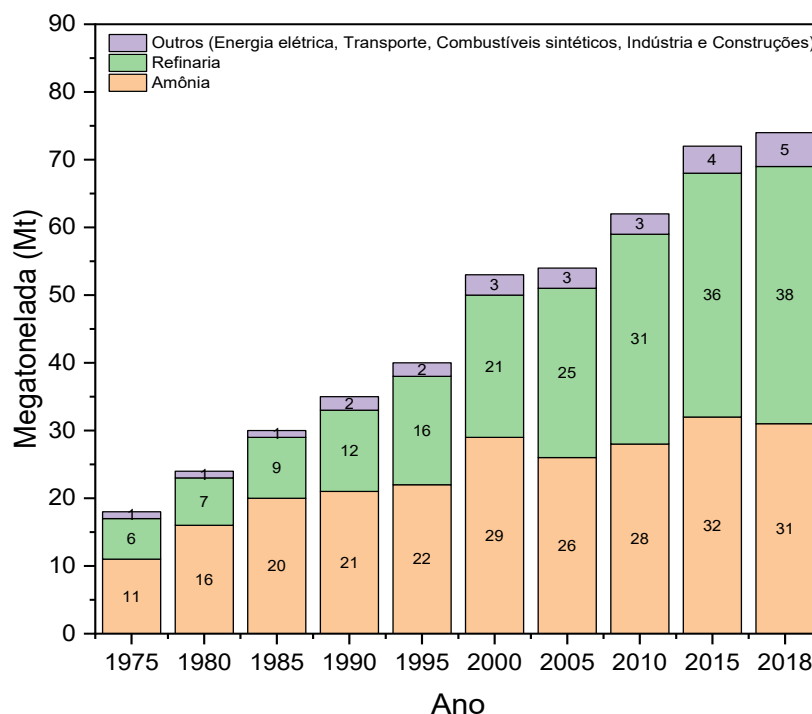


Figura 2. 1. Evolução da demanda de hidrogênio puro e em mistura com outros gases. Fonte: Velhos (2022).

Há consenso na comunidade internacional que a transição da infraestrutura energética atual para uma infraestrutura baseada no hidrogênio, e outros combustíveis alternativos, levará décadas, pois barreiras técnicas, econômicas e institucionais deverão ser suplantadas. Ademais, os sistemas de produção, armazenamento, transporte, distribuição e conversão do hidrogênio ainda enfrentam gargalos tecnológicos e econômicos (CGEE, 2010). Dentre os principais projetos de inovação em pesquisa e desenvolvimento de hidrogênio desenvolvidos no Brasil (Figura 2.2), cerca de 66% estão relacionados à sua produção, 13% sobre células a combustível e 9% com o armazenamento (Miranda, 2020).

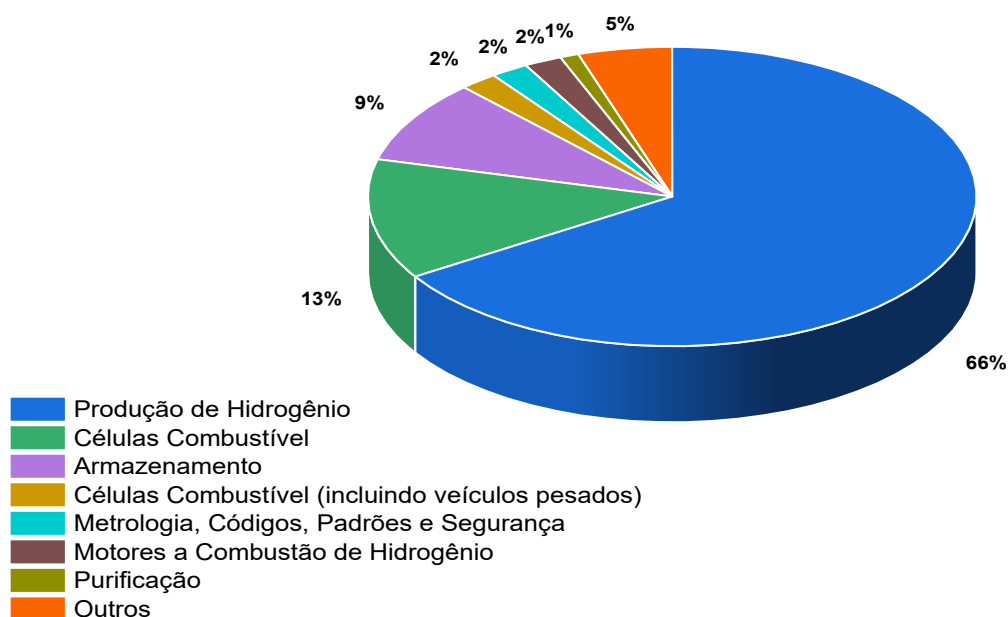


Figura 2. 2. Projetos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) em H2 no Brasil. Fonte: Miranda (2020).

Conforme evidenciado pelos dados estatísticos da Agência Internacional de Energia (AIE), em 2018, os combustíveis fósseis contribuíram com mais de 80% do suprimento energético global (WANG, 2021). Contudo, os combustíveis fósseis apresentam riscos substanciais ao meio ambiente e à saúde pública devido à emissão de dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e enxofre, contribuindo para fenômenos como mudanças climáticas, precipitação ácida e aumento do efeito estufa (KAYA et al., 2024). Assim, o avanço e a utilização

de fontes de energia renovável para substituir a dependência excessiva de recursos energéticos não renováveis tornaram-se uma tendência inevitável em escala global, impulsionados pela crise energética mundial e pela crescente preocupação com a preservação ambiental (XU et al., 2024).

O hidrogênio tornou-se um combustível atraente e um transportador de energia promissor para aplicações futuras em resposta aos desafios energéticos em ascensão (WANG et al., 2024; XU et al., 2024).

As técnicas de geração de hidrogênio são divididas em rotas não aquosas (reforma de gás, biomassa, síntese nuclear) e aquosas (fotocatalítico, eletrolítico e por hidrólise) (YUN et al., 2024). O processo de produção de hidrogênio mais extensamente adotada nos anos recentes é a reforma a vapor do gás natural, representando mais de 45% da produção total de hidrogênio, seguida pela reforma do petróleo e a gaseificação do carvão (JI; WANG, 2021).

Com o intuito de confrontar a tendência do aquecimento global, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) propôs a limitação do aumento da temperatura a não mais que 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais, almejando alcançar emissões líquidas de CO₂ igual a zero até 2050 (JI; WANG, 2021).

2.2. Armazenamento Químico de Hidrogênio em Estado Sólido

A utilização do hidrogênio como vetor energético tem origens datadas de 1972, quando o artigo publicado, intitulado "*The Hydrogen Economy - an Ultimate Economy?*", foi divulgado (BOCKRIS, 2013). A energia derivada do hidrogênio é uma das principais formas de energia renovável. Em comparação com os combustíveis convencionais, o hidrogênio não é tóxico, e o processo de conversão energética é notavelmente limpo. Além disso, o gás hidrogênio possui uma alta densidade energética de 143 MJ kg⁻¹ (CHANG et al., 2024; SHIN et al., 2024), sendo 2,2 vezes maior que a do gás natural, 2,75 vezes maior que a da gasolina e 3 vezes maior que a do petróleo e, portanto, uma opção atraente como reserva energética

estratégica (MØLLER et al., 2017; XU et al., 2024). O uso do gás para produção de energia é livre de materiais como CO₂ e CO, e a água convertida a partir da energia do hidrogênio é reutilizável, portanto, o hidrogênio é uma energia limpa muito promissora que pode substituir os combustíveis fósseis (CHANG et al., 2024).

Porém, devido à sua baixa densidade (0,0899 g L⁻¹) e ponto de ebulição (20,37 K), métodos de armazenamento como compressão ou liquefação de gás permanecem impraticáveis do ponto de vista econômico e de segurança. Para enfrentar esses desafios, o armazenamento em estado sólido surge como uma alternativa atraente (YAO et al., 2022). Entre os materiais de armazenamento de hidrogênio no estado sólido, destaca-se o borohidreto de sódio (NaBH₄). Contudo, avanços adicionais são necessários em termos de segurança e eficiência na utilização do hidrogênio devido às suas características físico-químicas. A baixa densidade na fase gasosa, que é de apenas 0,0838 kg m⁻³, é um dos principais entraves do uso de H₂ como fonte de energia (EKINCI et al., 2024; SHIN et al., 2024).

Para enfrentar os desafios relacionados ao armazenamento e transporte de hidrogênio, o método de armazenamento em estado sólido (Figura 2.3), especialmente por meio de hidretos, emerge como uma alternativa altamente promissora. Isso se deve à sua notável capacidade de produzir hidrogênio e à estabilidade intrínseca do processo (Yao *et al.*, 2022). Esse armazenamento pode ser dividido em duas categorias principais: (1) Fisissorção ou adsorção física, que ocorre pela atração envolvendo forças de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, e (2) Quimissorção, que se manifesta quando as moléculas de hidrogênio reagem quimicamente com materiais em estado sólido, resultando na formação de hidretos estáveis. Esses hidretos podem ser classificados em três categorias distintas: hidretos elementares, hidretos intermediários e hidretos complexos.

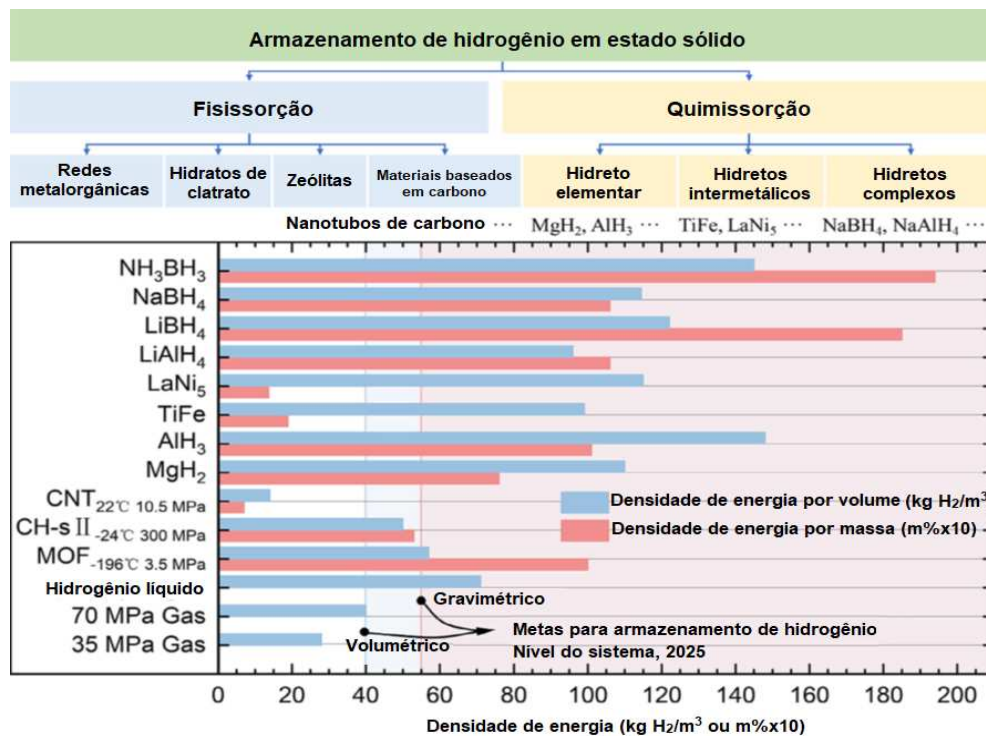


Figura 2. 3. Tecnologia de armazenamento de hidrogênio em estado sólido e a comparação da densidade de energia. Fonte: YAO et al. (2022).

Como apresentado na Figura 2.3, os materiais típicos para a fisissorção incluem estruturas metal-orgânicas (MOF), hidratos de clatrato (CH-s), zeólitas, nanotubos de carbono (CNT). Porém, estes são relativamente inferiores em comparação com os materiais leves de armazenamento de hidrogênio em estado sólido (LSHS, do inglês *“Light-weight Solid-state Hydrogen Storage”*) em termos de densidade de energia e condições operacionais (Yao *et al.*, 2022). Para LSHS, a liberação de hidrogênio, no entanto, necessita de alta temperaturas, acima de 650 °C para Li, por exemplo, como resultado da alta entalpia de formação (Akdin; Demirci; Miele, 2011).

Portanto, ao longo dos anos, diversas novas soluções de armazenamento têm sido propostas, incluindo aquelas que envolvem materiais químicos para armazenamento de hidrogênio. Exemplos comuns de materiais para armazenamento de hidrogênio em fase líquida incluem solução aquosa de

borohidreto de sódio, borano de amônia, hidrazina hidratada, além de hidretos de alumínio, lítio e magnésio (BEHESHTI et al., 2024; SHI, Luyan et al., 2023).

Desde os estudos de Schlesinger e colaboradores (Schlesinger *et al.*, 1953), sobre o uso do NaBH_4 como transportador de energia, avanços nesse campo têm aumentado a fim de se obter hidrogênio nas condições de temperatura e pressão ambiente (25°C , 1 atm). O NaBH_4 é um hidreto metálico sólido branco com massa molar de $37,83 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $1,07 \text{ g cm}^{-3}$ (SHIN et al., 2024). Sob condições padrão de temperatura e pressão (25°C ; 1 atm), 1 g de NaBH_4 produz 2,3 L de hidrogênio (MOHAMMAD POUR; PAYDAR, 2022). De acordo com Dragan (2022), o ânion tetraédrico (BH_4^-) interage eletrostaticamente com o cátion Na^+ através das faces tetraédricas (Figura 2.4). Ele é um material de armazenamento de hidrogênio muito estudado devido à sua alta capacidade teórica de armazenamento de 10,8% e sua hidrólise ocorre conforme Equação 2.2, estabilidade, facilidade de armazenamento, reações moderadas e produtos ecologicamente corretos, além de sua espontaneidade e baixo volume (EKINCI et al., 2024). Outros desafios estão associados ao sistema, como transferência de massa limitada, vaporização de água durante a reação, formação de metaborato como subproduto, que requerem excesso de água, entre outros. Estes fatores dificultam a obtenção de um rendimento de hidrogênio que corresponda à sua capacidade de armazenamento teórica (DEMIRCI et al., 2010; DRAGAN, 2022).

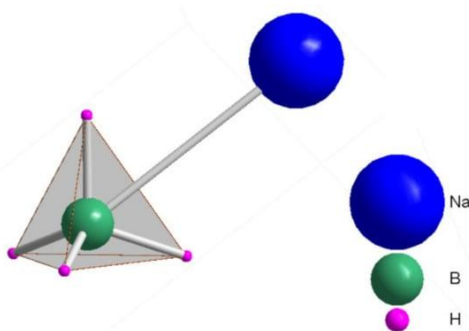
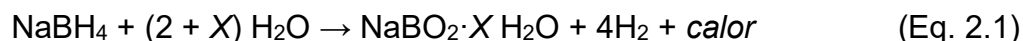


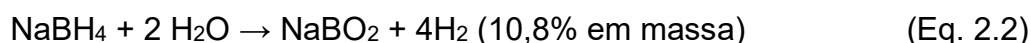
Figura 2. 4. Ânion tetraédrico BH_4^- em ponte com o cátion Na^+ para NaBH_4 . Fonte: Dragan (2022).

2.3. Hidrólise catalítica de NaBH₄

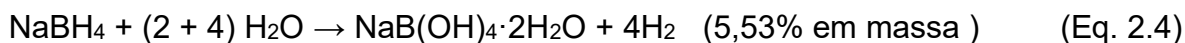
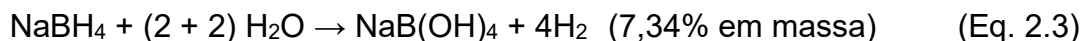
De acordo com Solovev e colaboradores (SOLOVEV et al., 2024), a hidrólise de NaBH₄ em meio aquoso pode ser representada pela Equação 2.1, que descreve o processo global da reação:



Apesar do rendimento teórico máximo em massa de hidrogênio ser de 10,8%, conforme indicado na Equação 2.2, esse valor raramente é alcançado experimentalmente.



Tal discrepância deve-se, principalmente, à ocorrência de reações laterais competitivas, que favorecem a formação de diferentes espécies de borato, como ilustrado nas Equações 2.3 e 2.4:



O principal fator que limita o rendimento em massa de hidrogênio é a proporção de água disponível na reação. Para evitar a precipitação de subprodutos à temperatura ambiente, utilizam-se normalmente sistemas com uma razão molar NaBH₄:H₂O ≥ 1:13 (X ≥ 11), o que favorece a solubilidade dos produtos e mantém o sistema homogêneo.

A hidrólise do NaBH₄ é exotérmica, com um calor de reação de -210 kJ/mol. A solubilidade do NaBH₄ em água é de aproximadamente 550 g/L, e a taxa de reação é considerada lenta (SHIN et al., 2024). A fim de minimizar a hidrólise espontânea do NaBH₄ em solução aquosa, pode-se alcalinizar o sistema com NaOH. Isso desacelera a cinética de auto hidrólise do NaBH₄, permitindo a manutenção de soluções estáveis desse composto. Essas soluções servem como reservas para a produção de hidrogênio e podem ser ativadas conforme necessário

utilizando um catalisador adequado (ABABAIL; GILANI; PASIKHANI, 2023). A remoção de $B(OH)_4^-$ da superfície do catalisador é afetada pela concentração de NaOH, permitindo a regeneração do sítio ativo envolvido na reação. Contudo, concentrações elevadas de NaOH podem diminuir a atividade química da água, resultando em um efeito supressor na taxa de hidrólise (PATEL; FERNANDES; MIOTELLO, 2009).

A cinética da hidrólise da solução de $NaBH_4$ em catalisadores à base de metal é afetada por vários fatores, como a dose do catalisador, a concentração de $NaBH_4$, a temperatura e a concentração de NaOH (XU et al., 2024). Portanto, o desenvolvimento e a otimização de catalisadores economicamente viáveis, durável, estáveis e altamente eficazes para a hidrólise de soluções estáveis de $NaBH_4$ desempenham uma função crucial no avanço da energia do hidrogênio (ABABAIL; GILANI; PASIKHANI, 2023).

Cerca de 80,2% das pesquisas sobre $NaBH_4$ de 2014 a 2021 focaram em catálise (SHIN et al., 2024). Duas abordagens principais são destacadas para acelerar a propriedade catalítica, como (i) o ajuste do componente ativo do catalisador e (ii) o emprego de um suporte adequado para preparar o catalisador.

Inicialmente, o ajuste do componente ativo do catalisador utilizando metais como Ru, Pt e Pd é comum, mas metais não preciosos são, em geral, preferidos devido ao seu menor custo e abundância (SHI, Luyan et al., 2023). Vários trabalhos envolvendo nanopartículas de platina em diferentes suportes são descritos na literatura. Altaf e colaboradores empregaram um suporte de dióxido de titânio modificado com rutênio e platina para a hidrólise de $NaBH_4$ (ALTAF et al., 2023). De acordo com os autores, o catalisador Pt/TiO₂ exibiu uma taxa de geração de hidrogênio (HGR) de $140 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ (a 25 °C) e demonstrou reutilização ao longo de seis ciclos. Dai e colaboradores utilizaram Pt/Al₂O₃ suportado em monólito de cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) como catalisador para a hidrólise de $NaBH_4$ em um reator de fluxo (DAI et al., 2019). Segundo os autores, o catalisador apresentou excelente estabilidade contra agregação e lixiviação de metais. Huff e

colaboradores sintetizaram nanopartículas de platina estabilizadas com β -ciclodextrina para aplicação como catalisador homogêneo (HUFF et al., 2021). O sistema apresentou uma energia de ativação de $39,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, HGR de $0,816 \text{ mL min}^{-1} \text{ mL}_{\text{cat}}^{-1}$ a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ (295 K) sob pH 7. Biehler e colaboradores sintetizaram nanopartículas de platina suportadas em esferas de carbono nanodimensionadas fundidas (BIEHLER et al., 2023). Este material foi utilizado na hidrólise de NaBH_4 , demonstrando uma energia de ativação de $53,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e HGR of $0,0438 \text{ mL min}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ sob pH = 6 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzundurukan e Devrim sintetizaram o catalisador de platina suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas, que exibiram uma energia de ativação de $27,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (UZUNDURUKAN; DEVRIM, 2019).

Ligas binárias ou multicomponentes, como Co-B, Pt-Co e Ni-B, também mostraram melhorias significativas na interação sinérgica entre diferentes elementos (REN et al., 2024). O elemento B possui a capacidade de modular a estrutura eletrônica e reorganizar a densidade da nuvem de elétrons (LI et al., 2024), enquanto a dopagem com átomos altamente eletronegativos, como Co para P, pode modular o ambiente eletrônico dos sítios ativos do metal, melhorando a eficiência do catalisador pela adsorção mais eficiente das moléculas reagentes (SHI et al., 2023; SUN et al., 2018). Por exemplo, o efeito sinérgico das interfaces Co-CoP demonstrou proporcionar estabilidade, reúso e atividade catalítica aprimorada na hidrólise de bromano de amônia (NH_3BH_3) através do método de deslocamento de água (MEHDI et al., 2023).

O uso de um suporte apropriado na preparação do catalisador é crucial para reduzir a aglomeração e melhorar sua atividade e estabilidade (REN et al., 2024). Os suportes demonstram influência benéfica na atividade catalítica devido às suas estruturas porosas e à área superficial do catalisador. Adicionalmente, possibilitam uma série de interações, incluindo as de Van der Waals, transferências de elétrons, variações nas estruturas superficiais de interface e adesões entre o material suportante e o catalisador ativo (ONAT et al., 2024). Por exemplo, suportes adequados, como nanotubos de carbono, espuma de níquel e esferas ocas de carbono, são capazes de melhorar a dispersão do metal, reduzir a quantidade de

metais preciosos, diminuir custos, aumentar a atividade catalítica e prolongar a vida útil do catalisador (LI, Huatong et al., 2024).

A nanotecnologia proporciona materiais altamente eficazes, com projeto estrutural exclusivo e vastas aplicações potenciais em soluções de remediação ambiental. Os nanocatalisadores, com suas características singulares, reatividade, amplas áreas superficiais e eficiências catalíticas prolongadas, desempenham um papel crucial na pesquisa de catálise ambientalmente amigável, contribuindo para mitigar o problema da poluição (UMAZ, 2023). Por essa razão, há um estímulo para a realização de novos estudos nesta área.

2.4. Catalisadores usados na evolução de H_2 a partir de $NaBH_4$

A escolha do catalisador depende de suas características, sendo influenciada por fatores como estabilidade, custo e disponibilidade. Vários catalisadores podem ser usados na evolução do hidrogênio a partir do $NaBH_4$. Paládio, platina, ródio e rutênio são os mais comuns devido à sua alta atividade catalítica. Özkar e colaboradores sintetizaram nanoclusters de Ru, revelando uma taxa de produção de hidrogênio de $97,0 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e energia de ativação de $28,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ÖZKAR; ZAHMAKIRAN, 2005). Bai e colaboradores sintetizaram platina suportada por carbono (Pt/C), atingindo taxas de produção de hidrogênio de até $23,0 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (BAI et al., 2006).

Devido ao alto preço dos metais nobres, busca-se alternativas mais acessíveis e eficientes. Nesse sentido, o cobalto, o níquel e o ferro surgem como uma alternativa digna de nota (Brack; Dann; Upul Wijayantha, 2015; Kytsya et al., 2022; Lorenzini et al., 2025; Souza et al., 2025). O níquel, no entanto, demonstra atividade inferior em comparação ao cobalto na evolução do hidrogênio a partir do $NaBH_4$. Isso ocorre porque a presença de hidrogênio na superfície do níquel impede a adsorção dos reagentes, diminuindo assim a eficiência (NETSKINA et al., 2021). Conseqüentemente, uma composição bimetálica compreendendo cobalto e níquel mostra-se vantajosa, aumentando a taxa de produção de hidrogênio. Essa configuração serve como um catalisador mais ativo com menor capacidade de

adsorção de hidrogênio e melhor dispersão. Diferentes pesquisadores exploraram a aplicação nanopartículas bimetálicas de cobalto e níquel (Co-Ni NPs) para evolução de hidrogênio a partir de NaBH_4 , conforme apresentado em Figura 2.5. e Tabela 2.1.

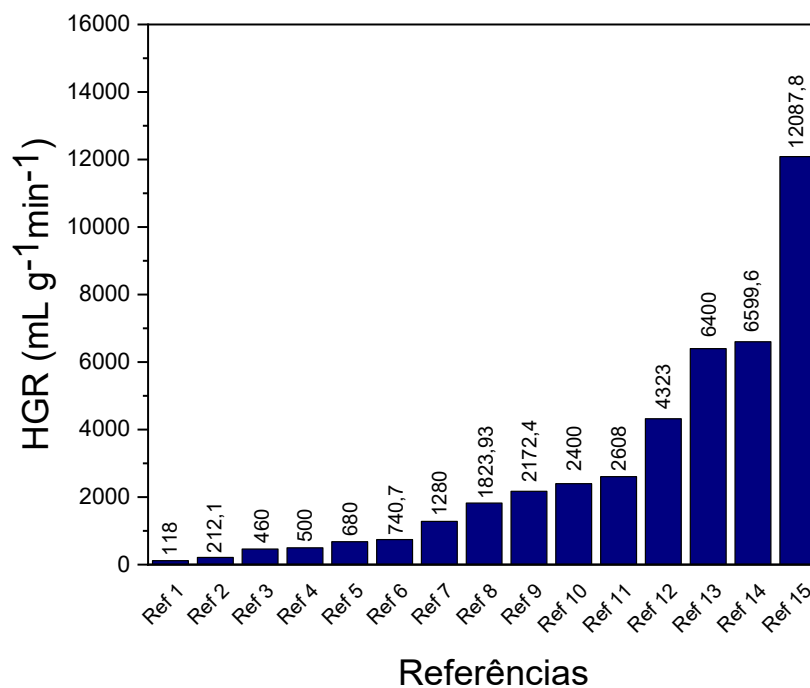


Figura 2. 5. Nanopartículas bimetálicas de cobalto e níquel (Co-Ni NPs) em diferentes suportes para a evolução de H_2 a partir de NaBH_4

Tabela 2. 1. Nanopartículas bimetálicas de cobalto e níquel (Co-Ni NPs) em diferentes suportes para a evolução de H₂ a partir de NaBH₄

<i>Referências</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Condições de Hidrólise</i>	<i>HGR (mL g⁻¹min⁻¹)</i>	<i>DOI</i>
<i>Ref 1</i>	Ni _{0,3} Co _{0,7} @PVDFHFP	0,1 g de catalisador, nNaBH ₄ = 1 mmol a 298 K	118	10.3390/polym15040814
<i>Ref 2</i>	Ni/Co/GO (60:40)	0,7 mmol de catalisador, 100 mg de GO, 0,500 mol/L de NaBH ₄ , sem solução de NaOH, a 296,15 K	212,1	10.3390/pr11113250
<i>Ref 3</i>	CoNiP/Pd-TiO ₂	0,1 g de catalisador, 5% em peso de NaBH ₄ e 5% em peso de NaOH a 303 K	460	10.1016/j.poly.2020.114405
<i>Ref 4</i>	CoB-Ni ₄ B ₃	0,02 g de catalisador, 5 mL de NaBH ₄ 0,2 mol/L contendo 10 mmol de NaOH a 303 K	500	10.1016/j.ijhydene.2020.12.017
<i>Ref 5</i>	Microfibras de NiCoPd	0,03 g de catalisador, 5% em peso de NaBH ₄ e 2 mol/L de NaOH a 303 K	680	10.1016/j.cplett.2020.137170
<i>Ref 6</i>	Co/Ni/MWAC	0,1 g de catalisador, 5% em peso de NaBH ₄ e 5% em peso de NaOH a 303 K	740,70	10.1016/j.ijhydene.2020.02.203
<i>Ref 7</i>	NiCo/rGO	0,05 g de catalisador, 10% em peso de solução de NaBH ₄ (5 g) e 5% em peso de NaOH a 298 K	1280	10.1016/j.energy.2015.07.023
<i>Ref 8</i>	Ni-Co NPs (20:80)/PE	0,7 mmol de catalisador, 100 mg de PE, 0,500 mol/L de NaBH ₄ , 0,05 mol/L de NaOH a 328,15 K	1823,93 (Este trabalho)	10.1016/j.ijhydene.2023.11.362
<i>Ref 9</i>	CoNi-P nanoestruturados	Quantidade de catalisador não informada, 5% em peso de NaBH ₄ e 5% em peso de NaOH a 303 K	2172,4	10.1016/j.ijhydene.2017.05.034
<i>Ref 10</i>	CoNiPB	0,015 g de catalisador na proporção (razão molar de B/P = 2,5 e de Co/(Co + Ni) = 0,85), NaBH ₄ (0,025 mol/L) uma solução alcalina estabilizada pH 13 a 298 K	2400	10.1016/j.ijhydene.2009.02.007
<i>Ref 11</i>	Ni-Co-B	0,1 g de catalisador, 10 ml de solução alcalina de NaBH ₄ (15% em peso de NaOH e 0,5 g de NaBH ₄) a 301 K	2608	10.1016/j.jpowsour.2007.04.040
<i>Ref 12</i>	Ni-Co ₂₀ -P@NF	Quantidade de catalisador não informada, 150 mM NaBH ₄ , 0,4% em peso de NaOH a 298 K	4323	10.1016/j.apcatb.2019.118584
<i>Ref 13</i>	Nanoesfrás ocas de NiCoB	0,01 g de catalisador, 1% em peso de NaBH ₄ , 2% em peso de NaOH a 303 K	6400	10.1016/j.ijhydene.2018.06.117
<i>Ref 14</i>	NiCoP/γAl ₂ O ₃	0,031 g de catalisador, 10 ml de solução alcalina de NaBH ₄ (0,4 g de NaBH ₄ e 0,8 g de NaOH) a 328 K	6599,6	10.1016/j.ijhydene.2014.07.063
<i>Ref 15</i>	Co-BP/rGO	0,1 g de catalisador, 1,5% em peso de NaBH ₄ , 5% em peso de NaOH a 303 K	12087,8	10.3390/nano12162732

*Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR)

A incorporação de uma composição bimetálica aumenta a área superficial e facilita a redistribuição da densidade eletrônica entre os metais, reduz a energia de ativação, aumentando assim a sua atividade catalítica (BRACK; DANN; UPUL WIJAYANTHA, 2015; KYTSYA et al., 2022). No entanto, a compreensão dos processos de hidrólise em catalisadores à base de cobalto permanece limitada, principalmente devido ao desafio de monitorar a evolução molecular da superfície do catalisador ao longo da reação. Fatores como o borbulhamento vigoroso de hidrogênio, a formação de boratos, a rápida cinética de hidrólise e a elevação da temperatura complicam ainda mais o processo analítico. Além disso, a compreensão completa da fase cataliticamente ativa permanece indefinida (DEMIRCI, Umit B.; MIELE, 2014).

Estudos recentes indicam que a estabilização de nanopartículas (NPs) metálicas, como Pt, Ni, Pd e Au, em ácido nióbio resulta em um sistema catalítico microheterogêneo altamente eficiente para a hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH_4) sob condições brandas (Bousada *et al.*, 2024). O ácido nióbio, uma forma polimórfica do Nb_2O_5 , foi empregado pela primeira vez nessa reação, evidenciando que sua acidez de Brønsted desempenha um papel crucial na atividade catalítica, promovendo interações sinérgicas com as NPs metálicas (Bousada *et al.*, 2024). Além disso, catalisadores baseados em óxidos de nióbio modificados com cobalto demonstraram desempenho significativo na geração de hidrogênio via hidrólise do NaBH_4 , destacando o papel do nióbio na estabilização das fases ativas do catalisador e na melhoria da atividade catalítica (Santos *et al.*, 2024). A sinergia entre o suporte contendo nióbio e as NPs metálicas na hidrólise do NaBH_4 ocorre por meio de três mecanismos principais: (i) melhora na dispersão e estabilidade das nanopartículas, evitando sua aglomeração e maximizando a área superficial ativa; (ii) interações eletrônicas entre o suporte e as NPs, que modificam suas propriedades catalíticas e reduzem a energia de ativação da reação; e (iii) a acidez do nióbio, que facilita a adsorção e ativação da água, etapa essencial para a hidrólise do NaBH_4 (Santos *et al.*, 2024). Dessa forma, a presença do nióbio não apenas estabiliza as NPs metálicas, mas também potencializa sua atividade catalítica, promovendo uma liberação mais eficiente de hidrogênio.

É amplamente reconhecido que a eficiência dos catalisadores pode ser significativamente aprimorada quando estes são suportados sobre substratos

porosos, uma vez que tal configuração promove a formação de sítios eletroquimicamente ativos com elevada condutividade elétrica (KARAMAN, 2022; VERNEKAR; BUGDE; TILVE, 2012; ZOU et al., 2018). A imobilização do catalisador em um suporte sólido geralmente é realizada por meio de processos de impregnação seguidos de redução química (DEMIRCI, Umit B., 2015). Os suportes exercem um papel fundamental na estabilização das nanopartículas catalíticas, inibindo sua aglomeração e facilitando sua recuperação e reutilização ao longo de múltiplos ciclos reacionais. Dentre os materiais comumente empregados como suporte, destacam-se o óxido de grafeno (CHOU; HSIEH; CHEN, 2015), nanoesferas de carbono (ZHANG, HONGMING et al., 2020), carvão ativado (BAI et al., 2006), sílica (YANG et al., 2020) e alumina (KILINÇ; ŞAHİN; SAKA, 2018).

Niobatos de metais alcalinos exibem múltiplas propriedades elétricas e mecânicas distintas. NaNbO_3 é comumente usado em dispositivos para armazenamento de carga elétrica (SHI, Junpeng et al., 2020), memórias ferroelétricas (ZHANG, Mao Hua et al., 2020, 2023), sensores de umidade (ZHANG, Youdong et al., 2015), transdutores de pressão (D'AMBROGIO et al., 2022; SHIRATORI et al., 2008), e sistemas eletromecânicos (D'AMBROGIO et al., 2022; SHIRATORI et al., 2008). Por outro lado, o LiNbO_3 possui propriedades eletromecânicas notáveis, capazes de alterar significativamente as propriedades ópticas em resposta a um campo elétrico (SIQUEIRA et al., 2023). Essas características fazem do LiNbO_3 um material valioso em aplicações ópticas e eletro-ópticas. Devido à sua estabilidade química, facilidade de preparação e por serem semicondutores com uma ampla banda proibida, gerando pares elétrons/buracos de alta energia, eles são adequados para a degradação de poluentes orgânicos (SINGH et al., 2021; SIQUEIRA et al., 2023; ZHANG, Dandan et al., 2020). Até o momento, há uma lacuna significativa na pesquisa relacionada à hidrólise de borohidreto de sódio usando catalisadores depositados em niobatos de metais alcalinos.

As pilhas de Zn-C consistem em um recipiente cilíndrico de zinco empregado como ânodo (eletrodo negativo) e um suporte estrutural para componentes internos. Dentro desse recipiente, uma haste de grafite serve como condutor, inserida em uma mistura que funciona como cátodo (eletrodo positivo). Os materiais em pó são compactados entre a haste de carbono posicionada centralmente e o invólucro de

zinco (FARZANA; HASSAN; SAHAJWALLA, 2019). Essa mistura, umedecida pelo eletrólito, é chamada de pasta eletrolítica (PE). Materiais derivados de pilhas usadas de Zn-C podem ser reaproveitados como suporte de catalisadores (ALCARAZ et al., 2019a; FARZANA; HASSAN; SAHAJWALLA, 2019; SANTOS ANHOLETI et al., 2022a).

Com base nas considerações expostas, o Capítulo 3 teve como propósito o desenvolvimento de um catalisador a partir da pasta eletrolítica (PE) recuperada de pilhas de zinco-carbono (Zn-C) usadas, de marcas bem estabelecidas no Brasil, empregada como suporte para nanopartículas bimetálicas de níquel e cobalto (Ni-Co NPs). Esse material foi direcionado à aplicação na reação de evolução de hidrogênio (HER) via hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH_4). Já o Capítulo 4 aborda a busca por catalisadores com elevada eficiência e estabilidade, fundamentais para o avanço de tecnologias sustentáveis de produção de hidrogênio. Nesse contexto, nanopartículas de platina suportadas em niobatos de metais alcalinos (Pt NPs/ NaNbO_3 e Pt NPs/ LiNbO_3) despontam como candidatos promissores, apresentando elevada atividade catalítica na hidrólise alcalina do NaBH_4 sob condições brandas. Até onde sabemos, este é o primeiro estudo a comparar diretamente o desempenho catalítico de nanopartículas de platina suportadas em NaNbO_3 e LiNbO_3 para geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 , fornecendo insights valiosos sobre a influência da composição do suporte de niobato na eficiência catalítica e na cinética da reação.

CAPÍTULO 3

Evolução eficiente de hidrogênio a partir de NaBH_4 usando nanopartículas bimetálicas (Ni-Co) suportadas em pasta eletrolítica de pilhas de Zn-C usadas

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Padrões e Reagentes

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. Borohidreto de sódio 98 % (CAS 16940-66-2), nitrato de cobalto hexahidratado 98 % (CAS 10026-22-9) e NaOH 95 % (CAS 1310-73-2) foram adquiridos da Vetec. Sulfato de níquel hepta-hidratado 98 % (CAS 10101-97-0) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram previamente preparadas com água tipo 1, tratada pelo sistema Milli-Q desenvolvido pela Merck Millipore.

3.1.2. Obtenção e processamento de pasta eletrolítica

As pilhas usadas de Zn-C foram adquiridas em um ponto de coleta de pilhas usadas do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Foram utilizadas 18 pilhas de Zn-C do tipo AA, provenientes de diversas marcas amplamente reconhecidas no Brasil.

A desmontagem manual das pilhas Zn-C é mostrada na Figura 3.1. Primeiramente foi retirado o invólucro de aço através de um corte transversal nas extremidades das pilhas, Figura 3.1(a). Em seguida, o separador de plástico, Figura 3.1(b)-(c), e a haste de grafite, Figura 3.1(d), foram removidos. O invólucro de zinco, que continha óxido de zinco formado na reação, foi então removido transversalmente usando um alicate de corte, Figura 3.1(e). Todos os componentes das pilhas Zn-C são mostrados na Figura 3.1(f). A pasta eletrolítica (PE) foi transferida para um béquer para pesagem e conservada em dessecador.

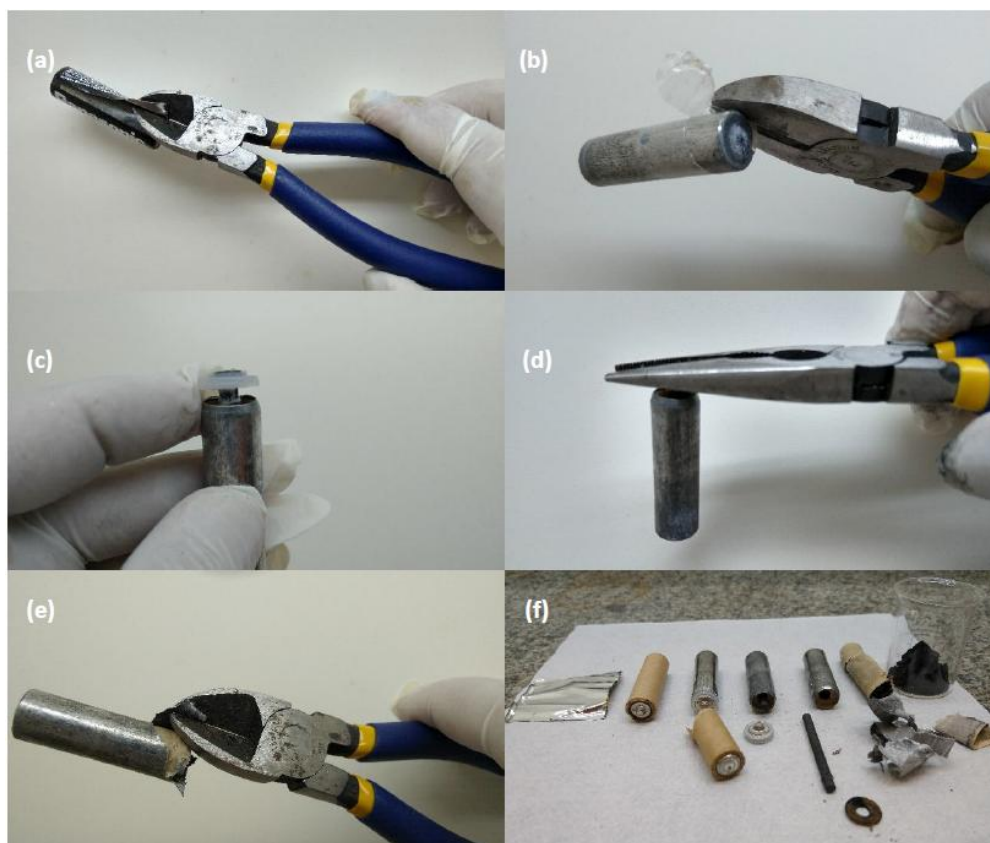


Figura 3. 1. Desmontagem manual da pilha Zn-C: seção transversal nas extremidades das pilhas, (a); remoção do separador de plástico, (b e c); remoção da haste de grafite, (d); remoção do tambor de zinco, (e); arranjo de todos os componentes da pilha, (f).

A pasta eletrolítica passou por um pré-tratamento em estufa a 45 °C por 24 horas para eliminar a umidade das amostras. As pastas secas foram pulverizadas separadamente em almofariz de porcelana e peneiradas para obtenção de granulometria <150 mesh (0,106 mm). Este material foi então utilizado diretamente como suporte para a deposição de nanopartículas bimetálicas de níquel e cobalto (Ni-Co NPs).

3.1.3. Síntese de pasta eletrolítica decorada com nanopartículas bimetálicas

Para preparar o catalisador, 100 mg da pasta eletrolítica foram dispersos em 10 mL de água Milli-Q, sob agitação em um béquer, e a mistura foi agitada por 15 min utilizando um agitador magnético.

Posteriormente, 10 mL de uma solução aquosa contendo sal de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e sal de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), equivalente ao total de 0,70 mmol da mistura de Ni e Co. A proporção molar de Ni e Co variou entre diferentes composições

(10:0; 80:20; 75:25; 60:40; 10:10; 40:60; 25:75; 20:80 e 0:10). Em seguida, 1,00 mL de solução de NaBH₄ (1,00 mol L⁻¹) foi injetado no sistema usando uma seringa, e a mistura foi agitada por 15 min em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). O pó preto resultante foi lavado com água Milli-Q e centrifugado a 6.000 rpm por 7 min, repetido três vezes.

3.1.4. Caracterização de materiais

A análise elementar (CHNS) foi realizada utilizando um analisador elementar da marca LECO, modelo TruSpec Micro. O tubo de combustão foi operado a 1150 °C e o tubo de redução, a 850 °C. A cistina foi utilizada como padrão para a calibração da análise CHNS.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi conduzida em um espectrômetro Shimadzu, modelo 2030. As condições operacionais foram: potência de radiofrequência de 1,20 kW; fluxo de gás plasma de 9,0 L·min⁻¹; fluxo de gás nebulizador de 0,70 L·min⁻¹; fluxo de gás auxiliar de 1,1 L·min⁻¹; e fluxo de gás da célula de colisão de 6,0 L·min⁻¹. As análises foram realizadas monitorando os isótopos ⁵⁹Co e ⁵⁶Fe. Para o preparo da amostra, 1,00 g da pasta eletrolítica (PE) foi transferida para um béquer, seguida da adição de 20 mL de água régia recém-preparada (HNO₃:HCl, 1:3 v/v). A mistura foi mantida sob agitação contínua e aquecida a ~50 °C. Após evaporação parcial do solvente, mais 20 mL de água régia foram adicionados, repetindo-se esse procedimento por duas vezes. A solução obtida foi filtrada com papel de filtro quantitativo. O resíduo sólido foi calcinado a 650 °C para a eliminação de matéria orgânica remanescente. Posteriormente, o material calcinado foi digerido com 5 mL de água régia nas mesmas condições descritas anteriormente. As soluções resultantes das três etapas de digestão foram combinadas em balão volumétrico de 50,00 mL e o volume final foi completado com água ultrapura (Tipo 1).

A cristalinidade do material foi analisada por difração de raios X (DRX) convencional, utilizando um difratômetro Bruker D8-Discover, com tubo de raio X de cobre (alvo de Cu), operando com radiação CuKα ($\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$), na configuração Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$). A varredura foi realizada com velocidade de 0,05° a cada 2,5 s, na faixa de 5° a 40° (2θ).

A caracterização termogravimétrica do material foi realizada em um analisador térmico NETZSCH STA 449, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia Raman, utilizando um espectrômetro MicroRaman InVia (Renishaw). As análises foram realizadas com um laser de comprimento de onda de 633 nm e potência de 3 mW, com 5 coacumulações e tempo de integração de 30 s.

Os grupos funcionais presentes no material foram identificados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro VARIAN 660-IR acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR) PIKE GladiATR, com cristal de diamante. As medidas de transmitância foram realizadas na faixa espectral de 4000 a 200 cm⁻¹.

A adsorção de nitrogênio das amostras foi medida a -196 °C utilizando um analisador de área superficial Nova Station A (Quantachrome Instruments). Antes das medições, as amostras foram secas sob vácuo a 100 °C por 4 horas, com o objetivo de remover água residual e gases adsorvidos. A área superficial específica foi determinada a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂, utilizando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET).

As análises morfológicas da amostra foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o equipamento ZEISS LEO 1430 VP, um microscópio de pressão variável (VP – Variable Pressure), o que permite a caracterização de amostras não condutoras sem necessidade de metalização. A imagem foi obtida sob uma tensão de aceleração de 12,00 kV, com ampliação de 3.000 vezes, corrente de sonda de 71 pA e distância de trabalho de 16 mm, sendo utilizado o sinal de elétrons secundários do tipo SE1, adequado para a observação da topografia superficial. O modelo LEO 1430 VP apresenta resolução típica na faixa de 3,5 nm em alto vácuo e é amplamente empregado em estudos de materiais diversos, possibilitando investigações microestruturais com elevado nível de detalhamento.

As nanopartículas metálicas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), utilizando o equipamento Tecnai G2-20

Spirit Biotwin FEI, operando a 200 kV. O tamanho das nanopartículas foi determinado com o auxílio do software ImageJ (ImageJ 1.0, 2010).

3.1.5. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH_4

O catalisador recém-preparado foi disperso em 10,0 mL de água ultrapura (Tipo 1) em um kitassato, vedado com septo de borracha. O sistema foi mantido sob agitação constante, com a temperatura controlada. Em seguida, o coletor de gás hidrogênio foi conectado à saída lateral do kitassato por meio de uma mangueira de borracha. Uma imagem do sistema experimental é apresentada na Figura 3.2. Nessa configuração, 1,00 mL de solução de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi introduzido no sistema utilizando uma seringa. O deslocamento do volume de água na bureta foi registrado por filmagem, e os dados foram extraídos das imagens de vídeo. O processamento dos dados foi realizado com o software OriginPro (ORIGIN 9.0.0, 2013).

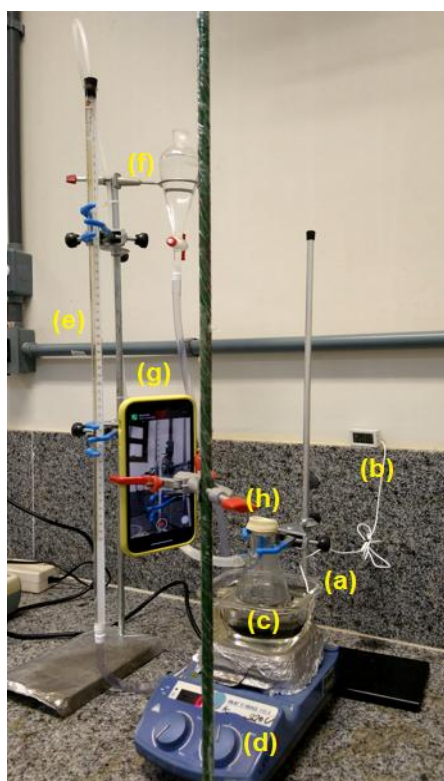


Figura 3. 2. Sistema utilizado para a reação de hidrólise: (a) banho-maria; (b) termômetro digital; (c) kitassato para evolução de gás; (d) sistema de agitação; (e) medidor de deslocamento de água; (f) sistema aberto para controle de nível; (g) smartphone para coleta de dados; (h) septo de borracha para vedação do sistema e injeção da solução de NaBH_4 .

A pressão (P) exercida pelo gás hidrogênio produzido na coluna de líquido foi calculada considerando os seguintes parâmetros: densidade da água (ρ) = 1000 kg·m⁻³, aceleração da gravidade (g) = 9,78 m·s⁻², pressão atmosférica local de 94.258,65 Pa (0,93 atm) e deslocamento observado da coluna líquida (h), expresso em metros. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente (298,15 K), e a pressão absoluta foi ajustada utilizando a Equação 3.1.

$$P = P_0 + \rho gh \quad (\text{Eq. 3.1})$$

3.1.6. Avaliação dos parâmetros de reação

A avaliação dos parâmetros reacionais considerou diversos fatores, incluindo: (1) a razão molar entre os metais nas nanopartículas bimetálicas, (2) a concentração de NaBH₄, (3) a dose de NPs de Ni–Co (20:80) suportadas em PE, (4) a concentração de hidróxido de sódio, (5) a temperatura do sistema, (6) a reutilização dos materiais e (7) a durabilidade do catalisador. A precisão não é indicada para os valores dos parâmetros cinéticos calculados. O objetivo, contudo, é avaliar o efeito cinético de cada parâmetro individualmente.

(i) Efeito da razão molar entre os metais nas nanopartículas bimetálicas

Diferentes proporções molares de Ni e Co (variando de 1:0 a 0:1), sendo mantida uma quantidade total de catalisador de 0,70 mmol (Ni + Co), foram avaliadas na evolução do hidrogênio a partir de NaBH₄. Os demais parâmetros, incluindo 100 mg do suporte, 1,0 mL de NaBH₄ (0,50 mol·L⁻¹), agitação contínua e temperatura de 298,15 K foram mantidas constantes.

(ii) Efeito da concentração de NaBH₄

Experimentos de evolução de hidrogênio foram conduzidos com diferentes concentrações de NaBH₄ (0,19; 0,24; 0,37 e 0,50 mol·L⁻¹). A quantidade de catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE foi mantida constante em 0,70 mmol (Ni + Co). Todos os outros parâmetros, incluindo 100 mg do suporte, 1,0 mL da solução de NaBH₄, agitação contínua e temperatura de 298,15 K permaneceram inalteradas.

(iii) Efeito da dose do catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE

Experimentos de evolução de hidrogênio foram conduzidos utilizando diferentes doses de NPs de Ni-Co (20:80) (0,10; 0,30; 0,50 e 0,70 mmol), suportadas em PE. Todos os demais parâmetros foram mantidos constantes: 100 mg do suporte, 1,0 mL de solução de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), agitação contínua e temperatura de 298,15 K.

(iv) Efeito da concentração de NaOH

A evolução do hidrogênio foi conduzida dissolvendo NaBH_4 ($0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em 1,0 mL de solução de NaOH sob agitação. A solução de NaOH foi preparada em diferentes concentrações (0,010; 0,025; 0,050; e $0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Todos os outros parâmetros permaneceram constantes, incluindo massa de suporte de 100 mg, dose de Ni-Co NPs (20:80)/PE de 0,70 mmol (Ni + Co), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

(v) Efeito de temperatura

A taxa de geração de hidrogênio (k) foi avaliada em diferentes temperaturas (293,15, 308,15, 318,15 e 328,15 K). Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes, incluindo massa de suporte de 100 mg, dose de Ni-Co NPs (20:80)/PE de 0,70 mmol (Ni + Co), 1,0 mL de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), agitação contínua e temperatura de referência de 298,15 K.

(vi) Estabilidade do catalisador

A reutilização das NPs de Ni-Co (20:80)/PE foi avaliada a 293,15 K. As condições iniciais incluíram: 100 mg de suporte, 0,70 mmol de NPs de Ni-Co (20:80)/PE (considerando Ni + Co), 1,0 mL de solução de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em NaOH ($0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), agitação contínua e temperatura de 298,15 K. Após cada ciclo, a suspensão resultante foi lavada com 30 mL de água ultrapura, seguida de centrifugação (6000 rpm, 7 min). O sólido recuperado foi então redisperso em 10,0 mL de água ultrapura e reintroduzido no kitassato para um novo ciclo. Esse procedimento foi repetido até que se observasse uma redução de aproximadamente 30% na eficiência de geração de hidrogênio.

(vii) Durabilidade do catalisador

A avaliação da durabilidade das NPs de Ni-Co (20:80)/PE foi realizada sob as seguintes condições iniciais: 100 mg de suporte, 0,70 mmol de NPs de Ni-Co (20:80)/PE (considerando Ni + Co), 1,0 mL de solução de NaBH₄ (0,50 mol·L⁻¹) preparada em NaOH (0,050 mol·L⁻¹), agitação contínua e temperatura de 298,15 K. Ao final de cada ciclo, uma nova alíquota da solução de NaBH₄ foi introduzida no sistema, sem lavagem prévia do catalisador. Esse procedimento foi repetido até que se observasse uma redução de aproximadamente 30% na eficiência de geração de hidrogênio. Após o ciclo final, a solução remanescente foi analisada por ICP-MS.

(viii) Avaliação da atividade catalítica

A taxa de geração de hidrogênio (HGR) foi calculada de acordo com a Equação 3.2.

$$\text{HGR} = \frac{\Delta v(\text{H}_2)}{\Delta t \times m(\text{Ni-Co})} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

sendo: $\Delta v(\text{H}_2)$ é a variação do volume de hidrogênio em mL, Δt é a variação de tempo em minutos e m é a massa do catalisador em gramas.

A taxa (r_{H_2}), em mL min⁻¹, está relacionada com a temperatura e as concentrações de NaBH₄, Ni-Co NPs (20:80)/PE e NaOH de acordo com a seguinte Equação 3.3.

$$r_{\text{H}_2} = -4 \frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k [\text{NaBH}_4]^a [\text{NiCoB}(20:80)/\text{PE}]^b [\text{NaOH}]^c \quad (\text{Eq. 3.3})$$

A energia de ativação foi determinada utilizando a equação de Arrhenius (Equação 3.4).

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

em que: k é a constante cinética da reação, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente (em kJ·mol⁻¹), R é a Constante Universal dos Gases (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹) e T é a temperatura absoluta.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Caracterização do material

A pasta eletrolítica (PE) derivada de pilhas usadas de Zn-C apresentou um rendimento de 94%. A PE foi obtida na forma de um pó negro, conforme mostrado na Figura 3.3, e apresentou boa dispersão em água. Resultados comparáveis foram relatados por outros autores (ALCARAZ et al., 2019; BELARDI et al., 2011; FARZANA et al., 2018; MORAIS et al., 2022; SANTOS ANHOLETI et al., 2022).



Figura 3. 3. Pasta eletrolítica obtida de pilhas Zn-C usadas.

Os resultados da análise por Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS) são apresentados na Figura 3.4. A pasta eletrolítica é composta predominantemente por carbono, oxigênio, manganês e zinco. Além desses, foram identificados outros elementos em menores concentrações, como magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio e ferro, possivelmente oriundos de pilhas Zn-C usadas ou dos reagentes utilizados no processo de síntese. A grade de cobre empregada na análise não pôde ser distinguida na amostra. Após a deposição das nanopartículas, observou-se a presença de níquel e cobalto, além dos elementos já mencionados.

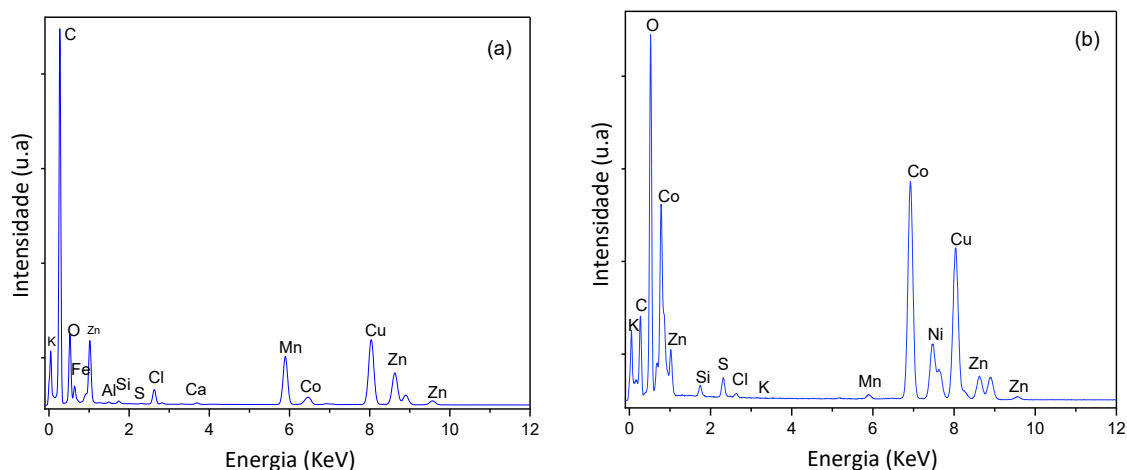


Figura 3. 4. Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). (a) Pasta Eletrolítica (PE) obtida de pilhas Zn-C gastas. (b) Ni-Co NPs(20:80)/PE.

A presença de carbono (9,9%), hidrogênio (1,2%), nitrogênio (0,3%) e enxofre (2,2%) foi determinada por análise elementar (CHNS). A quantificação dos demais elementos foi realizada por ICP-MS, conforme apresentado na Tabela 3.1. Não foi detectada contaminação significativa por chumbo, cádmio ou mercúrio na pasta eletrolítica proveniente de pilhas Zn-C. Estudos semelhantes são relatados na literatura (ALFARUQI et al., 2015).

Tabela 3. 1. Análise elementar de componentes metálicos presentes pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C determinadas por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

Componente	% (m/m)
Fe	1,81
Zn	44,36
Mn	45,93
Ni	<LoQ ^a
Co	<LoQ ^a
Cd	<LoQ ^a
Pb	0,12
Hg	<LoQ ^a

^aLoQ: Limite de Quantificação

O padrão de difração de raios X (XRD) da PE e do material Ni-Co NPs (20:80)/PE é apresentada nas Figuras 3.5(a)-(b). O pico largo observado entre $2\theta =$

13,3° e 39,8° em ambos os materiais pode ser atribuído à presença de carbono amorfo. O padrão de difração da PE exibiu picos característicos de ZnO, grafite, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (tipo simonkolleite), MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ (tipo hetaerólito). Após a deposição das nanopartículas de Ni-Co, o material tornou-se ainda mais amorfo, e apenas as fases de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, ZnO e $ZnMn_2O_4$ foram identificadas. Essas observações estão em concordância com os resultados obtidos por HRTEM. Detalhes adicionais sobre os picos de difração para a PE e o material Ni-Co/PE encontram-se na Tabela 3.2. A presença desses compostos foi relatada na literatura em estudos sobre pilhas Zn-C usadas (BELARDI et al., 2011; CARDONA-VIVAS; CORREA; COLORADO, 2021; FARZANA et al., 2018; FERELLA et al., 2010; HASSAN; FARZANA; SAHAJWALLA, 2019). Os sinais correspondentes ao Ni e ao Co não foram observados, provavelmente devido à sua baixa concentração. Esses achados também corroboram os resultados de $ZnMn_2O_4$ obtidos na análise SAED.

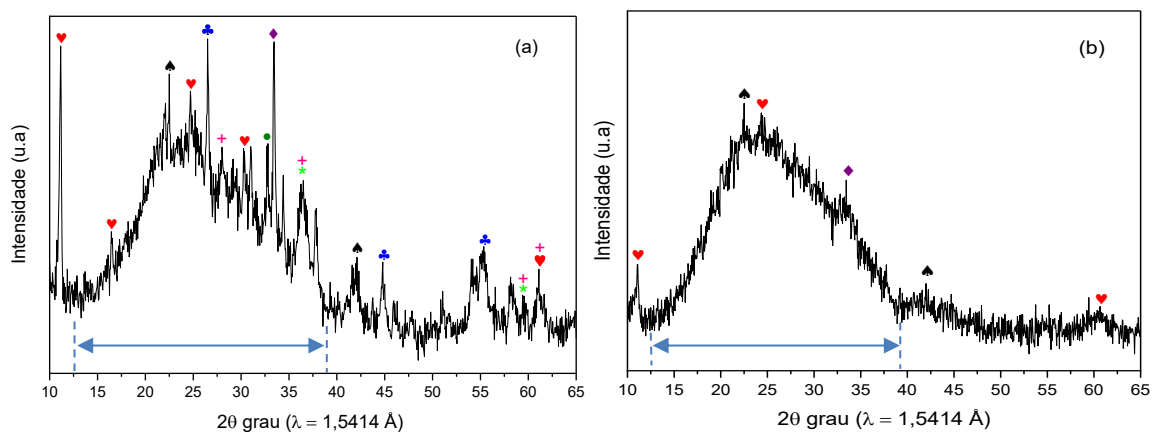


Figura 3. 5. Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX) (a) Pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C. (b) PE decorado com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs(20: 80)/PE).

♥ $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ▲ MnO_2 ♣ grafite ◆ ZnO + $ZnMn_2O_4$ * Mn_3O_4 ● Mn_2O_3

Tabela 3. 2. Informações sobre os picos de intensidade obtidos a partir da Espectroscopia de Difração de Raios X (XRD) da Pasta Eletrolítica (PE) extraída de pilhas Zn-C gastas e PE decorada com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs (20:80)/PE).

Símbolo	Composto	COD	2θ (grau)	Índice de Miller (hkl)	Sistema cristalino
♦	ZnO	1537875	33.56	(1 1 1)	Cúbico
♣	C	9011577	26.56	(0 0 2)	Hexagonal
			44.55	(1 0 1)	
			55.31	(0 0 4)	
♥	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O	9004683	11.28	(0 0 3)	Trigonal (eixos hexagonais)
			16.32	(1 0 1)	
			24.72	(1 0 5)	
			30.28	(1 1 3)	
			61.08	(2 0 13)	
♠	MnO ₂	9003475	21.95	(1 0 1)	Ortorrômbico
			42.10	(2 1 1)	
•	Mn ₂ O ₃	1010586	32.96	(2 2 2)	Cúbico
*	Mn ₃ O ₄	1011262	36.21	(1 2 1)	Tetragonal
			60.02	(2 2 4)	
+	ZnMn ₂ O ₄	9012842	27.93	(1 1 2)	Tetragonal
			36.55	(1 2 1)	
			59.43	(2 3 1)	
			60.88	(2 2 4)	

COD – Crystallography Open Database.

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da termogravimétrica derivada (DTG) da pasta eletrolítica (PE) proveniente de pilhas Zn-C, antes e após a deposição de nanopartículas bimetálicas de Ni-Co, são apresentados nas Figuras 3.6(a)-(b). Ambos os materiais exibiram múltiplos eventos térmicos na faixa de 35–800 °C, distribuídos em três principais regiões. A primeira, observada abaixo de 350 °C, é atribuída à perda de umidade adsorvida. A segunda, entre 350 °C e 700 °C, está associada à perda de massa devido à liberação de oxigênio e/ou umidade durante a decomposição do ZnMn₂O₄ em MnO e ZnO, bem como do Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O em Zn(OH)Cl e ZnO. Na terceira etapa, a partir de aproximadamente 650 °C, a perda de massa é atribuída à evaporação do ZnO, por meio da formação de vapor de zinco. Resultados semelhantes foram relatados por outros autores (FARZANA; HASSAN; SAHAJWALLA, 2019; HASSAN; FARZANA; SAHAJWALLA, 2019).

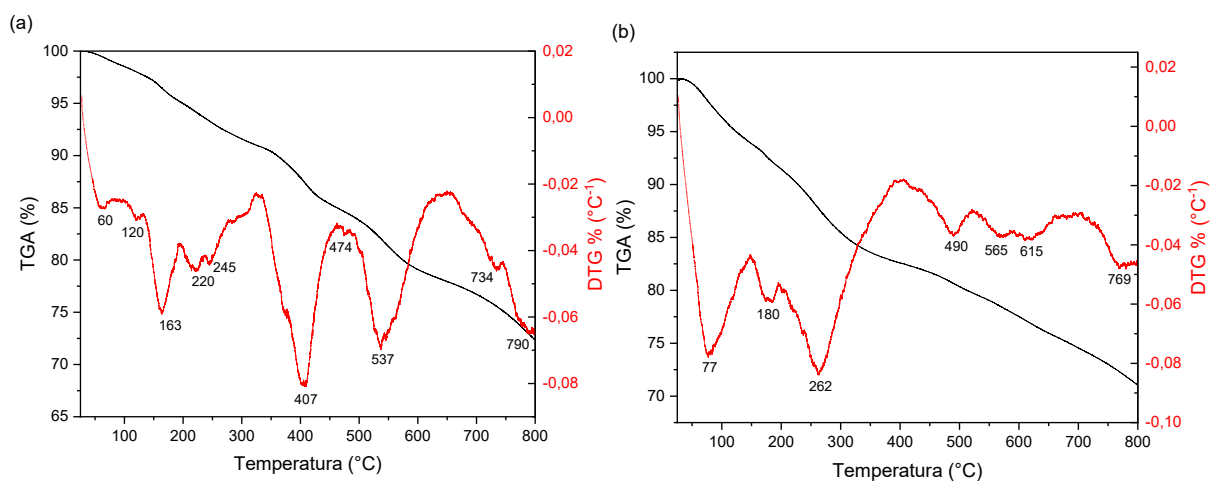


Figura 3. 6. (a) Curvas térmicas (TGA/DTA) dos principais componentes da pasta eletrolítica (PE) obtida a partir de pilhas Zn-C usadas e (b) da pasta eletrolítica decorada com nanopartículas bimetálicas de Ni-Co NPs(20:80)/PE.

Os espectros Raman da PE e do material Ni-Co NPs (20:80)/PE são apresentados nas Figuras 3.7(a)-(b), respectivamente. Ambos os materiais exibiram a banda D (ou banda de desordem) próxima de 1350 cm^{-1} e a banda G (ou banda do grafite) em 1580 cm^{-1} . Além disso, a banda D' (ou banda 2D), em torno de 2700 cm^{-1} , também foi observada. As bandas próximas de 1350 cm^{-1} são atribuídas ao modo vibracional A_{1g} , ativado por perturbações nos anéis hexagonais causadas por distorções na rede cristalina do grafite. As bandas em torno de 1580 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional E_{2g} , associado ao alongamento das ligações entre átomos sp^2 na estrutura do grafite (BA et al., 2022). A banda D', situada aproximadamente em 2700 cm^{-1} , corresponde a um segundo harmônico da banda D.

Adicionalmente, o material apresentou uma banda em 518 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional Ni–O (LIU, Wenwen et al., 2015), além das bandas em 470, 512, 604 e 667 cm^{-1} , características dos modos vibracionais do Co_3O_4 (GUO, Si Xuan et al., 2014). A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) tem sido amplamente utilizada como parâmetro para avaliação do grau de desordem estrutural em materiais à base de carbono (MALARD et al., 2009). As razões I_D/I_G determinadas para a PE e para o material Ni-Co NPs (20:80)/PE foram de 0,86 e 0,85, respectivamente. Esses resultados indicam que a deposição das nanopartículas de Ni-Co não aumentou significativamente o nível de defeitos estruturais no material.

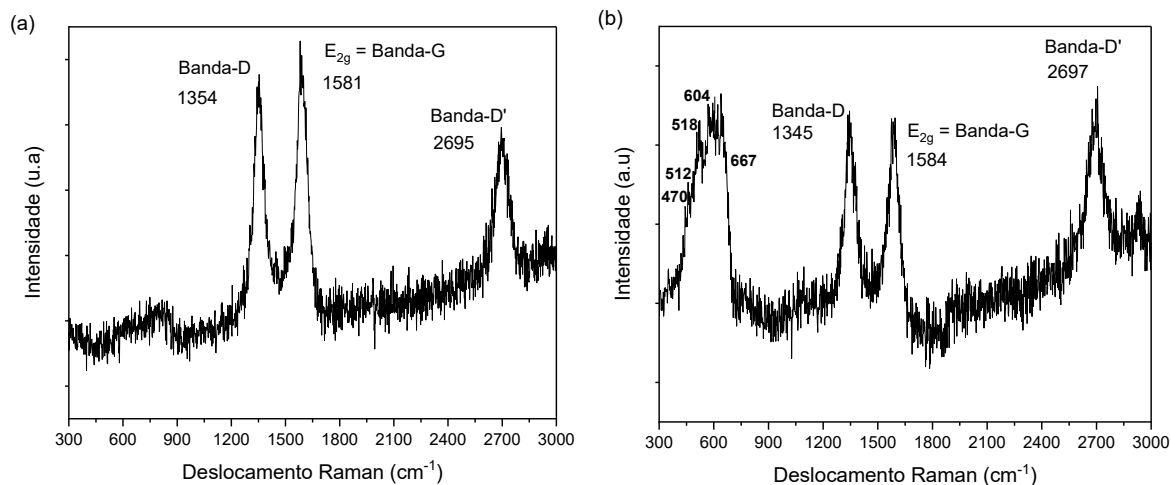


Figura 3. 7. Espectros Raman da (a) Pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas Zn-C usadas. (b) PE decorada com nanopartículas Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE.

Os espectros de FTIR da PE e do material Ni-Co NPs (20:80)/PE são apresentados na Figura 3.8. A presença de grupos hidroxila na superfície é indicada pela banda larga em torno de 3500 cm⁻¹. Além disso, são observadas bandas em 3350 cm⁻¹ (νO–H), 1630 cm⁻¹ (δH–O–H), 1352 cm⁻¹ (νC–O + νC–C) e 1086 cm⁻¹ (νC–O) (VAN BAEL et al., 2011). As bandas na região de 600 cm⁻¹ (νNi–O–H), 517 cm⁻¹ (νCo–O + νNi–O), 465 cm⁻¹ (νZn–O) e 416 cm⁻¹ (νNi–O) também foram identificadas e podem ser atribuídas às vibrações das ligações metal–oxigênio em estruturas octaédricas e tetraédricas. Essas observações confirmam a formação de nanopartículas de NiO e CoO (BAHTIAR et al., 2017; RAHDAR; ALIAHMAD; AZIZI, 2015).

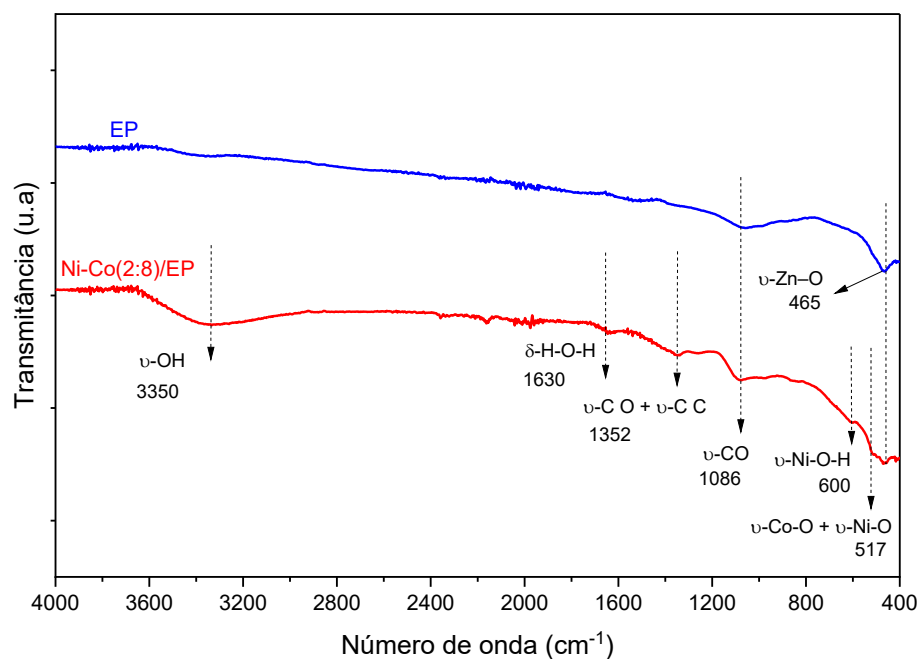


Figura 3. 8. Espectros FTIR de Pasta Eletrolítica (PE) obtida de pilhas Zn-C usadas e PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE.

A área superficial específica determinada pela técnica de fissorção de nitrogênio é um parâmetro microestrutural fundamental e depende da forma geométrica das partículas e da porosidade do material (FARZANA et al., 2018). As isotermas de adsorção/dessorção da PE e do material Ni-Co NPs (20:80)/PE são apresentadas na Figura 3.9. Ambas as curvas foram classificadas como isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, o que indica a presença de mesoporosidade. Resultados semelhantes foram relatados por Almquist e colaboradores (ALMQUIST et al., 2018). Além disso, ambos os materiais apresentaram histerese do tipo H1, típica de materiais com poros cilíndricos uniformes. As áreas superficiais específicas da PE e do material Ni-Co NPs (20:80)/PE foram de $9,551 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $25,20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Os volumes cumulativos de poros foram de $0,02632 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para a PE e $0,07500 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para o Ni-Co NPs (20:80)/PE.

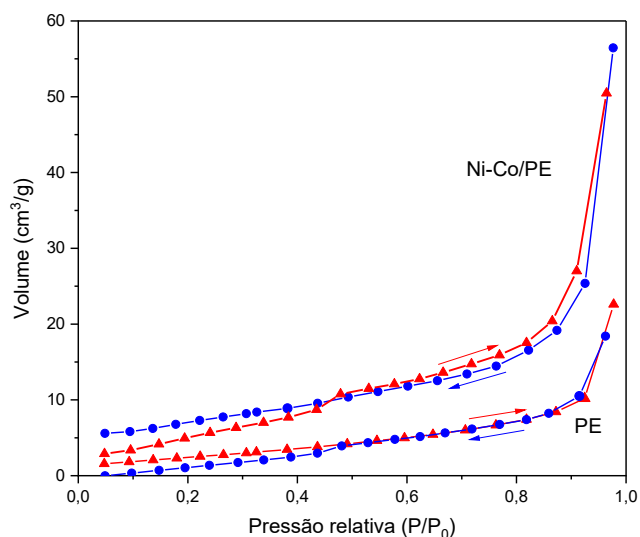


Figura 3. 9. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ de (a) pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C e (b) Ni-Co NPs(20:80)/PE.

Tanto a PE quanto os NPs de Ni-Co (20:80)/PE foram submetidos à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e os resultados são mostrados na Figura 3.10(a)-(b).

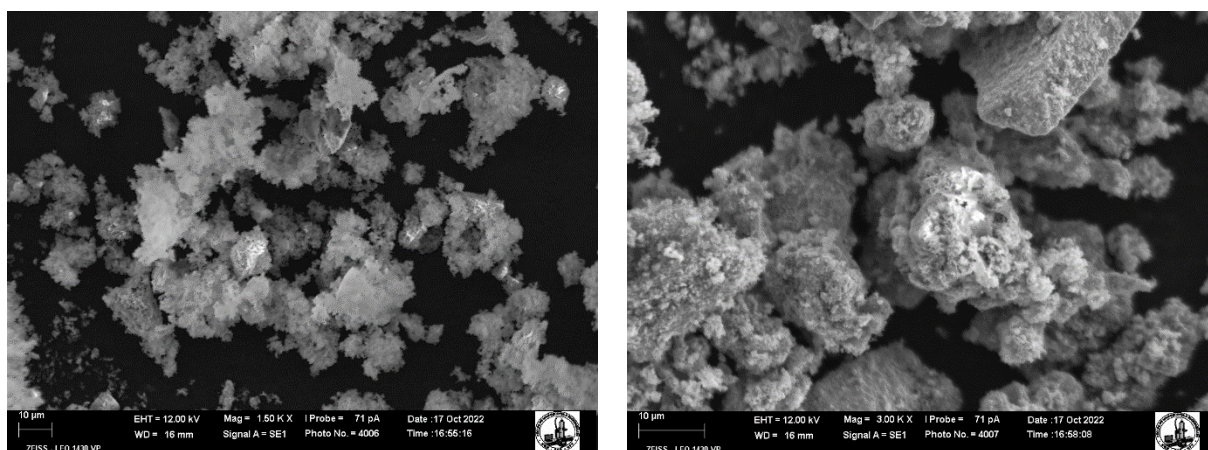


Figura 3. 10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de (a) pasta eletrolítica in natura e (b) PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE.

Na imagem, observam-se aglomerados de partículas com morfologia irregular e distribuição de tamanho heterogênea, evidenciando características típicas de materiais em pó, com uma barra de escala correspondente a 10 µm. Além disso, a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) foi empregada para caracterização, conforme mostrado na Figura 3.11(a)-(b). A PE, mostrada na

Figura 3.11(a), apresentou morfologia foliar com empilhamento de numerosas camadas. A distância interplanar das camadas de ZnMn_2O_4 foi medida em 0,340 nm, e os planos de difração puderam ser indexados ao plano cristalino (101), como evidenciado na Figura 3.11(a) (PARK; KANG; CHO, 2022; SHAO et al., 2022). Resultados comparáveis foram relatados por outros pesquisadores (RATHNAYAKE et al., 2021; WANG, Gang; YU; FENG, 2021).

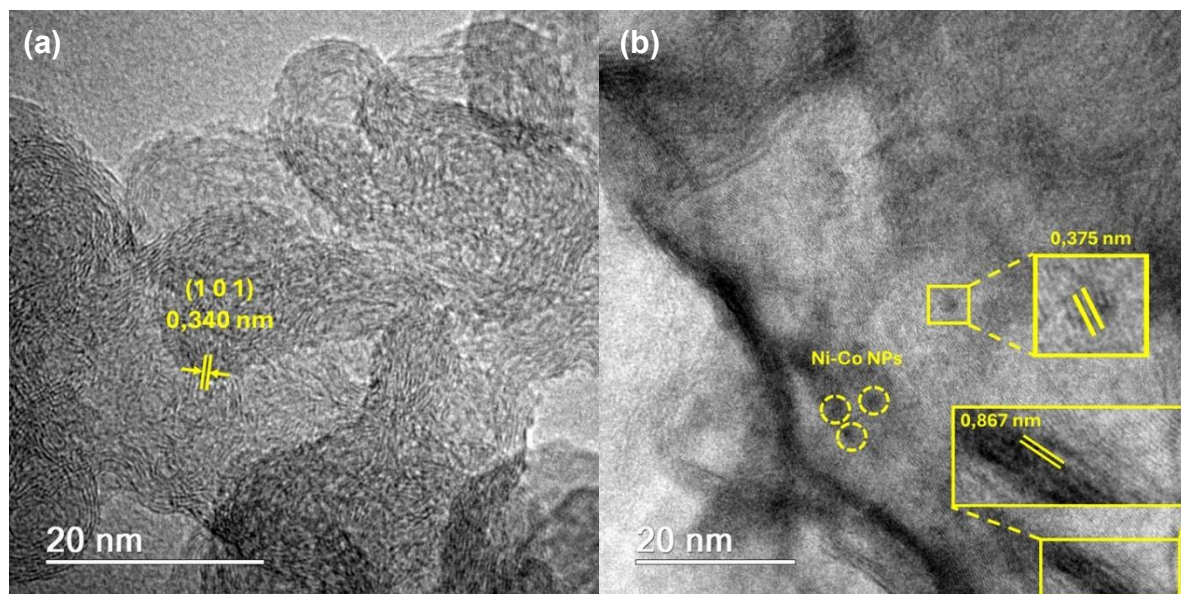


Figura 3. 11. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de (a) pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas usadas de Zn-C. (b) PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE.

Pode-se observar nanopartículas esféricas de tamanho nanométrico na Figura 3.11(b), que foram atribuídas às NPs de Ni-Co. A distância interplanar dessas partículas foi medida em 0,375 nm, valor compatível com dados obtidos pelo DRX e relatados na literatura (SPERANDIO et al., 2023). As NPs de Ni-Co (20:80) apresentaram distribuição regular sobre toda a superfície do material, com tamanho médio de $1,35 \pm 0,67$ nm. No entanto, devido à complexidade da amostra e às limitações de resolução do equipamento, não foi possível identificar com precisão a estrutura cristalina específica da fase bimetálica formada.

Pode-se observar que a morfologia do material sofre alterações significativas após a introdução das NPs de Ni-Co, com as folhas de grafeno tornando-se visualmente mais definidas, conforme mostrado na Figura 3.12. Essa distinção pode estar relacionada às etapas de lavagem realizadas durante o processo de síntese. A

presença de estruturas grafênicas é confirmada pela distância interplanar de 0,867 nm, característica de materiais com estrutura semelhante à do grafeno (BOTAS et al., [s. d.]; LU; OUYANG, 2017).

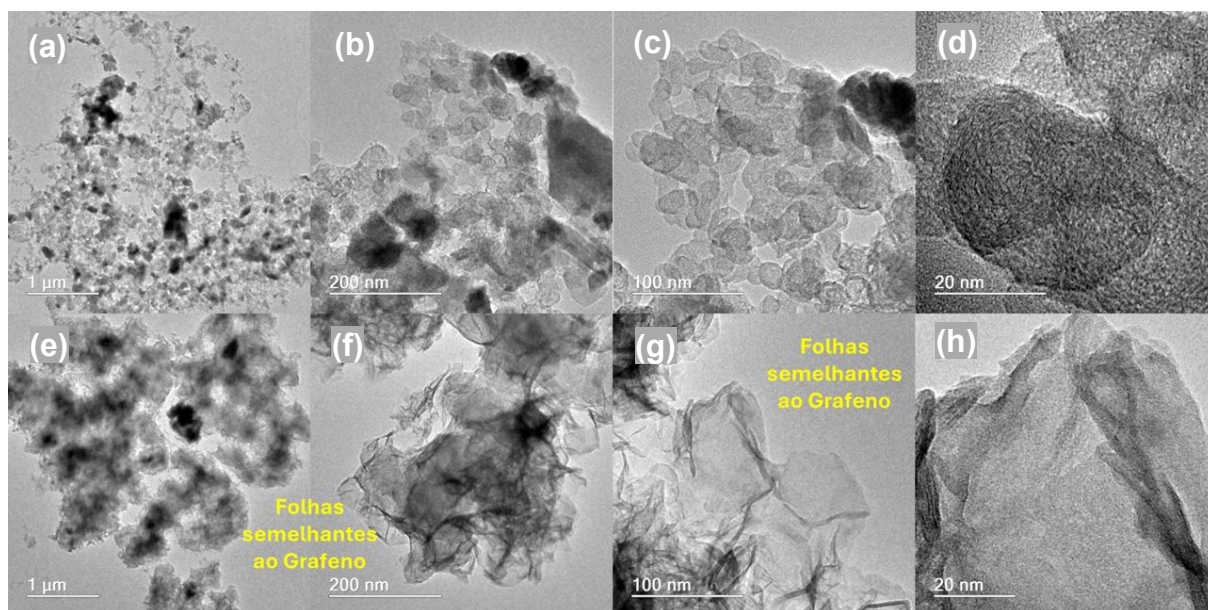


Figura 3. 12. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) (a-d) da pasta eletrolítica (PE) e (e-f) da PE decorada com nanopartículas de Ni-Co, Ni-Co NPs (20:80)/PE.

O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) obtido para a PE e Ni-Co NPs (20:80)/PE são mostrados nas Figuras 3.13(a)-(b). As imagens da PE revelaram pontos brilhantes juntamente com anéis de difração, originados das reflexões de Bragg dos cristalitos, como evidenciado na Figura 3.13(a). Esses resultados indicam que a pasta eletrolítica *in natura* decorada com nanopartículas de ZnO possui uma estrutura policristalina. Achados semelhantes foram reportados por outros autores (FARZANA et al., 2018; WANG, Yuyan et al., 2023). Os anéis de difração puderam ser indexados aos planos (224), (231), (121) e (112) da fase $ZnMn_2O_4$. Na Figura 3.13(b), os planos (231) e (112) não são observados, assim como os pontos brilhantes atribuídos ao ZnO.

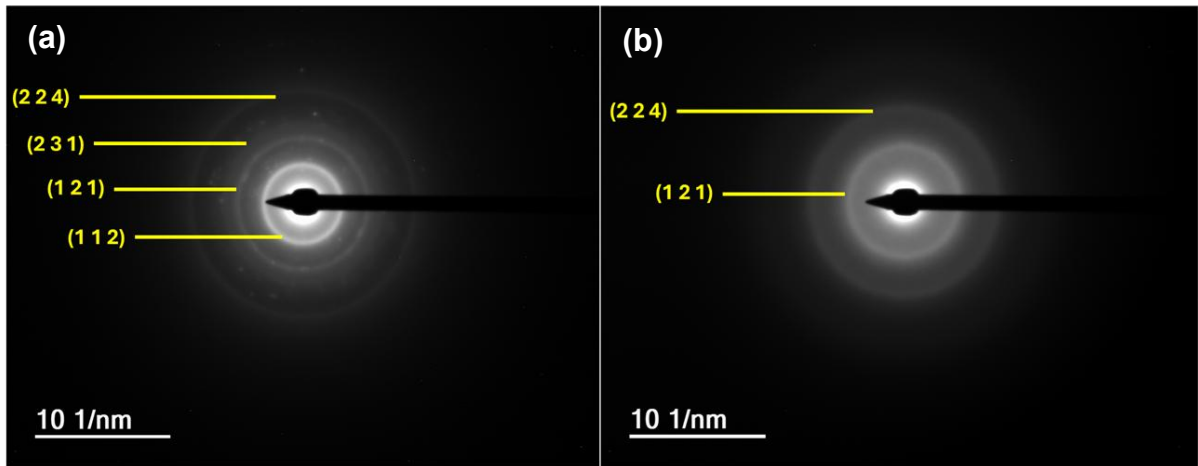


Figura 3. 13. Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) de (a) pasta eletrolítica (PE) obtida de células Zn-C usadas, (b) PE decorado com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs (20: 80)/PE).

3.2.2. Evolução do hidrogênio

A quantidade de hidrogênio produzida a partir de NaBH_4 , para diferentes proporções molares de Ni-Co NPs/PE, é mostrada na Figura 3.14. O suporte com as nanopartículas bimetálicas apresentou a maior eficiência. Isso indica que a presença de sítios ativos (Ni e/ou Co) na estrutura do suporte contribui significativamente para a geração de hidrogênio.

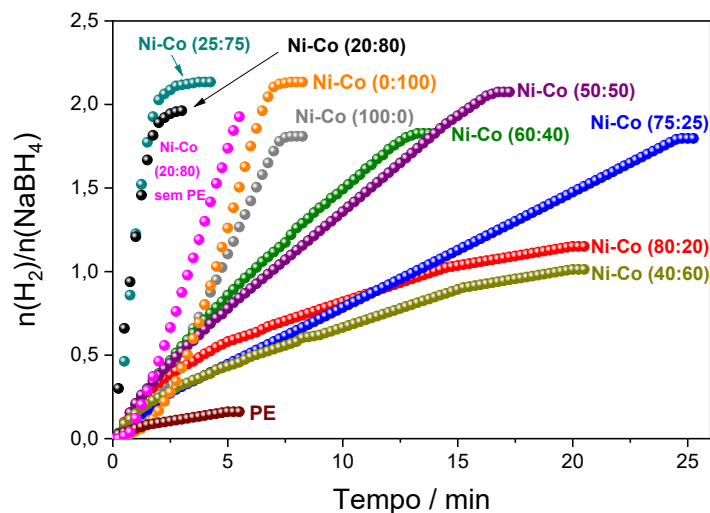


Figura 3. 14. Evolução de hidrogênio de NaBH_4 por pasta eletrolítica (PE) obtida de pilhas gastas de Zn-C e PE decorada com nanopartículas de Ni-Co (Ni-Co NPs/PE). Condições experimentais: 1,0 mL de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); Massa de suporte (PE): 100 mg; 0,70 mmol (Ni+C Co); Temperatura = 296,15 K.

Grupos funcionais encontrados em PE, como hidroxilas (-OH), carboxilas (-COOH) e éteres (RO-R'), servem como locais de ancoragem que interagem com metais ativos. Além disso, funcionam como bons receptores de elétrons, promovendo a dispersão uniforme do catalisador através da superfície do suporte e influencia as propriedades eletrônicas e a atividade catalítica (ABDELHAMID, 2021). Essas interações favorecem a adsorção de reagentes e intermediários, contribuindo para a eficiência das reações catalíticas. Além disso, auxiliam na dispersão homogênea dos metais, impedindo sua aglomeração e aumentando a exposição dos sítios ativos.

Em relação à composição monometálica, isto é, nanopartículas de Co, a composição Ni-Co (0:1)/PE apresentou a maior atividade catalítica. Além disso, as amostras Ni-Co (25:75)/PE e Ni-Co (20:80)/PE demonstraram efeito sinérgico, com maior eficiência e cinética de reação. A taxa de geração de hidrogênio (Hydrogen Generation Rate – HGR) foi determinada para essas duas composições, resultando em 238,1 e 278,0 mL H₂ g_{cat} min⁻¹, respectivamente.

Netskina e colaboradores (NETSKINA et al., 2021) concluíram que a baixa atividade catalítica do níquel é atribuída à saturação de hidrogênio em sua superfície, o que dificulta a adsorção de novos ânions BH₄⁻. Por meio de análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), os autores observaram uma redução no tamanho médio das partículas bimetálicas de Co e Ni, quando comparadas às monometálicas. Além disso, foi verificado um aumento nas constantes de adsorção do ânion BH₄⁻ em catalisadores bimetálicos, conforme o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

O efeito sinérgico entre Ni e Co pode ser explicado pela redistribuição da densidade eletrônica entre os dois metais (NETSKINA et al., 2021). Quando dois ou mais catalisadores formam uma liga ou compartilham um sítio ativo, ocorrem interações eletrônicas entre eles (CAMPISI; CHAN-THAW; VILLA, 2018). Tais interações podem promover o alinhamento ou ajuste dos níveis de energia de Fermi dos catalisadores envolvidos, favorecendo a transferência eletrônica. Esse fenômeno facilita a ativação de reagentes, a estabilização de intermediários reativos e, conseqüentemente, o aumento da eficiência global do sistema catalítico.

3.2.2.1. Efeito da concentração de NaBH₄

A influência de alguns parâmetros foi investigada para determinar a ordem da reação de hidrólise do NaBH₄. O primeiro parâmetro avaliado foi o efeito da concentração de NaBH₄ e os resultados são apresentados na Figura 3.15(a). Vale ressaltar que a razão $n(\text{H}_2)/n(\text{NaBH}_4)$ permanece praticamente a mesma, independente da concentração de NaBH₄ utilizada. O $\ln(k)$ versus \ln (concentração molar NaBH₄) foi plotado, como mostrado na Figura 3.15(b).

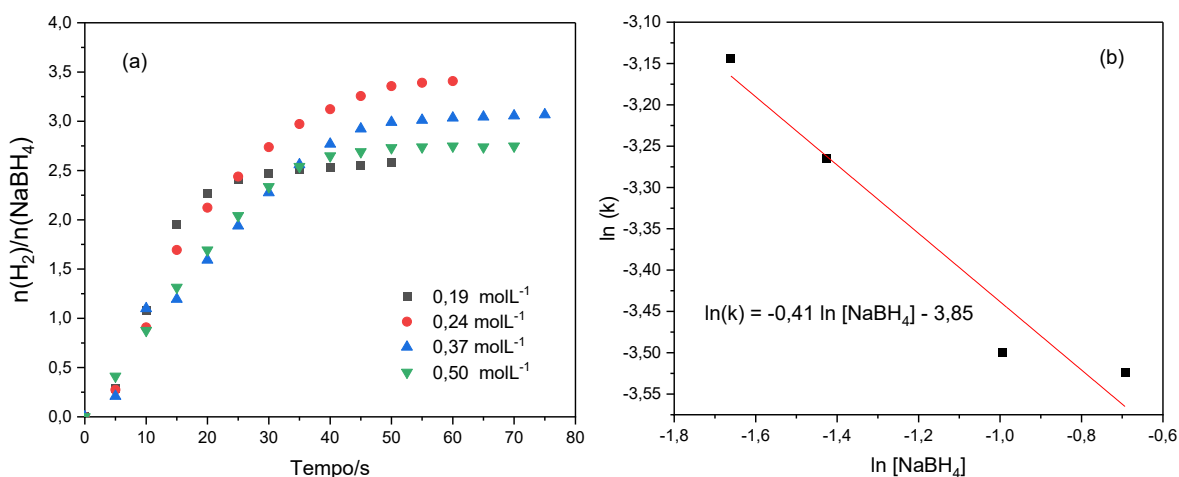


Figura 3. 15. (a) Efeito da concentração de NaBH₄ no volume de H₂ produzido. (b) Relação entre taxa de geração de hidrogênio (r) e concentração de NaBH₄ e determinação da ordem de reação. Condições experimentais: quantidade de catalisador Ni Co NPs (20:80)/PE foi fixado em 0,7 mmol (Ni + Co); massa suporte de 100 mg e injeção de 1,0 mL de NaBH₄ (0,50 mol L⁻¹) em água ultrapura (tipo Milli-Q), sob agitação à temperatura de 298,15 K.

O modelo linear foi ajustado aos dados e a inclinação foi de -0,41, indicando cinética de ordem zero. De acordo com Ke e colaboradores o íon BH₄⁻ é adsorvido na superfície do catalisador, seguido pela reação subsequente das espécies adsorvidas para produzir hidrogênio (KE et al., 2015). A taxa de geração de hidrogênio (r_{H_2}) é representado de acordo com a Equação 3.5.

$$r_{\text{H}_2} = K1 [\text{NaBH}_4]^a \quad (\text{Eq. 3.5})$$

3.2.2.2 Efeito da dose do catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE

O efeito da dose do catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE na hidrólise de NaBH₄ foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 3.16(a). Pode-se observar que a eficiência aumenta à medida que a dose aumenta de 0,100 para 0,700 mmol. O ln(k) versus ln (dose do catalisador) foi plotado, como mostrado na Figura 3.16(b).

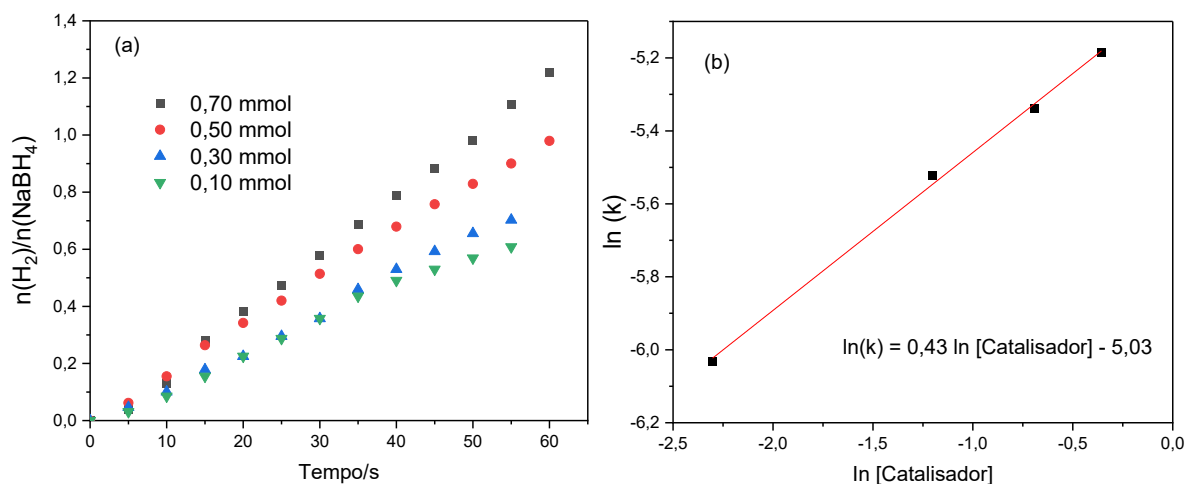


Figura 3. 16. (a) Efeito da dose de catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE sobre o volume de H₂ produzido. (b) Relação entre taxa de geração de hidrogênio (r) e dose do catalisador (Ni Co/PE) para determinar a ordem da reação. Condições experimentais: massa suporte de 100 mg e injeção de 1,0 mL de NaBH₄ (0,50 mol L⁻¹) em água ultrapura (tipo Milli-Q), sob agitação à temperatura de 298,15 K.

O modelo linear foi ajustado aos dados. A qualidade do ajuste foi satisfatória com $R^2 = 0,997$. A inclinação observada de 0,43 indica cinética de primeira ordem. A taxa de geração de hidrogênio depende da dose do catalisador e aumenta com o tempo. Este resultado pode ser atribuído ao acréscimo de sítios catalíticos disponíveis na superfície do material (PATEL; FERNANDES; MIOTELLO, 2009; ZOU et al., 2018). Uma ordem de reação inferior a um indica que nem todos os sítios catalíticos estão igualmente disponíveis ou que a superfície do catalisador está parcialmente saturada. Esse comportamento pode ser explicado por limitações no transporte de massa até os sítios ativos ou pelo excesso de substrato nas regiões catalíticas, o que reduz a eficiência da reação. A taxa de reação é representada de acordo com a Equação 3.6.

$$r_{H_2} = K_2 [\text{Ni - Co NPs (20:80)/PE}]^b \quad (\text{Eq. 3.6})$$

3.2.2.3. Efeito da concentração de NaOH

A hidrólise de NaBH_4 pode ser melhorada em meio alcalino (PATEL; FERNANDES; MIOTELLO, 2009; ZOU et al., 2018). Portanto, o efeito de diferentes concentrações de NaOH na hidrólise de NaBH_4 foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 3.17(a).

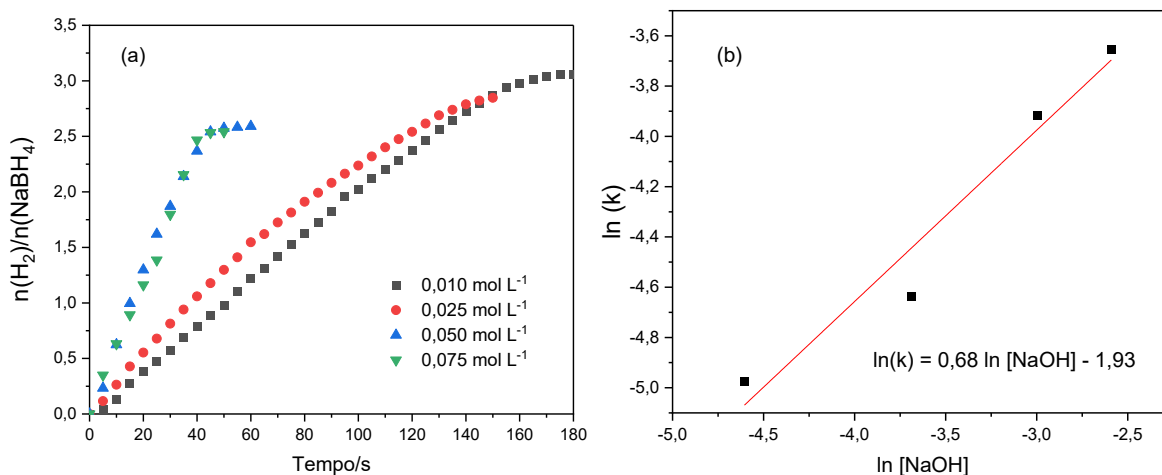


Figura 3.17. (a) Efeito da concentração de NaOH no volume de H_2 produzido. Relação entre taxa de geração de hidrogênio (r) e concentração de NaOH e (b) determinação da ordem de reação. Condições experimentais: massa de 100 mg de suporte, 0,7 mmol (Ni + Co) de catalisador Ni-Co NPs (20:80) e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 (0,50 mol L⁻¹) em diferentes concentrações de NaOH, sob agitação à temperatura de 298,15K.

Quando a concentração de NaOH foi aumentada de 0,010 para 0,050 mol L⁻¹ houve um aumento da velocidade da reação, mas com uma ligeira redução no rendimento em 0,050 e 0,075 mol L⁻¹. Este último não induziu alteração significativa na reação. Segundo Patel et al. (PATEL; FERNANDES; MIOTELLO, 2009), a dessorção de B(OH)_4^- da superfície do catalisador é influenciada por espécies de NaOH, que podem renovar os sítios ativos envolvidos na reação. As hidroxilas na superfície do catalisador são responsáveis pela conversão dos ânions borohidreto (BH_4^-) em tetrahydroxiborato (B(OH)_4^-), liberando o hidrogênio (DIDEHBAN; ZABIHI; BABAJANI, 2020). Porém, ainda de acordo com Didelhban et al. (DIDEHBAN; ZABIHI; BABAJANI, 2020), altas concentrações de hidroxilas podem ocupar os sítios ativos do catalisador. Além disso, o NaOH pode aumentar a viscosidade do meio, diminuindo a taxa de geração de hidrogênio.

O modelo linear foi aplicado aos dados, produzindo um ajuste satisfatório com $R^2 = 0,956$. A inclinação observada de 0,68 indica cinética de primeira ordem. A taxa de geração de hidrogênio depende da concentração de NaOH e aumenta com o tempo. O catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE demonstra atividade em meio ligeiramente alcalino. Portanto, a concentração de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ foi selecionada para dar continuidade aos experimentos. A taxa de reação é representada pela Equação 3.7.

$$r_{H_2} = K3 [\text{NaOH}]^c \quad (\text{Eq. 3.7})$$

3.2.2.4. Efeito da temperatura

O efeito da temperatura na hidrólise do NaBH_4 foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 3.18. É evidente que a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura. Contudo, é importante considerar o custo energético associado ao aquecimento do sistema para uma temperatura mais elevada. A energia de ativação foi determinada usando a Eq. 3.4, e o gráfico de Arrhenius é mostrado como insert da Figura 3.18.

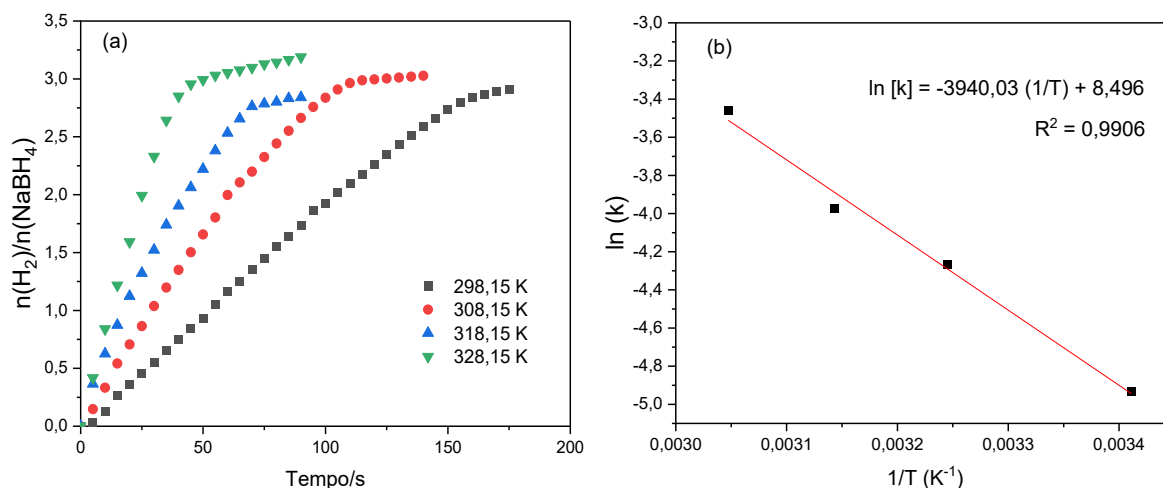


Figura 3. 18. (a) Efeito da temperatura no volume de H_2 produzido. (b) Correlação entre $\ln k$ versus $1/T$, para a faixa de 293,15 a 328,15 K. Condições experimentais: massa de 100 mg de suporte, 0,7 mmol (Ni + Co) de catalisador Ni-Co NPs (20:80) e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação.

A energia de ativação (E_a) determinada para o catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE foi de $32,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A comparação desse valor com os de outros catalisadores relatados na literatura pode ser observada na Tabela 2.1 do Capítulo 2. Verifica-se que o valor obtido neste trabalho está entre os mais baixos da tabela, o

que indica uma eficiência catalítica favorável, especialmente no que se refere à superação da barreira energética envolvida na reação de liberação de hidrogênio a partir do borohidreto de sódio.

No entanto, apesar da baixa energia de ativação, a taxa de geração de hidrogênio (HGR) alcançada pelo catalisador foi de 1823,9 mL·min⁻¹·g⁻¹, valor considerado intermediário quando comparado aos demais catalisadores analisados. Esse comportamento sugere que, além da E_a, outros fatores — como a morfologia do suporte, a área superficial específica e as interações entre os metais e o suporte — desempenham papel relevante na atividade catalítica global do sistema.

A partir de todos os parâmetros obtidos experimentalmente, foi possível reescrever o modelo para determinação da taxa de geração de hidrogênio (r_{H2}) por Ni-Co NPs(20:80)/PE pode ser expresso pela Equação 3.8.

$$r_{H_2} = 4895,15 e^{\left(\frac{-32757,41}{RT}\right)} [\text{NaBH}_4]^{-0,41} [\text{NiCoB}(20:80)/\text{PE}]^{0,43} [\text{NaOH}]^{0,68} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Esses resultados demonstram que a taxa de reação é muito sensível às mudanças de temperatura do sistema e às condições operacionais. A taxa de geração de hidrogênio (HGR) atingiu 1823,93 mL H₂ g_{catal}⁻¹ min⁻¹, a 55°C. As condições ideais para utilização do catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE foram 100 mg de suporte (PE), 0,70 mmol do catalisador bimetálico Ni-Co NPs (20:80), 0,50 mol L⁻¹ de NaBH₄, 0,05 mol·L⁻¹ de NaOH e uma temperatura de 298,15 K.

3.2.2.5. Reúso e durabilidade de Ni-Co NPs (20:80)/PE

A capacidade regenerativa e a reutilização do catalisador são essenciais para possíveis aplicações industriais (SCROCCARO et al., 2014). A avaliação do reúso e durabilidade do Ni-Co NPs (20:80)/PE são mostradas na Figura 3.19(a)-(b).

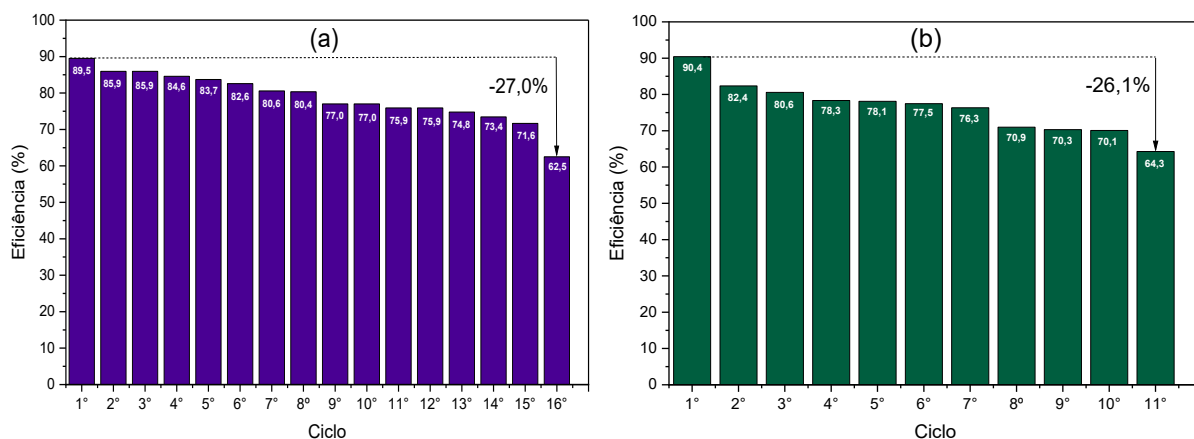


Figura 3. 19. Reúso (a) e Durabilidade (b) do catalisador Ni-Co NPs (20:80)/PE. Condições experimentais: massa de 100 mg de suporte, 0,7 mmol (Ni + Co) de catalisador Ni-Co NPs (20:80) e injeção de 1,0 mL de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação à temperatura de 298,15K.

O material apresenta uma pequena perda de eficiência, aproximadamente 27%, somente após o 16º ciclo. Provavelmente, essa diminuição é devido à precipitação de metaborato de sódio (NaBO_2) na superfície do material, ocasionando uma redução na acessibilidade dos sítios ativos catalíticos (MOON et al., 2008).

A eficiência do catalisador foi avaliada após sucessivos ciclos de reação de hidrólise sem lavagem, e os resultados são mostrados na Figura 3.19(b). A redução de eficiência mais substancial ocorre a partir do 11º ciclo (-26,12%), indicando o potencial para o catalisador ser reutilizado em múltiplos ciclos catalíticos. A diminuição na durabilidade do catalisador pode ser atribuída à inativação parcial causada pela formação de NaBO_2 na superfície do catalisador durante a reação (PATEL; FERNANDES; MIOTELLO, 2009).

Após o décimo primeiro ciclo de avaliação da durabilidade do catalisador, foram determinadas as concentrações dos íons metálicos na solução, obtendo-se os seguintes valores: Ni(II) ($0,034 \text{ mg L}^{-1}$), Co(II) ($0,168 \text{ mg L}^{-1}$), Mn(II) ($2,890 \text{ mg L}^{-1}$), Fe(II) ($0,035 \text{ mg L}^{-1}$) e Zn(II) ($0,270 \text{ mg L}^{-1}$). Esses resultados indicam que a principal causa da redução da atividade catalítica está relacionada à lixiviação das nanopartículas bi-metálicas de Ni-Co, seguida pelo processo de aglomeração. Importa destacar que não foram detectadas concentrações significativas de chumbo, cádmio ou mercúrio na solução.

3.3. CONCLUSÃO

Neste trabalho, uma abordagem ecologicamente amigável foi desenvolvida para sintetizar catalisadores utilizando a pasta eletrolítica de pilhas de Zn-C usadas, agregando valor a este material. Após um tratamento direto da pasta eletrolítica, ela foi enriquecida com nanopartículas bimetálicas de Ni e Co. A composição bimetálica e o material suporte apresentaram um efeito sinérgico, aumentando a eficiência da evolução do hidrogênio a partir do borohidreto de sódio. Desta forma, este material é muito promissor e alinha-se perfeitamente com os objetivos de desenvolvimento sustentável delineados pelas Nações Unidas. Além disso, demonstra durabilidade excepcional e taxa de geração de hidrogênio igual a $1.823,93 \text{ mL}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a 55°C , fazendo-o adequado até 16 ciclos catalíticos.

CAPÍTULO 4

Nanopartículas de platina decoradas em MNbO_3 (M = Na, Li) como catalisador para aprimoramento da geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 .

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Padrões e Reagentes

Todos os reagentes usados são de grau analítico. Borohidreto de sódio 98% (CAS 16940662), nitrato de cobalto hexahidratado 98% (CAS 10026-22-9) e hidróxido de sódio 95% (CAS 1310-73-2) foram adquiridos da Vetec. Etilenoglicol 99,5% (CAS 107-21-1), ácido cítrico 99% (CAS 77-92-9), ácido hexacloroplatínico hexa-hidratado 99,9% (CAS 18497-13-7), nitrato de lítio 99,9% (CAS 7790-69-4), nitrato de sódio 99% (CAS 7631-99-4), oxalato de amônio e nióbio 99,99% (CAS 168547-43-1), sulfato de níquel hepta-hidratado 98% (CAS 10101-97-0), tetracloropaladato de potássio (II) 98% (CAS 10025-98-6), ácido hexacloroplatínico (IV) hexa-hidratado 99,9% (CAS 18497-13-7) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas utilizando água tipo 1, obtida em um sistema Milli-Q da Merck Millipore.

4.1.2. Síntese de $M\text{NbO}_3$ ($M = \text{Na}, \text{Li}$)

O NaNbO_3 e o LiNbO_3 foram sintetizados usando o método Pechini modificado (BOUQUET et al., 1999; SIMÕES et al., 2003). Um diagrama da metodologia utilizada para sintetizar as nanopartículas de LiNbO_3 e NaNbO_3 pelo método de Pechini é apresentado na Figura 4.1. Neste procedimento, dois béqueres foram utilizados simultaneamente. O béquer 1 continha uma solução de LiNO_3 ou NaNO_3 na concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto o béquer 2 continha uma solução de oxalato amoniacal de nióbio na mesma concentração, ambos mantidos a uma temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, 30 mmol de ácido cítrico foram adicionados a cada béquer, e a temperatura foi mantida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos . Em seguida, a temperatura foi elevada para $90 \text{ }^\circ\text{C}$, e $2,1 \text{ mL}$ de etilenoglicol foram adicionados, com a temperatura sendo mantida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por mais 30 minutos . Após a conclusão deste período, o conteúdo do béquer 1 foi lentamente despejado no béquer 2 e mantido a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por mais 30 minutos . Posteriormente, a resina polimérica contendo o citrato metálico foi aquecida em estufa por 12 horas a $115 \text{ }^\circ\text{C}$, pulverizada em almofariz, aquecida em mufla por 2 horas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (com taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), resfriada à temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), lavada com 50 mL de água Milli-Q e centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos , agitada em agitador vortex por 1 minuto , repetindo-se o processo de lavagem duas vezes.

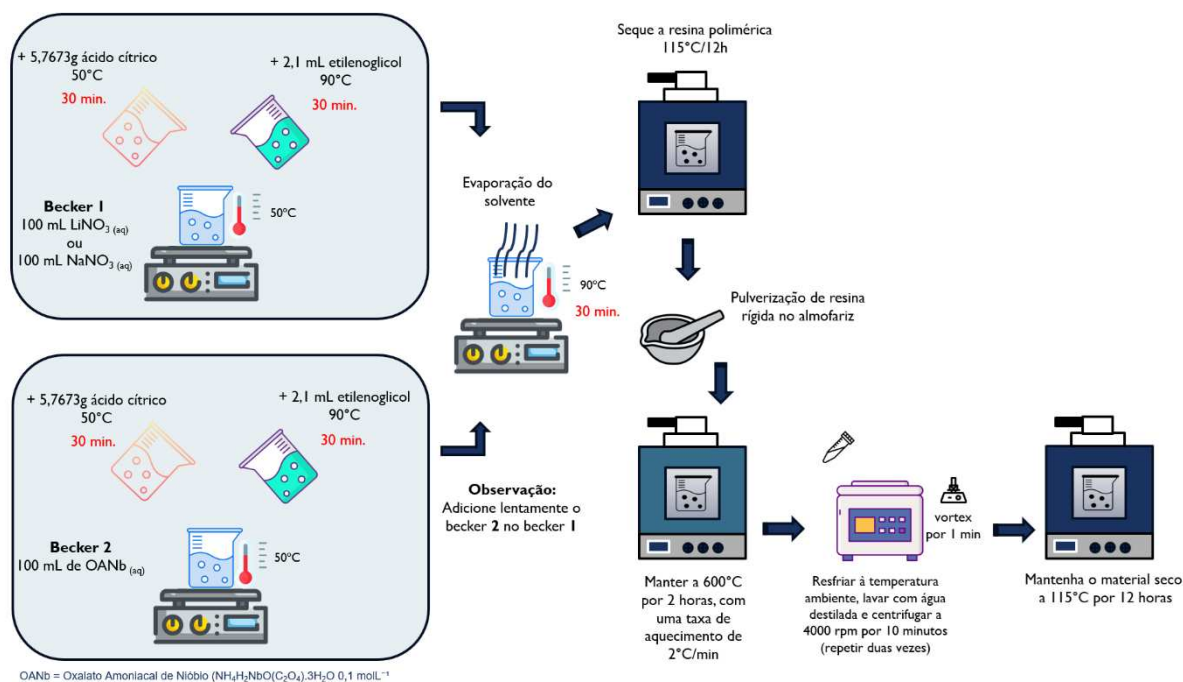


Figura 4. 1. Diagrama da metodologia utilizada para sintetizar as nanopartículas de LiNbO_3 e NaNbO_3 via método de Pechini. Fonte: Elaboração própria.

4.1.3. Preparação de fotocatalisadores nanoestruturados MNbO_3 ($M = \text{Na}, \text{Li}$) decorados com nanopartículas metálicas

Nanopartículas monometálicas (NPs de Ni, Co, Pt e Pd) decoradas em NaNbO_3 ou LiNbO_3 foram preparados de acordo com Sperandio et al. (SPERANDIO et al., 2023). Para este propósito, 5 mg de NaNbO_3 ou LiNbO_3 foram dispersos em 5 mL de água tipo 1 em um béquer. Posteriormente, 0,1067 mmol de cada sal precursor metálico, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou K_2PdCl_4 , foi adicionado ao sistema, que foi agitado por 15 minutos em temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, 1,00 mL de uma solução em excesso de NaBH_4 (1,0 mol L⁻¹) foi adicionada ao sistema, que foi agitado por mais 15 minutos para garantir a completa redução dos metais do catalisador, assegurando assim a concentração desejada de nanopartículas. A suspensão foi centrifugada a 4000 rpm por 15 minutos e lavada três vezes com água tipo 1. O material recém-preparado foi utilizado na evolução de hidrogênio.

4.1.4. Caracterização do catalisador

As fases dos fotocatalisadores nanoestruturados foram determinadas por padrões de difração de raios X em pó (PXRD), coletados em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). A análise foi conduzida na faixa de 2θ de 10° a 80° com taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$. Os padrões obtidos foram comparados aos dados depositados no JCPDS (International Centre for Diffraction Data®). O tamanho nanométrico das partículas e a morfologia foram analisados usando um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 e microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV) no modo de imagem e difração de elétrons.

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram dispersas em acetona em banho ultrassônico. A suspensão formada foi posteriormente gotejada no suporte de alumínio com o auxílio de uma pipeta Pasteur. As análises foram conduzidas em um instrumento JEOL JSM-6010LA Scanning Electron Microscope, fornecendo uma resolução de 4 nm e operando a uma voltagem de 20 kV. As ampliações variaram de 5x a 300000x, com a voltagem de aceleração variando entre 500V e 20 kV, e um canhão de elétrons com filamento de tungstênio pré-centralizado. A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) foi realizada usando um microscópio JEM-2100 Jeol Thermo Scientific.

A área de superfície específica (SSA) foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando um Micrometric ASAP 2020. Antes das medições, a amostra foi seca a vácuo a 130°C por 48 horas para eliminar qualquer água e gases restantes.

4.1.5. Procedimento geral para evolução do hidrogênio

O catalisador recém-preparado foi disperso em 10,0 mL de água ultrapura (tipo 1) dentro de um Kitasato, que foi então selado com um septo de borracha e conectado a uma bureta contendo água. Em seguida, 1,00 mL de uma solução de NaBH_4 na concentração desejada foi injetada usando uma seringa através do septo de borracha. O sistema foi agitado continuamente enquanto mantinha condições de

temperatura controladas. O volume de hidrogênio produzido foi determinado pelo deslocamento de água na bureta.

A pressão (P) exercida pelo gás hidrogênio gerado dentro da bureta foi determinada de acordo com a Equação 4.1, considerando os seguintes parâmetros: ρ (densidade da água) = 1000 kg m⁻³, g (aceleração devido à gravidade) = 9,78 m s⁻², pressão atmosférica local de 94.258,65 Pa (707 mm Hg) e o deslocamento observado (h), medido em metros.

$$P = P_0 + \rho gh \quad (\text{Eq. 4.1})$$

4.1.6. Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR)

A taxa de geração de hidrogênio (HGR) foi calculada de acordo com a Equação 4.2.

$$\text{HGR} = \frac{\Delta v(H_2)}{\Delta t \times m(\text{Pt})} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde $\Delta v(H_2)$ é a variação do volume de hidrogênio em mL, Δt é a variação de tempo em minutos e m é a massa do catalisador em gramas.

4.1.7. Estudos cinéticos

A cinética da hidrólise do borohidreto de sódio usando NPs de Pt decorados em MNbO₃ (M = Na, Li) foi examinada avaliando vários parâmetros, incluindo: (i) dosagem do catalisador, (ii) concentração de NaOH, (iii) concentração de NaBH₄ e (iv) temperatura.

(i) Efeito da dose do catalisador

A evolução do hidrogênio foi realizada usando diferentes doses do catalisador Pt NPs (0,0133; 0,0267; 0,0533 e 0,1067 mmol). Os outros parâmetros foram mantidos constantes, incluindo 5 mg de MNbO₃, 1,00 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), razão Pt/NaBH₄ (0,0266; 0,0532; 0,1064; 0,2128 mmol de Pt/mmol de NaBH₄), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

(ii) Efeito da concentração de NaOH

A evolução do hidrogênio foi conduzida usando NaBH_4 ($0,500 \text{ mol L}^{-1}$) dissolvido em 1,00 mL de solução de NaOH sob agitação. A solução de NaOH foi preparada em diferentes concentrações ($0,010$; $0,050$; $0,100$ e $0,200 \text{ mol L}^{-1}$). Os outros parâmetros foram mantidos constantes, incluindo 5 mg de MNbO_3 ($M = \text{Na, Li}$) contendo $0,1067 \text{ mmol}$ ($0,021 \text{ g}$) de Pt, agitação constante e temperatura de $298,15 \text{ K}$.

(iii) Efeito da concentração de NaBH_4

A evolução do hidrogênio foi realizada usando 1,00 mL de NaBH_4 em várias concentrações ($0,350$; $0,400$; $0,450$ e $0,500 \text{ mol L}^{-1}$). Os outros parâmetros foram mantidos constantes, incluindo 5 mg de MNbO_3 ($M = \text{Na, Li}$) contendo $0,1067 \text{ mmol}$ ($0,021 \text{ g}$) de Pt, agitação constante e temperatura de $298,15 \text{ K}$.

(iv) Efeito da temperatura

A evolução do hidrogênio foi realizada em várias temperaturas ($288,15$; $293,15$; $303,15$ e $308,15 \text{ K}$). Os outros parâmetros foram mantidos constantes, incluindo 5 mg de MNbO_3 ($M = \text{Na, Li}$) contendo $0,1067 \text{ mmol}$ ($0,021 \text{ g}$) de Pt, 1,0 mL de NaBH_4 ($0,500 \text{ mol L}^{-1}$) e agitação constante.

4.1.8. Ensaio de efeito isotópico cinético

Para investigar o mecanismo da reação catalítica, o catalisador Pt NPs/ NaNbO_3 foi primeiramente sintetizado, lavado com acetona e então seco sob vácuo. O catalisador (5 mg de NaNbO_3 contendo $0,1067 \text{ mmol}$ de Pt) foi então colocado em um frasco Schlenk de 10 mL. Após selar o frasco, ele foi conectado a uma bureta cheia de água. Subsequentemente, 1,0 mL de uma solução recém-preparada contendo $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 em água deuterada (D_2O) ou água tipo 1 foi introduzida usando uma seringa. Todas as reações foram conduzidas a $298,15 \text{ K}$.

4.1.9. Taxa de evolução do hidrogênio e energia de ativação

A taxa de evolução do hidrogênio pode ser relacionada à temperatura, concentrações de NaBH₄, dosagem de Pt NPs/MNbO₃ e concentração de NaOH, de acordo com a Equação 4.3.

$$r_{H_2} = -4 \frac{d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k_{geral} [NaBH_4]^a [Pt\ NPs/MNbO_3]^b [NaOH]^c \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Onde **a**, **b** e **c** são as ordens da reação.

A energia de ativação foi calculada usando a equação de Arrhenius, Equação 4.4.

$$\ln(k_{geral}) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde **k_{geral}** é a constante cinética da reação, **A** é o fator pré-exponencial, **E_a** é a energia de ativação aparente (em kJ mol⁻¹), **R** é a constante universal dos gases e **T** é a temperatura absoluta.

4.1.10. Reúso do catalisador

Após cada ciclo, a suspensão resultante foi centrifugada (4000 rpm, 15 min), o sobrenadante foi removido e o sólido foi lavado com 30 mL de água tipo 1. Este procedimento de lavagem foi repetido duas vezes com água Milli-Q. O sólido recuperado foi então disperso em 10,0 mL de água tipo 1 e reintroduzido no Kitasato para outro ciclo. Este processo foi repetido até que uma redução de ~20% na eficiência de geração de hidrogênio foi observada. As condições utilizadas compreenderam 5 mg de MNbO₃ (M = Na, Li) contendo 0,1067 mmol (0,021 g) de Pt, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e uma temperatura de 298,15 K.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1. Difração de raios X

Na Figura 4.2 são mostrados os difratogramas dos niobatos sintetizados. Os picos de difração do LiNbO₃ sintetizado (Figura 4.2a) alinham-se perfeitamente com o

padrão de referência do niobato de lítio romboédrico (JCPDS No. 01-085-2456), confirmando a síntese bem-sucedida deste niobato pelo método Pechini. Da mesma forma, a Figura 4.2b apresenta os picos de difração do NaNbO_3 sintetizado. O difratograma alinha-se bem com o padrão de referência do niobato de sódio cúbico (JCPDS No. 75-2102), confirmando a síntese bem-sucedida do NaNbO_3 pelo método Pechini. Além disso, a ausência de picos correspondentes a fases secundárias sugere que os materiais obtidos são de alta pureza.

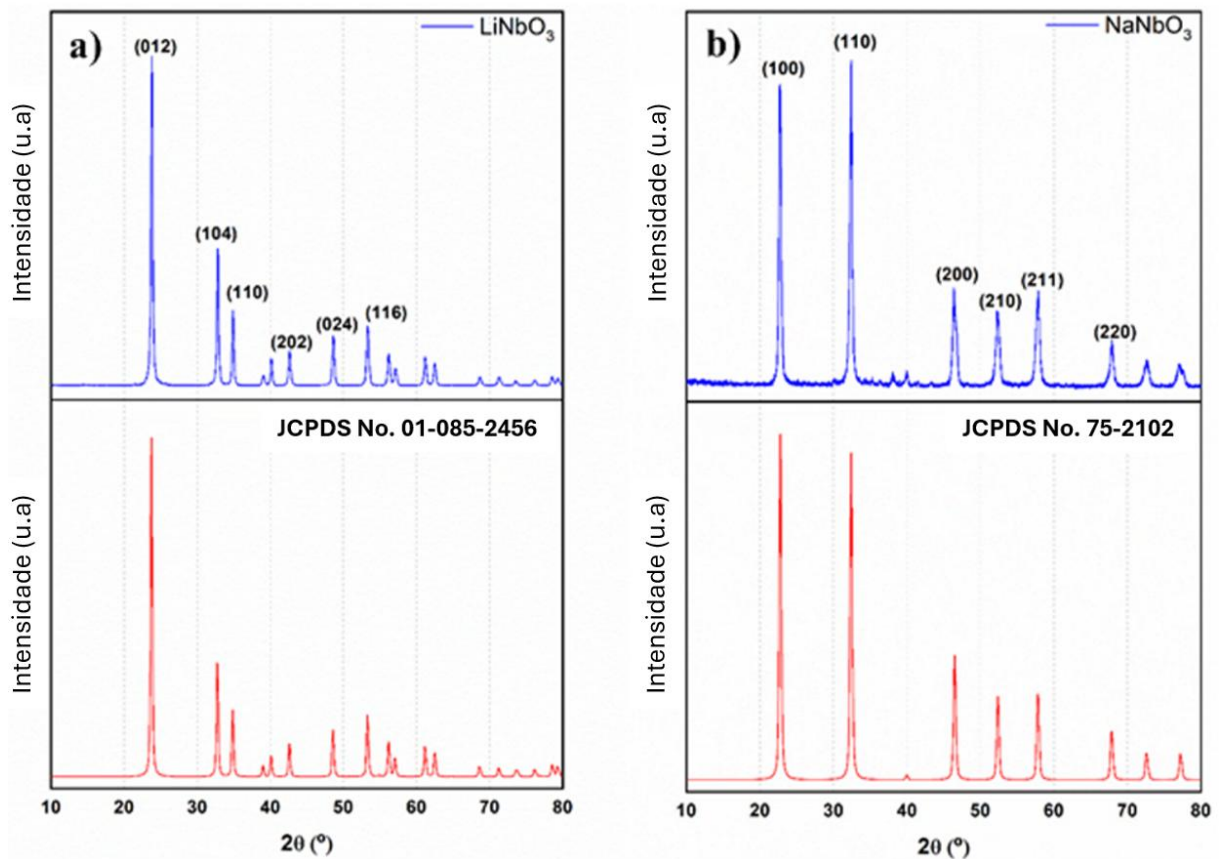


Figura 4. 2. Difratogramas obtidos para amostras sintetizadas de (a) niobato de lítio e (b) niobato de sódio.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.3 mostra imagens de MEV dos materiais sintetizados, revelando uma morfologia rugosa para ambos os materiais. Embora a resolução do microscópio utilizado imponha certas limitações, foram observadas partículas com dimensões visivelmente inferiores à escala da imagem, indicando uma possível natureza nanoestruturada dos materiais. Com o intuito de confirmar essa hipótese e obter

estimativas mais precisas dos tamanhos das partículas, bem como informações detalhadas sobre os espaçamentos interplanares, recorreu-se à Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).

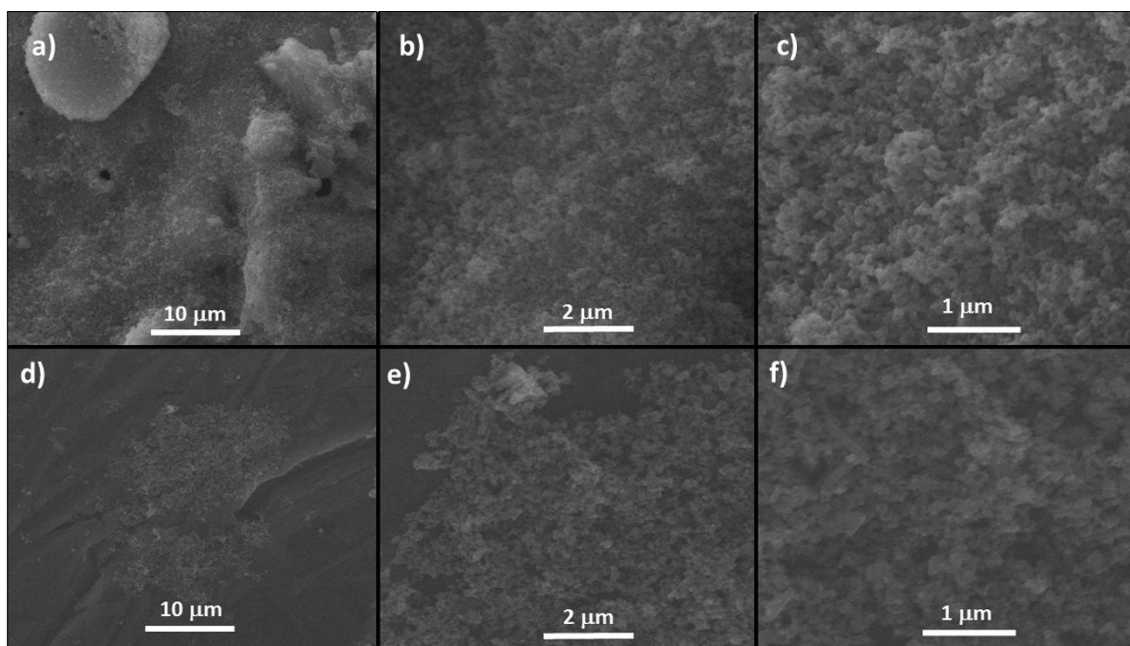


Figura 4. 3. Imagens MEV de LiNbO₃ sintetizado em diferentes ampliações (a-c) e imagens de NaNbO₃ sintetizado em diferentes ampliações (d-f).

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET)

As Figuras 4.4 (a–b) e (d–e) mostram, respectivamente, as imagens de HRTEM do LiNbO₃ e do material Pt NPs/LiNbO₃. A Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) foi empregada para estimar os tamanhos das partículas e obter informações detalhadas sobre os espaçamentos interplanares dos materiais sintetizados. As Figuras 4.4d e 4.4e mostram que as nanopartículas de Pt formadas na superfície do suporte de LiNbO₃ possuem tamanho inferior a 10 nm. Além disso, a análise por Transformada Rápida de Fourier (FFT) foi utilizada para aprimorar a visualização das distâncias interplanares nas imagens de HRTEM. As regiões selecionadas para análise estão marcadas por um quadrado amarelo para o LiNbO₃ (Figura 4.4b) e um quadrado vermelho para o material Pt NPs/ LiNbO₃ (Figura 4.4f). Os pontos no gráfico representam a periodicidade dos planos cristalinos observados nas imagens de HRTEM. Ao isolar esses pontos do ruído e aplicar a transformada inversa de Fourier (FFT inversa), foi obtida uma imagem microscópica reconstruída.

Esse processo aumentou a clareza dos planos cristalográficos, permitindo a medição precisa das distâncias interplanares a partir das imagens de HRTEM. As imagens obtidas por esse método são apresentadas nas Figuras 4.4c e 4.4f. As imagens de HRTEM confirmam a alta cristalinidade das nanopartículas. A rede de planos com espaçamento de 2,76 Å (Figura 4.4c) corresponde à distância interplanar dos planos (104) do LiNbO_3 (JCPDS nº 01-085-2456), associada ao segundo pico mais intenso no difratograma da amostra (Figura 4.2a). De forma semelhante, a Figura 4.4f mostra a rede de planos de uma nanopartícula de platina depositada sobre a superfície do LiNbO_3 . A distância interplanar medida de 2,27 Å corresponde aos planos (111) da platina metálica (JCPDS nº 1-1190). Esses resultados demonstram a eficiência do processo de deposição das nanopartículas metálicas na superfície do LiNbO_3 .

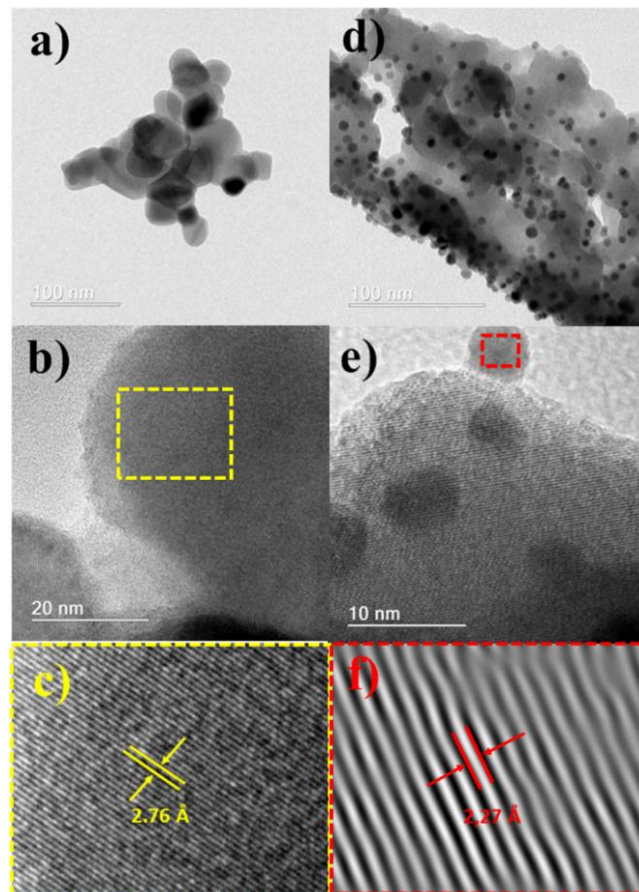


Figura 4. 4. Imagens MET de LiNbO_3 sintetizado (a-c) e Pt NPs- LiNbO_3 (d-f).

De forma semelhante ao tratamento aplicado às imagens de HRTEM do LiNbO_3 , as Figuras 4.5 (a–b) e (d–e) apresentam, respectivamente, as imagens de HRTEM do NaNbO_3 e do material Pt NPs/ NaNbO_3 . Da mesma maneira, a imagem de HRTEM em alta ampliação do Pt NPs/ NaNbO_3 na Figura 4.5e mostra que as

nanopartículas metálicas depositadas na superfície do NaNbO_3 possuem tamanhos inferiores a 10 nm, em concordância com as observações feitas para o material anterior. Esse resultado destaca a reprodutibilidade do método de síntese em diferentes materiais. A Transformada Rápida de Fourier (FFT) foi novamente empregada para aprimorar a visualização das distâncias interplanares nas imagens de HRTEM.

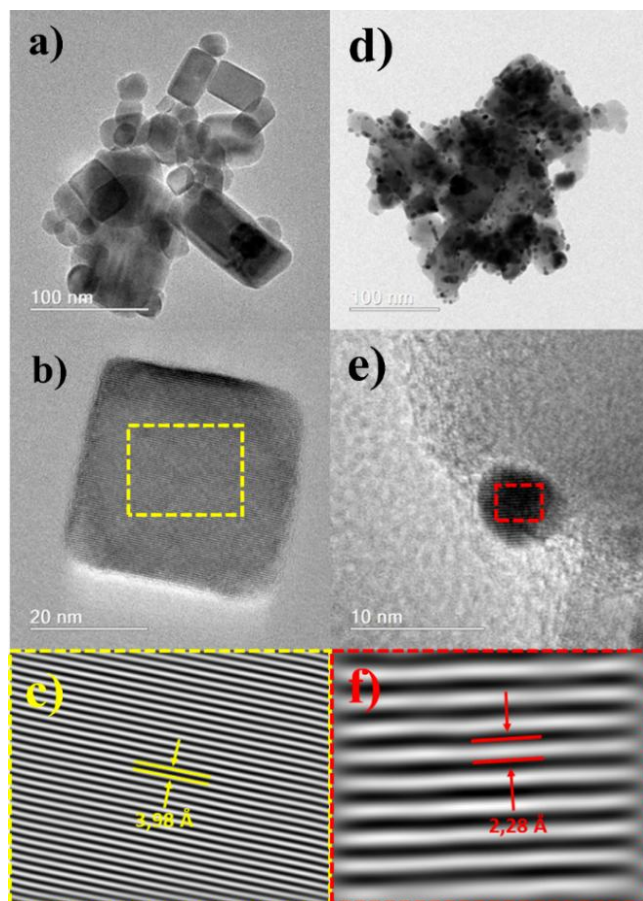


Figura 4. 5. Imagens MET de NaNbO_3 sintetizado (a-c) e Pt NPs- NaNbO_3 (d-f).

As regiões analisadas estão marcadas por um quadrado amarelo para o NaNbO_3 (Figura 4.5b) e um quadrado vermelho para o material Pt NPs- NaNbO_3 (Figura 4.5f), seguindo a mesma abordagem utilizada para os materiais anteriores. As imagens de HRTEM processadas são apresentadas nas Figuras 4.5c e 4.5f. As imagens de TEM confirmam a alta cristalinidade das nanopartículas. A rede de planos com espaçamento de 3,98 Å, observada na Figura 4.5c, corresponde à distância interplanar dos planos (100) do NaNbO_3 cúbico (JCPDS nº 75-2102), associada ao segundo pico mais intenso no difratograma (Figura 4.2b). De forma semelhante, a

rede de planos observada em uma nanopartícula de platina depositada na superfície do NaNbO_3 (Figura 4.5f) apresenta uma distância interplanar de 2,28 Å, a qual pode ser atribuída aos planos (111) da platina metálica (JCPDS nº 1-1190).

4.2.4. Área superficial específica (ASE)

As medições de adsorção de nitrogênio indicaram áreas de superfície específica (ASE) de $75,412 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para LiNbO_3 e $23,392 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para NaNbO_3 . Após a deposição das nanopartículas de Pt, a ASE dos materiais diminuiu significativamente para $8,968 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para NPs de Pt/LiNbO_3 e $10,517 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para Pt NPs/NaNbO_3 .

4.2.5. Aplicação de Pt NPs/ MNbO_3 na hidrólise de NaBH_4

Diferentes composições de nanopartículas monometálicas decoradas em niobatos alcalinos foram avaliadas na hidrólise de NaBH_4 , e os resultados são mostrados na Figura 4.6. Pode-se observar que o suporte, sem as nanopartículas, apresentou baixa cinética e rendimento. No entanto, as NPs de Pt/NaNbO_3 (Figura 4.6(a)) apresentaram cinética mais alta em comparação às dos catalisadores NPs de Pd/NaNbO_3 , NPs de Co/NaNbO_3 e NPs de Ni/NaNbO_3 . Resultados semelhantes foram observados na Figura 4.6(b) com o uso de NPs de Pt/LiNbO_3 .

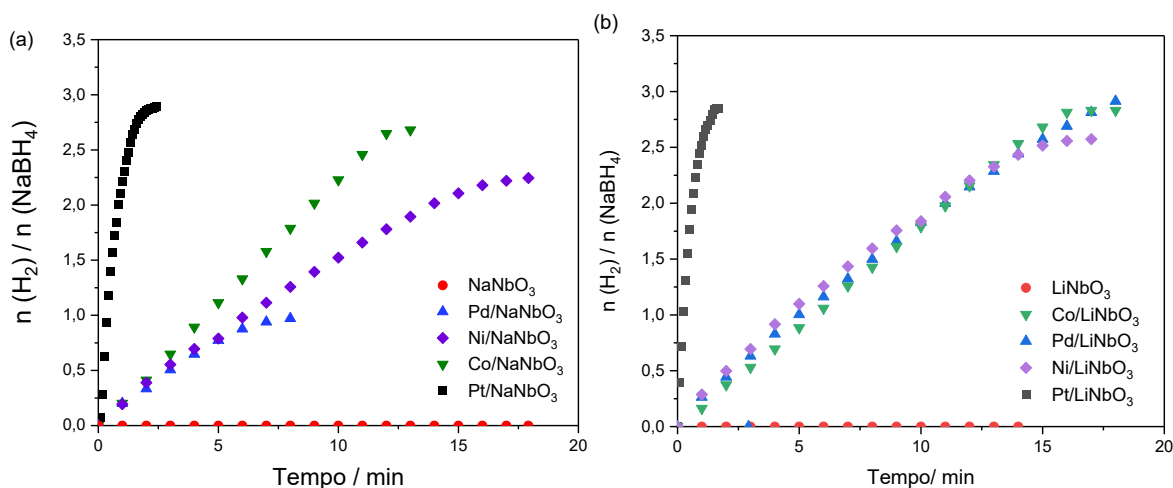


Figura 4. 6. Evolução do hidrogênio a partir do NaBH_4 por nanopartículas metálicas decoradas em (a) NaNbO_3 e (b) LiNbO_3 . Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH_4 ($0,500 \text{ mol L}^{-1}$), agitação constante e temperatura de 298,1 K.

Sob as mesmas condições de reação, as nanopartículas de Pt/LiNbO₃ demonstraram maior atividade catalítica em comparação com as nanopartículas de Pt/NaNbO₃, conforme mostrado na Figura 4.7. Esse comportamento pode ser atribuído à influência das propriedades dielétricas na atividade catalítica entre o NaNbO₃ e o LiNbO₃, resultante das diferenças em seus raios iônicos.

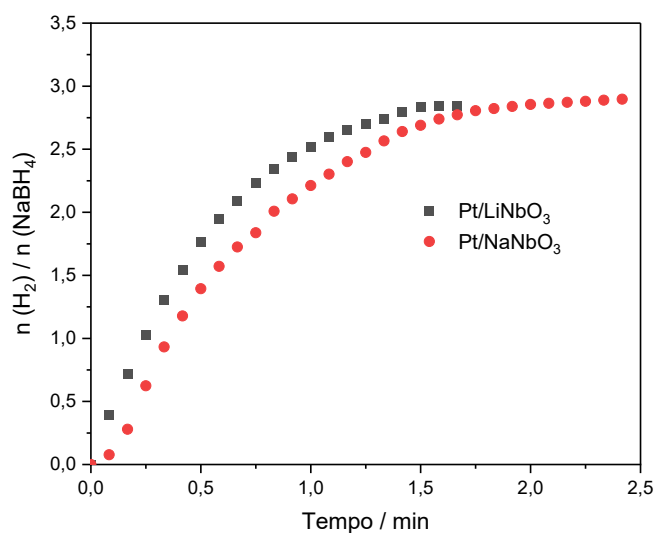


Figura 4. 7. Evolução do hidrogênio a partir do NaBH₄ por nanopartículas de platina decoradas em NaNbO₃ e LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

Wang et al. (2017) compararam LiNbO₃, KNbO₃ e NaNbO₃, destacando as diferenças nos mecanismos de transporte eletrônico e iônico. No LiNbO₃, ocorre condução mista (eletrônica e iônica), enquanto no NaNbO₃, os íons Na⁺ são os principais portadores de carga. No LiNbO₃, os contornos de grão impactam significativamente o processo de transporte eletrônico, ao passo que no NaNbO₃ esses contornos não contribuem de forma significativa para a condução iônica, mas sim geram polarização de carga na interface (WANG et al., 2017). Assim, a condução eletrônico-iônica do LiNbO₃ explicaria a atividade catalítica superior exibida pelas nanopartículas de platina nele depositadas. Vale destacar que o mecanismo de hidrólise do NaBH₄ envolve a transferência de hidrogênio para a nanopartícula. Esse fenômeno pode ocorrer por adição oxidativa de uma ligação B–H ou por transferência de hidreto, com a carga negativa sendo dispersa pela superfície (DOHERTY et al., 2022; SCHNEEMANN et al., 2018).

4.2.6. Estudos cinéticos: efeito da concentração de NaBH_4

A influência da concentração de borohidreto de sódio na taxa de geração de hidrogênio foi avaliada, e os resultados são mostrados na Figura 4.8(a)-(b).

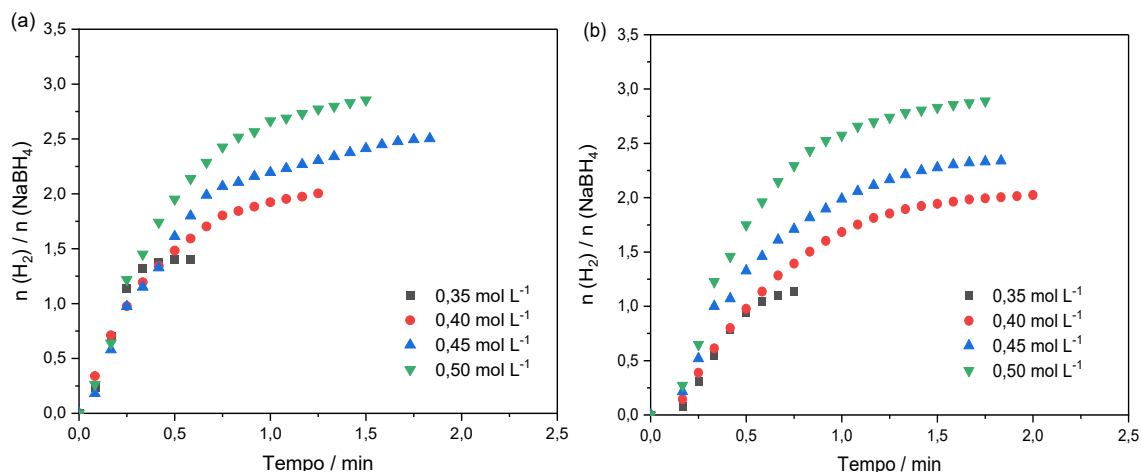


Figura 4. 8. Evolução do hidrogênio a partir de diferentes concentrações de NaBH_4 por nanopartículas metálicas decoradas em (a) NaNbO_3 e (b) LiNbO_3 . Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH_4 (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

As constantes cinéticas para cada processo foram determinadas, e o gráfico de $\ln(k)$ versus $\ln(\text{concentração molar de } \text{NaBH}_4)$ na Figura 4.9(a)-(b) produz uma inclinação de $-0,33 \pm 0,02$ para Pt NPs/ NaNbO_3 e $1,17 \pm 0,05$ para Pt NPs/ LiNbO_3 . Essas descobertas são indicativas de cinética de ordem zero e de primeira ordem para concentração de NaBH_4 ao empregar ambos os catalisadores, respectivamente.

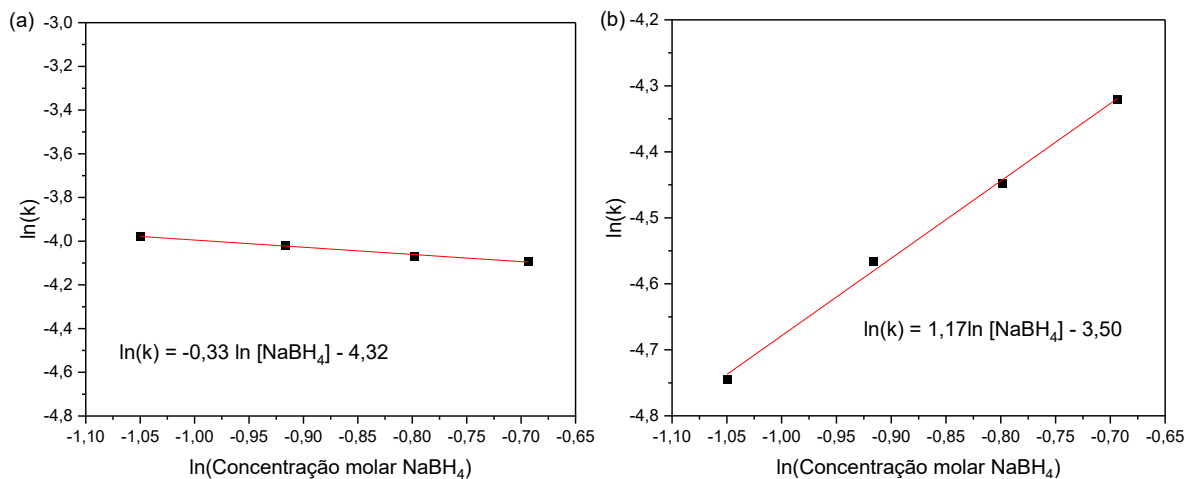


Figura 4. 9. $\ln(k)$ vs \ln (concentração molar de NaBH_4) de (a) Pt NPs/ NaNbO_3 e (b) Pt NPs/ LiNbO_3 . Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH_4 ($0,500 \text{ mol L}^{-1}$), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

4.2.7. Estudos cinéticos: efeito da dose do catalisador

O efeito da dosagem do catalisador foi avaliado na evolução do hidrogênio a partir do NaBH_4 para ambos os suportes NaNbO_3 e LiNbO_3 , como mostrado na Figura 4.10(a)-(b). Foi observado que, à medida que a quantidade do catalisador aumenta, a taxa de reação também aumenta, sugerindo que a taxa de geração de hidrogênio é proporcional à dosagem do catalisador.

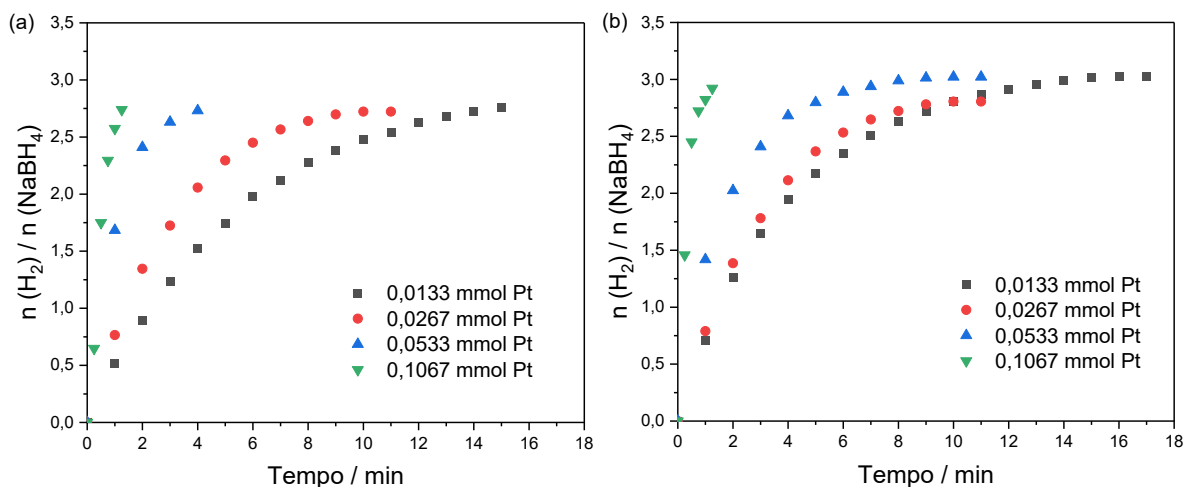


Figura 4. 10. Evolução de hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH_4 em diferentes dosagens de catalisador (0,0133, 0,0267, 0,0533 e 0,1067 mmol Pt). (a) Pt NPs/ NaNbO_3 e (b) Pt NPs/ LiNbO_3 . Condições experimentais: 5 mg de suporte, 1,0 mL de NaBH_4 ($0,500 \text{ mol L}^{-1}$), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

O gráfico de $\ln(k)$ versus \ln (dosagem do catalisador) na Figura 4.11(a)-(b) resulta em uma linha reta com uma inclinação aproximada de $1,05 \pm 0,11$ para Pt NPs/ NaNbO_3 e $0,76 \pm 0,02$ para Pt NPs/ LiNbO_3 , valores próximos da unidade. Esses resultados são consistentes com a cinética de primeira ordem em relação à quantidade de ambos os catalisadores. É importante mencionar que a constante cinética foi determinada para cada catalisador considerando diferentes cargas de platina (Pt) depositadas sobre a mesma massa de niobato (NaNbO_3 ou LiNbO_3). Com base nos dados de TEM, assumiu-se que toda a área superficial medida do catalisador é cataliticamente ativa.

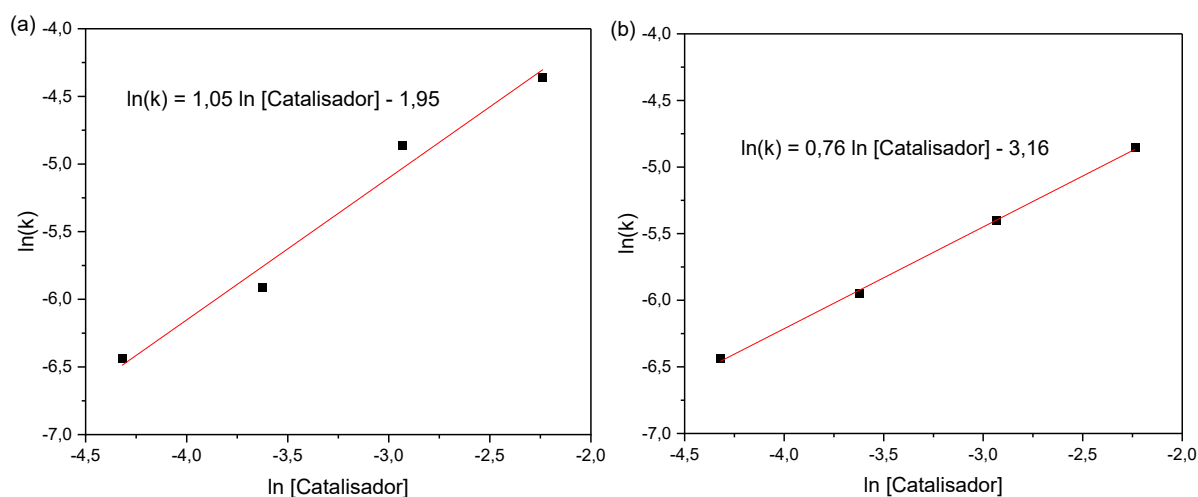


Figura 4. 11. $\ln(k)$ vs \ln (dosagem de catalisador) de (a) Pt NPs/ NaNbO_3 e (b) Pt NPs/ LiNbO_3 . Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH_4 ($0,500 \text{ mol L}^{-1}$), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

4.2.8. Estudos cinéticos: efeito da concentração de NaOH

O NaBH_4 em meio alcalino demonstra alta estabilidade, justificando a investigação do efeito da concentração de NaOH na hidrólise. Adicionalmente, cria um ambiente rico em elétrons que pode favorecer a formação de H_2 (VERNEKAR; BUGDE; TILVE, 2012). O efeito da concentração de NaOH foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 4.12(a)-(b).

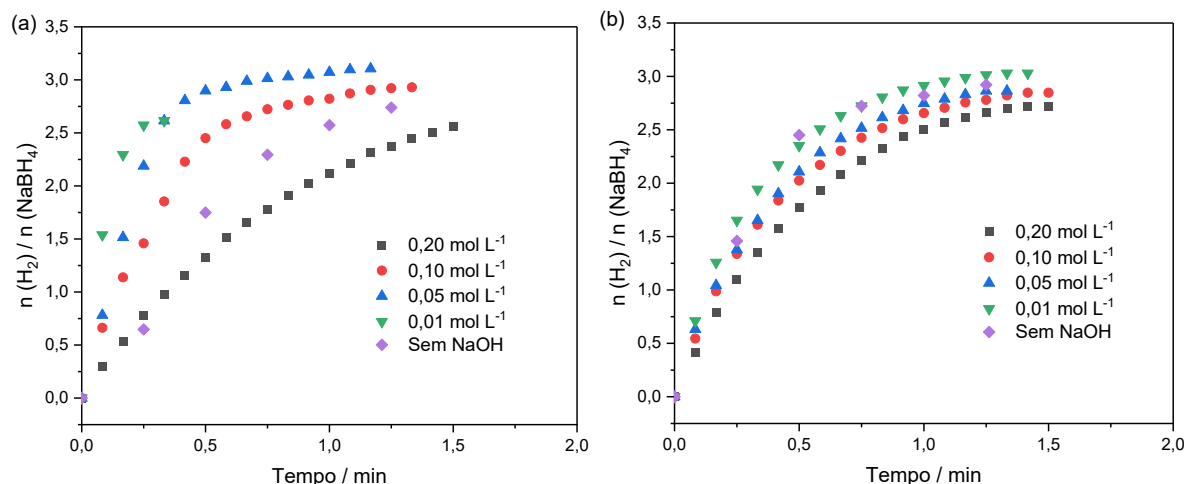


Figura 4. 12. Evolução do hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH_4 em diferentes concentrações de NaOH usando (a) Pt NPs/NaNbO_3 e (b) Pt NPs/LiNbO_3 . Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH_4 ($0,500 \text{ mol L}^{-1}$), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

Para Pt NPs/NaNbO_3 , baixas concentrações de NaOH melhoraram a eficiência, com taxas de produção de hidrogênio mais altas observadas à medida que a concentração de NaOH diminuía. Em contraste, uma concentração de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ resultou em uma eficiência reduzida. Esse efeito não foi observado para Pt NPs/LiNbO_3 , pois o NaOH não melhorou a eficiência do processo. O gráfico de $\ln(k)$ versus $\ln(\text{concentração de NaOH})$ na Figura 4.13(a)-(b) apresenta uma linha reta com uma inclinação aproximada de $-0,33 \pm 0,05$ e $-0,03 \pm 0,003$ para os catalisadores Pt NPs/NaNbO_3 e Pt NPs/LiNbO_3 , respectivamente. Este estudo observou uma dependência negativa em baixas concentrações, confirmando a inibição da taxa de reação pelo NaOH . O NaOH inibe a taxa de reação dos catalisadores, resultando em uma ordem de reação negativa.

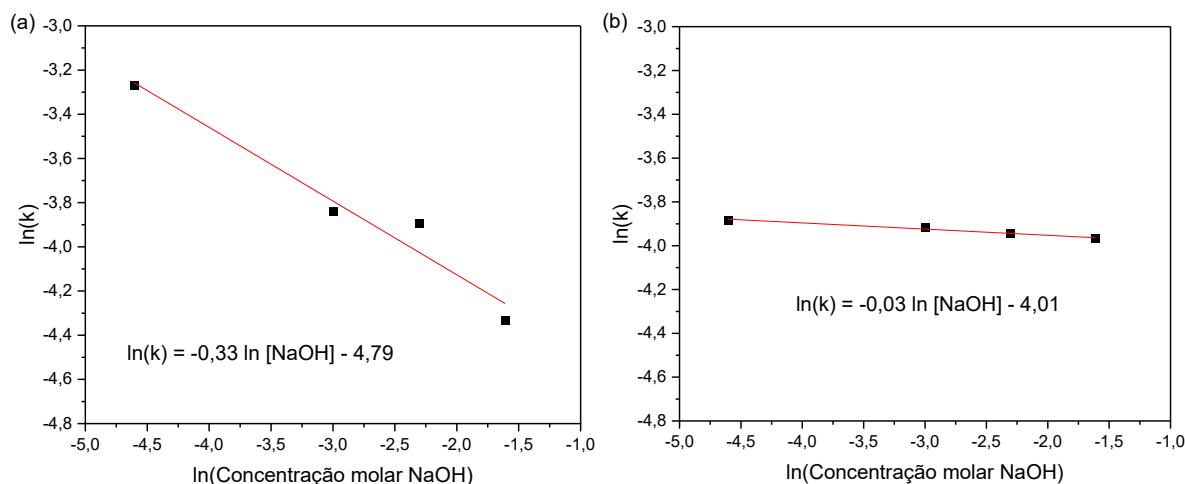


Figura 4. 13. $\ln(k)$ vs \ln (concentração molar de NaOH) de (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹) em soluções de NaOH, agitação constante e temperatura de 298,15 K.

O desempenho ligeiramente superior do Pt NPs/NaNbO₃ em NaOH (0,01 mol L⁻¹) pode ser atribuído à maior condutividade iônica e à mitigação de efeitos indesejáveis, como a polarização de carga interfacial (WANG, Qinglin et al., 2017). Por outro lado, o sistema Pt NPs/LiNbO₃ apresentou uma queda de desempenho nas mesmas condições. Segundo Didehban et al. (Didehban; Zabihi; Babajani, 2020), os íons hidroxila competem com os reagentes pelos sítios ativos do catalisador, levando à redução da atividade catalítica. Além disso, a presença de NaOH pode aumentar a viscosidade do meio reacional, dificultando a difusão das espécies e, conseqüentemente, diminuindo a taxa de geração de hidrogênio.

4.2.9. Estudos cinéticos: efeito da temperatura

O efeito da temperatura na evolução do hidrogênio de NaBH₄ usando Pt NPs/NaNbO₃ e Pt NPs/LiNbO₃ foi avaliado, e os resultados são mostrados na Figura 4.14(a)-(b). Observou-se um aumento na cinética da reação com o aumento da temperatura.

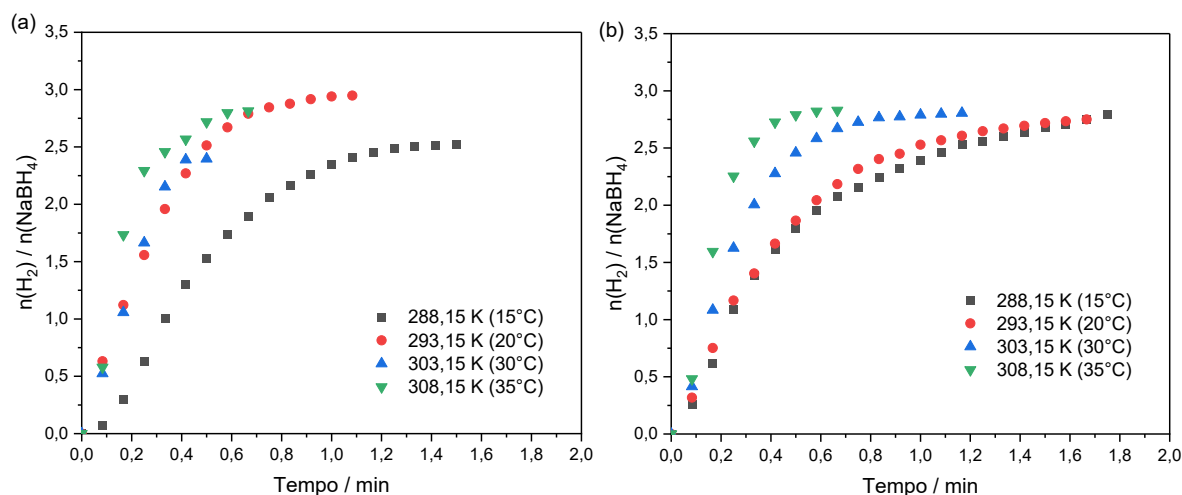


Figura 4. 14. Avaliação da temperatura em evolução do hidrogênio a partir do NaBH₄ por (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de massa de suporte, 0,1067 mmol de Pt, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante.

Os gráficos de Arrhenius são mostrados na Figura 4.15(a)-(b), onde o modelo linear permitiu a determinação das energias de ativação de ambos os materiais, de acordo com a Equação 4.4. Energias de ativação de $35,54 \pm 1,315$ e $35,04 \pm 1,319$ kJ mol⁻¹ foram obtidas para Pt NPs/NaNbO₃ e Pt NPs/LiNbO₃, respectivamente.

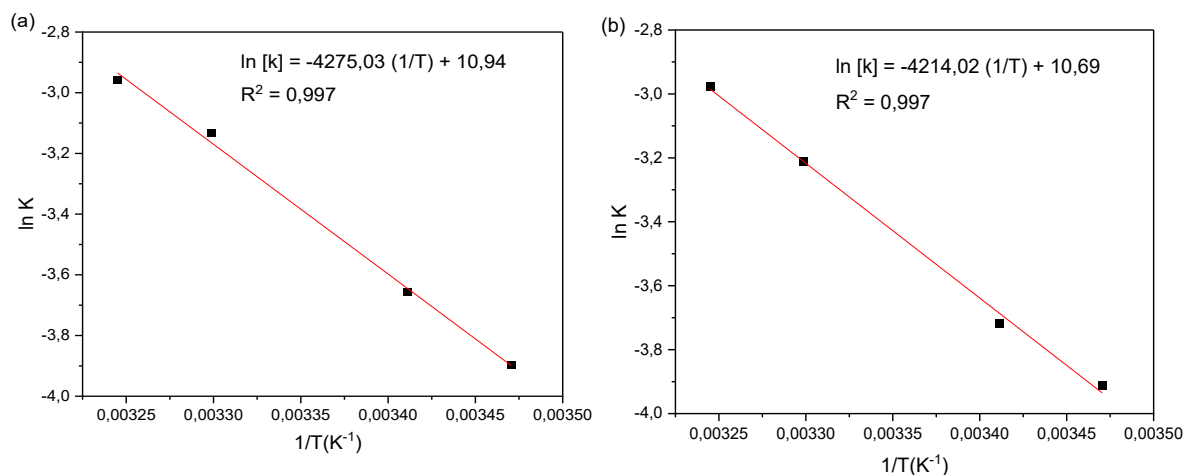


Figura 4. 15. Gráficos de Arrhenius de taxas de geração de hidrogênio a partir do NaBH₄ por (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante.

Os resultados obtidos são comparáveis aos da literatura. Por exemplo, platina suportada em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (27 kJ mol⁻¹) e platina suportada em carbono (36 kJ mol⁻¹) (UZUNDURUKAN; DEVRIM, 2019), Pt suportada em Co₃O₄ (43,5 kJ mol⁻¹) (BOZKURT; ÖZER; YURTCAN, 2019), suporte de dióxido

de titânio modificado com platina (53,2 kJ mol⁻¹) (ALTAF et al., 2023), nanopartículas de platina altamente dispersas (39,2 kJ mol⁻¹) (HUFF et al., 2021), monômero imidazólio modificado com polietilenoglicol (23,9 kJ mol⁻¹) e seu análogo N-alkilado (35,6 kJ mol⁻¹) (DOHERTY et al., 2022), além de nanopartículas de platina suportadas em esferas de carbono nanométricas fundidas derivadas de fonte sustentável (53 kJ mol⁻¹) (BIEHLER; QUACH; ABDEL-FATTAH, 2023).

Com base nos resultados obtidos à temperatura de 308,15K, foi possível propor modelos para determinação da taxa de geração de hidrogênio (r_{H_2}) para NPs de Pt/NaNbO₃ e NPs de Pt/LiNbO₃, conforme mostrado nas Equações 4.5 e 4.6, respectivamente.

$$r_{H_2} = 0.053 [NaBH_4]^{0.33} [Pt\ NPs/NaNbO_3]^{1.05} [NaOH]^{-0.33} \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$r_{H_2} = 0.050 [NaBH_4]^{1.17} [Pt\ NPs/LiNbO_3]^{0.76} [NaOH]^{-0.03} \quad (\text{Equação 4.6})$$

Os catalisadores Pt NPs/NaNbO₃ e Pt NPs/LiNbO₃ alcançaram taxas de geração de hidrogênio de 2044,9 e 2303,7 mL g⁻¹·min⁻¹, a 293,15 K.

4.2.10. Efeito Isotópico Cinético (EIC)

O Efeito Isotópico Cinético (EIC) usando NPs de Pt/NaNbO₃ é demonstrado nas Figuras 4.16(a)-(b). Para projetar catalisadores eficientes, é crucial entender o mecanismo de desidrogenação, especialmente a etapa de determinação da taxa (RDS) na reação (LI, Zhao et al., 2016). O Efeito Isotópico Cinético (EIC) é calculado como a razão entre as constantes de velocidade das reações envolvendo reagentes com isótopos leves (k_H) e pesados (k_D). Conforme mostrado na Figura 4.16(b), o EIC H/D foi determinado como $3,07/2,10 = 1,46$. As reações são classificadas em categorias primárias (EIC de 2 a 7) e secundárias (EIC de 0,7 a 1,5) (LI, Zhao et al., 2016). Um EIC primário indica a quebra ou formação de uma ligação contendo esse isótopo na etapa mais lenta da reação, enquanto um EIC secundário sugere que a ligação relacionada não é afetada na etapa limitante da velocidade. Essa análise permite inferir quais ligações sofrem modificação durante a etapa limitante da reação (PEÑA-ALONSO et al., 2007). Portanto, pode-se concluir que a ativação de moléculas de água na superfície das NPs de Pt/NaNbO₃ não é a etapa determinante para a reação.

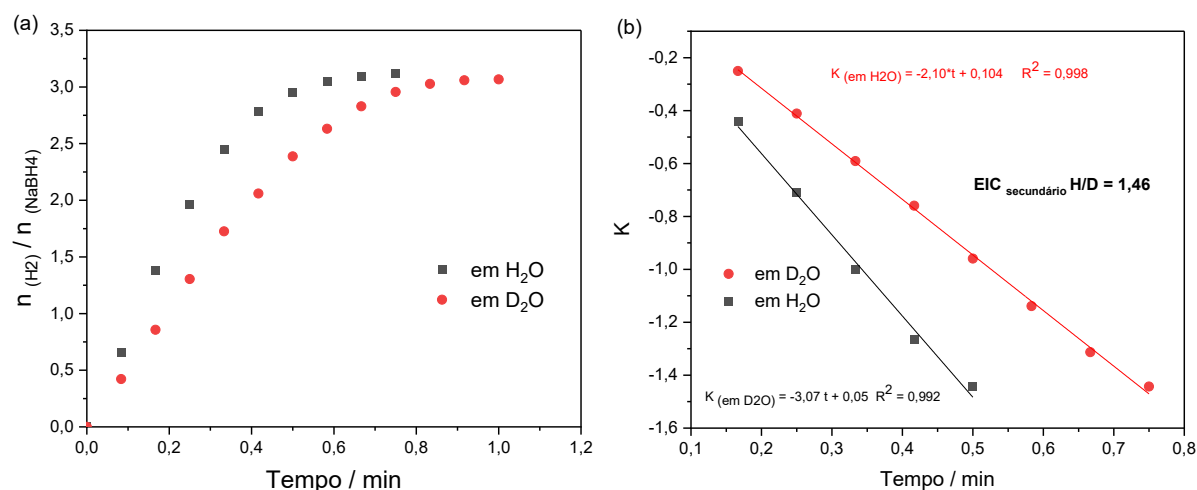


Figura 4. 16. (a) Evolução do hidrogênio da hidrólise de NaBH₄ em H₂O e D₂O (b) Efeito Isotópico Cinético (EIC). Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), volume: 2 mL, agitação constante, e temperatura de 298,15 K.

De acordo com Doherty e colaboradores, o mecanismo de hidrólise provavelmente se inicia com a adsorção de íons borohidreto (BH₄⁻) e moléculas de água (H₂O) na superfície do catalisador. Na segunda etapa, um próton proveniente da molécula de água adsorvida interage com um hidreto do borohidreto ligado à superfície, formando uma ligação de hidrogênio que promove a adição oxidativa da molécula de água, ao reduzir a densidade eletrônica da ligação O–H. Em seguida, a liberação de hidrogênio molecular ocorre por meio de um processo de eliminação redutiva, envolvendo espécies hidreto derivadas do borohidreto e moléculas de água coordenadas ao metal. Importante destacar que não há evidências que indiquem a clivagem direta das ligações O–H da água; caso isso ocorresse, a reação apresentaria uma taxa significativamente mais elevada em H₂O do que em D₂O, o que não é observado experimentalmente (DOHERTY et al., 2022).

4.2.11. Reutilização do catalisador

A capacidade de reutilização do catalisador é fundamental para futuras aplicações industriais. Portanto, ensaios de reutilização foram conduzidos, e os resultados são mostrados nas Figuras 4.17(a)-(b). Notavelmente, o material demonstra uma ligeira diminuição de eficiência de aproximadamente ~20% somente após o 10º ciclo. Essa redução na eficiência pode ser atribuída à precipitação de metaborato de sódio (NaBO₂) na superfície do material, resultando na diminuição da acessibilidade aos sítios ativos catalíticos (MOON et al., 2008). A perda de atividade

catalítica em comparação ao ciclo inicial indica que os catalisadores podem ser bem reutilizados até 10-11 vezes. Esses resultados são comparáveis à literatura. Por exemplo, suporte de dióxido de titânio modificado com platina (6 ciclos) (ALTAF et al., 2023), nanopartículas de platina altamente dispersivas (5 ciclos) (HUFF et al., 2021), monômero de imidazólio modificado com polietilenoglicol (5 ciclos) (DOHERTY et al., 2022), nanopartículas de platina suportadas em esferas de carbono nanodimensionadas fundidas (5 ciclos) (BIEHLER; QUACH; ABDEL-FATTAH, 2023).

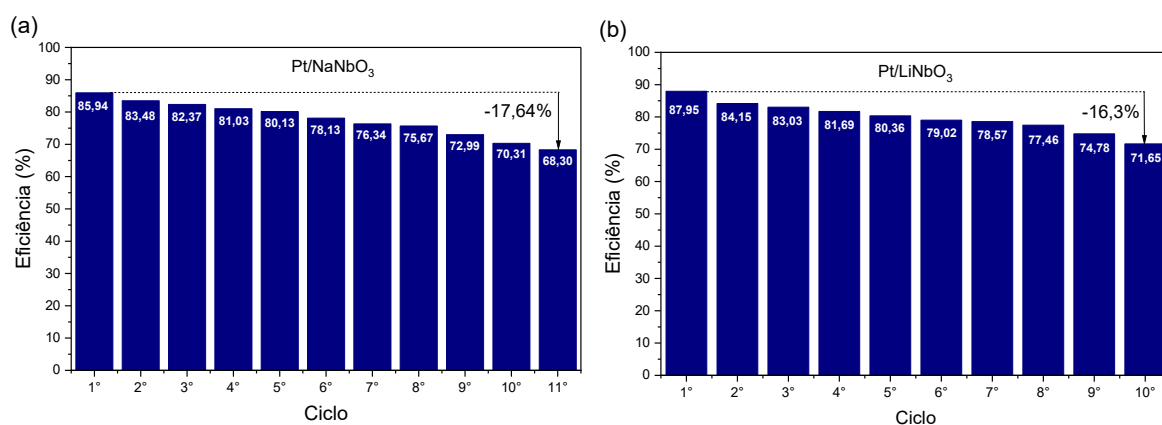


Figura 4. 17. Reutilização dos catalisadores (a) Pt NPs/NaNbO₃ e (b) Pt NPs/LiNbO₃ na evolução de hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH₄. Condições experimentais: 5 mg de suporte, 0,1067 mmol de catalisador, 1,0 mL de NaBH₄ (0,500 mol L⁻¹), agitação constante e temperatura de 298,15 K.

4.3. CONCLUSÃO

A aplicação de nanocompósitos de Pt NPs/NaNbO₃ e Pt NPs/LiNbO₃ para geração de hidrogênio através da hidrólise de solução de borohidreto de sódio é relatada. Uma comparação entre NaNbO₃ e LiNbO₃ na evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄ foi conduzida pela primeira vez. A síntese dos materiais, realizada usando o método Pechini, foi confirmada por várias técnicas analíticas. LiNbO₃ exibiu desempenho superior em comparação com NaNbO₃, atribuído à sua condução elétron-iônica aprimorada, que aumenta a atividade catalítica das nanopartículas de platina depositadas em sua superfície. Observou-se que a reação de hidrólise catalisada seguiu cinética de primeira ordem em relação à concentração dos catalisadores e NaBH₄, enquanto exibiu dependência de ordem zero na concentração de NaOH. As energias de ativação determinadas foram menores do que aquelas relatadas para outros catalisadores, destacando a eficiência do sistema. Além disso, ambos os catalisadores, demonstraram alta reciclabilidade. Suas atividades

catalíticas permaneceram praticamente inalteradas ao longo de 10 ciclos, reforçando a natureza ambientalmente sustentável do processo. Assim, este sistema catalítico se apresenta como uma solução viável e altamente eficiente para a hidrólise de borohidreto de sódio.

CAPÍTULO 5

Considerações finais e perspectivas para trabalhos futuros

Nesta pesquisa, foram desenvolvidos e avaliados dois materiais catalíticos inovadores com foco na evolução de hidrogênio. O primeiro material consiste em uma pasta eletrolítica (PE), obtida a partir de pilhas de zinco-carbono (Zn-C) descartadas, utilizada como suporte para nanocatalisadores bimetálicos de níquel e cobalto (Ni/Co) na proporção 20:80 (m/m). O segundo material é composto por niobatos de metais alcalinos ($MNbO_3$, onde $M = Na, Li$), sintetizados pelo método Pechini modificado e decorados com nanopartículas de platina (Pt NPs). Esses materiais foram aplicados, pioneiramente, na hidrólise de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) com o objetivo de produzir hidrogênio.

Os resultados indicam que a escolha entre os dois materiais deve ser orientada pelas exigências específicas da aplicação. Os nanocatalisadores apresentaram propriedades distintas em termos de desempenho e eficiência para a evolução de hidrogênio como mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1. Comparação dos nanocatalisadores sintetizados neste trabalho para uso na evolução de hidrogênio a partir de $NaBH_4$.

Aspectos	Catalisador Ni-Co NPs(20:80)/PE	Catalisadores Pt NPs/ $MNbO_3$ ($M = Na, Li$)
Taxa de geração de hidrogênio (HGR)	1823,93 mL $min^{-1} g^{-1}$ a 328,15 K	Pt NPs/ $NaNbO_3$: 2044,9 mL $min^{-1} g^{-1}$ a 293,15 K Pt NPs/ $LiNbO_3$: 2303,7 mL $min^{-1} g^{-1}$ a 293,15 K
Constante cinética (k)	0,0298 s^{-1}	Pt NPs/ $NaNbO_3$: 0,0532 s^{-1} Pt NPs/ $LiNbO_3$: 0,0505 s^{-1}
Tamanho médio das NPs	1,35 \pm 0,67 nm	Inferior a 20 nm
Distância interplanar	0,867 nm (folhas de grafeno predominante após lavagem da PE)	$LiNbO_3$: 0,276 nm (plano 104) $NaNbO_3$: 0,398 nm (plano 100) Pt/ $LiNbO_3$: 0,227 nm (plano 111) Pt/ $NaNbO_3$: 0,228 nm (plano 111)
Estabilidade	Reutilização por até 16 ciclos consecutivos	Reutilização por até 10 ciclos consecutivos
Energia de ativação	32,76 kJ mol^{-1}	Pt NPs/ $NaNbO_3$: 35,54 kJ mol^{-1} Pt NPs/ $LiNbO_3$: 35,04 kJ mol^{-1}

Catalisador Ni-Co NPs(20:80)/PE

- **Vantagens:** Bom desempenho em vários ciclos catalíticos (55°C, 1 atm).
- **Futuras investigações:** Estudo do efeito isotópico cinético na hidrólise de NaBH₄, avaliação do mecanismo reacional, substituição parcial ou total da platina por metais mais acessíveis e sustentáveis.

Catalisadores Pt NPs/MNbO₃ (M = Na, Li)

- **Vantagens:** Alto desempenho e estabilidade, operação em condições mais brandas (35°C, 1 atm) comparadas ao primeiro;
- **Futuras investigações:** Realização de medições eletroquímicas para avaliar o impacto da alcalinidade na condução iônica e eletrônica, bem como na polarização de carga nas interfaces dos grãos dos materiais. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) poderá fornecer informações detalhadas sobre os mecanismos de transporte de carga, enquanto a espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) permitirá elucidar as interações entre as nanopartículas de platina e os materiais de suporte, especialmente em condições alcalinas.

Visando a aplicação em condições reais de operação industrial, torna-se essencial a avaliação do desempenho, eficiência e estabilidade dos catalisadores em regime de fluxo contínuo, por meio de testes em reatores contínuos de escala laboratorial ou piloto. Além disso, a realização de estudos de viabilidade econômica para ambos os materiais é fundamental para estimar os custos operacionais, a sustentabilidade do processo e seu potencial de escalonamento comercial.

REFERÊNCIAS

ABABAIL, Mohammad Amin; GILANI, Neda; PASIKHANI, Javad Vahabzadeh. Hydrogen evolution from NaBH₄ solution using Cr-doped Ni–B metallic catalyst deposited on rice husk via electroless plating. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], 2 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.285>.

ABDELHAMID, Hani Nasser. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 46, nº 1, p. 726–765, 1 jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>.

AKDIM, Ouardia; DEMIRCI, Umit B.; MIELE, Philippe. Deactivation and reactivation of cobalt in hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 36, nº 21, p. 13669–13675, out. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.125>.

ALCARAZ, Lorena; GARCÍA-DÍAZ, Irene; GONZÁLEZ, Laura; RABANAL, María Eugenia; URBIETA, Ana; FERNÁNDEZ, Paloma; LÓPEZ, Félix A. New photocatalytic materials obtained from the recycling of alkaline and Zn/C spent batteries. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], vol. 8, nº 3, p. 2809–2818, 1 maio 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.04.020>.

ALFARUQI, Muhammad H.; MATHEW, Vinod; GIM, Jihyeon; KIM, Sungjin; SONG, Jinju; BABOO, Joseph P.; CHOI, Sun H.; KIM, Jaekook. Electrochemically induced structural transformation in a γ -MnO₂ cathode of a high capacity zinc-ion battery system. **Chemistry of Materials**, [s. l.], vol. 27, nº 10, p. 3609–3620, 26 maio 2015. <https://doi.org/10.1021/cm504717p>.

ALMQUIST, Catherine; ASCE, M; THRAILKILL, Amy; KREKELER, Mark P S. Metal Sorption Using Manganese Oxides from Alkaline Battery Manufacturing and Postconsumer Wastes. [s. l.], 2018. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943).

ALTAF, Cigdem Tuc; MINKINA, Valentina G.; SHABUNYA, Stanislav I.; COLAK, Tuluhan O.; SANKIR, Nurdan Demirci; SANKIR, Mehmet; KALININ, Vladimir I. Ruthenium and Platinum-Modified Titanium Dioxide Support for NaBH₄ Hydrolysis. **ACS Omega**, [s. l.], vol. 8, nº 39, p. 36100–36108, 3 out. 2023. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04269>.

BA, Elhadji Cheikh Talibouya; DUMONT, Marcello Rosa; MARTINS, Paulo Sérgio; DA SILVA PINHEIRO, Bárbara; DA CRUZ, Matheus Philippe Martins; BARBOSA, Jorge Wanderson. Deconvolution process approach in Raman spectra of DLC coating to determine the sp³ hybridization content using the ID/IG ratio in relation to the quantification determined by X-ray photoelectron spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], vol. 122, 1 fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108818>.

BAHTIAR, S.; TAUFUQ, A.; SUNARYONO; HIDAYAT, A.; HIDAYAT, N.; DIANTORO, M.; MUFTI, N.; MUJAMILAH. Synthesis, Investigation on Structural and Magnetic Behaviors of Spinel M-Ferrite [M = Fe; Zn; Mn] Nanoparticles from Iron Sand. 202., 31

maio 2017. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** [...]. [S. l.]: Institute of Physics Publishing, 31 maio 2017. vol. 202, . <https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012052>.

BAI, Ying; WU, Chuan; WU, Feng; YI, Baolian. Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution. **Materials Letters**, [s. l.], vol. 60, n° 17–18, p. 2236–2239, ago. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.119>.

BEHESHTI, Alireza Kourang; REZAEI, Mehran; ALAVI, Seyed Mehdi; AKBARI, Ehsan; VARBAR, Mohammad. Cobalt nanoparticle synthesis through the mechanochemical and chemical reduction method as a highly active and reusable catalyst for H₂ production via sodium borohydride hydrolysis process. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 51, p. 661–670, 2 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.168>.

BELARDI, G.; BALLIRANO, P.; FERRINI, M.; LAVECCHIA, R.; MEDICI, F.; PIGA, L.; SCOPPETTUOLO, A. Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. **Thermochimica Acta**, [s. l.], vol. 526, n° 1–2, p. 169–177, 10 nov. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.012>.

BIEHLER, Erik; QUACH, Qui; ABDEL-FATTAH, Tarek M. Synthesis of Platinum Nanoparticles Supported on Fused Nanosized Carbon Spheres Derived from Sustainable Source for Application in a Hydrogen Generation Reaction. **Nanomaterials**, [s. l.], vol. 13, n° 13, 1 jul. 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13131994>.

BOCKRIS, John O.M. The hydrogen economy: Its history. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 38, n° 6, p. 2579–2588, 27 fev. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.026>.

BOTAS, Cristina; ÁLVAREZ, Patricia; BLANCO, Clara; SANTAMARÍA, Ricardo; GRANDA, Marcos; DOLORES GUTIÉRREZ, M; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco; MENÉNDEZ, Rosa. **Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

BOUQUET, V; LONGO, E; LEITE, E R; VARELA, J A. **Influence of heat treatment on LiNbO₃ thin films prepared on Si(111) by the polymeric precursor method**. [S. l.: s. n.], 1999.

BOUSADA, Guilherme Mateus; NOGUEIRA DA SILVA, Victor; FERNANDES DE SOUZA, Bárbara; DE OLIVEIRA, Rodrigo Silva; MACHADO JUNIOR, Iterlandes; DA CUNHA, Carlos Henrique Furtado; ASTRUC, Didier; TEIXEIRA, Robson Ricardo; LOPES MOREIRA, Renata Pereira. Niobic acid as a support for microheterogeneous nanocatalysis of sodium borohydride hydrolysis under mild conditions. **RSC Advances**, [s. l.], vol. 14, n° 27, p. 19459–19471, 17 jun. 2024. <https://doi.org/10.1039/d4ra01879f>.

BOZKURT, Gamze; ÖZER, Abdulkadir; YURTCAN, Ayşe Bayrakçeken. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd

nanoparticles supported on Co₃O₄. **Energy**, [s. l.], vol. 180, p. 702–713, 1 ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.196>.

BRACK, Paul; DANN, Sandie E.; UPUL WIJAYANTHA, K. G. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions. **Energy Science and Engineering**, [s. l.], vol. 3, n° 3, p. 174–188, 1 maio 2015. <https://doi.org/10.1002/ese3.67>.

CAMPISI, Sebastiano; CHAN-THAW, Carine Edith; VILLA, Alberto. Understanding heteroatom-mediated metal-support interactions in functionalized carbons: A perspective review. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], vol. 8, n° 7, 17 jul. 2018. <https://doi.org/10.3390/app8071159>.

CARDONA-VIVAS, Natalia; CORREA, Mauricio A.; COLORADO, Henry A. Multifunctional composites obtained from the combination of a conductive polymer with different contents of primary battery waste powders. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], vol. 28, 1 jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00281>.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. [s. l.], p. 1–72, 2010. Disponível em: https://www.cgEE.org.br/documents/10195/734063/Hidrogenio_energetico_completo_22102010_9561.pdf/367532ec-43ca-4b4f-8162-acf8e5ad25dc?version=1.5#:~:text=O%20uso%20do%20hidrog%C3%AAnio%20no,%C3%A9%20a%20efici%C3%AAncia%20energ%C3%A9tica%20sustent%C3%A1vel. Acessado em: 9 out. 2022.

CHANG, Pai Chun; LAI, Jyun Lin; HUANG, Ching His; KUAN, Yean Der. Integration of the PEMFC with a hydrogen production device adopting sodium borohydride and metal cobalt catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 52, p. 905–916, 2 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.215>.

CHOU, Chang Chen; HSIEH, Ching Hsuan; CHEN, Bing Hung. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic NiCo nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts. **Energy**, [s. l.], vol. 90, p. 1973–1982, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.023>.

DAI, Ping; ZHAO, Xi; XU, Dongyan; WANG, Chuansheng; TAO, Xumei; LIU, Xien; GAO, Jun. Preparation, characterization, and properties of Pt/Al₂O₃/cordierite monolith catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in a flow reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 44, n° 53, p. 28463–28470, 1 nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.013>.

D'AMBROGIO, Giulia; ZAHHAF, Omar; LE, Minh Quyen; BORDET, Marine; LERMUSIAUX, Patrick; DELLA SCHIAVA, Nellie; LIANG, Richard; COTTINET, Pierre Jean; CAPSAL, Jean Fabien. Piezoelectric biosensor for smart cardiovascular grafts based on NaNbO₃ fibers/PDMS structured composite. **Materials and Design**, [s. l.], vol. 223, 1 nov. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111195>.

DAVENPORT, Juliet; WAYTH, Nick. Statistical Review of World Energy 2023 | 72 nd edition. [s. l.], , p. 1–60, 2023. .

DEMIRCI, U. B.; AKDIM, O.; ANDRIEUX, J.; HANNAUER, J.; CHAMOUN, R.; MIELE, P. Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell. **Fuel Cells**, [s. l.], vol. 10, n° 3, p. 335–350, 2010. <https://doi.org/10.1002/fuce.200800171>.

DEMIRCI, Umit B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 40, n° 6, p. 2673–2691, 19 fev. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.067>.

DEMIRCI, Umit B.; MIELE, Philippe. Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, [s. l.], vol. 17, n° 7, p. 707–716, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.01.012>.

DIDEHBAN, Amirhossein; ZABIHI, Mohammad; BABAJANI, Nasser. Preparation of the efficient nano-bimetallic cobalt-nickel catalysts supported on the various magnetic substrates for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in alkaline solutions. **Polyhedron**, [s. l.], vol. 180, 1 abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114405>.

DOHERTY, Simon; KNIGHT, Julian G.; ALHARBI, Hussam Y.; PATERSON, Reece; WILLS, Corinne; DIXON, Casey; ŠILLER, Lidija; CHAMBERLAIN, Thomas W.; GRIFFITHS, Anthony; COLLINS, Sean M.; WU, Kejun; SIMMONS, Matthew D.; BOURNE, Richard A.; LOVELOCK, Kevin R.J.; SEYMOUR, Jake. Efficient Hydrolytic Hydrogen Evolution from Sodium Borohydride Catalyzed by Polymer Immobilized Ionic Liquid-Stabilized Platinum Nanoparticles. **ChemCatChem**, [s. l.], vol. 14, n° 4, 18 fev. 2022. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101752>.

DRAGAN, Mirela. Hydrogen Storage in Complex Metal Hydrides NaBH₄: Hydrolysis Reaction and Experimental Strategies. **Catalysts**, [s. l.], vol. 12, n° 4, 1 abr. 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12040356>.

EKINCI, Arzu; GENLI, Nasrettin; ŞAHİN, Ömer; BAYTAR, Orhan. Facile “Green” synthesis of a novel Co–W–B catalyst from Rheum ribes shell extract and its effect on sodium borohydride hydrolysis: Kinetic mechanism. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 51, p. 796–808, 2 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.069>.

FARZANA, Rifat; HASSAN, Kamrul; SAHAJWALLA, Veena. Manganese oxide synthesized from spent Zn-C battery for supercapacitor electrode application. **Scientific Reports**, [s. l.], vol. 9, n° 1, 1 dez. 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44778-z>.

FARZANA, Rifat; RAJARAO, Ravindra; BEHERA, Pravas Ranjan; HASSAN, Kamrul; SAHAJWALLA, Veena. Zinc oxide nanoparticles from waste Zn-C battery via thermal

route: Characterization and properties. **Nanomaterials**, [s. l.], vol. 8, nº 717, 12 set. 2018. <https://doi.org/10.3390/nano8090717>.

FERELLA, Francesco; DE MICHELIS, Ida; BEOLCHINI, Francesca; INNOCENZI, Valentina; VEGLIÒ, Francesco. Extraction of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries by citric-sulphuric acid solution. **International Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], 2010. <https://doi.org/10.1155/2010/659434>.

GIZ: GESELLSCHAFT FÜR INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT. Mapeamento do Setor de Hidrogênio Brasileiro - Panorama Atual e Potenciais para o Hidrogênio Verde. [s. l.], , p. 1–114, 2021. Disponível em: https://www.energypartnership.com.br/fileadmin/user_upload/brazil/media_elements/Mapeamento_H2_-_Diagramado_-_V2h.pdf. Acessado em: 23 abr. 2023.

GUO, Si Xuan; LIU, Yuping; BOND, Alan M.; ZHANG, Jie; ESAKKI KARTHIK, P.; MAHESHWARAN, I.; SENTHIL KUMAR, S.; PHANI, K. L.N. Facile electrochemical co-deposition of a graphene-cobalt nanocomposite for highly efficient water oxidation in alkaline media: Direct detection of underlying electron transfer reactions under catalytic turnover conditions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], vol. 16, nº 35, p. 19035–19045, 13 ago. 2014. <https://doi.org/10.1039/c4cp01608d>.

HASSAN, Kamrul; FARZANA, Rifat; SAHAJWALLA, Veena. In-situ fabrication of ZnO thin film electrode using spent Zn–C battery and its electrochemical performance for supercapacitance. **SN Applied Sciences**, [s. l.], vol. 1, nº 4, 1 abr. 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0302-1>.

HUFF, Clay; BIEHLER, Erik; QUACH, Qui; LONG, Julia M.; ABDEL-FATTAH, Tarek M. Synthesis of highly dispersive platinum nanoparticles and their application in a hydrogen generation reaction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], vol. 610, 5 fev. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125734>.

HUFF, Clay; LONG, Julia M.; HEYMAN, Austin; ABDEL-FATTAH, Tarek M. Palladium Nanoparticle Multiwalled Carbon Nanotube Composite as Catalyst for Hydrogen Production by the Hydrolysis of Sodium Borohydride. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], vol. 1, nº 9, p. 4635–4640, 24 set. 2018. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00748>.

IMAGEJ (IMAGE PROCESSING AND ANALYSIS IN JAVA). [s. l.], 2010. Disponível em: <https://imagej.net/downloads>. Acessado em: 14 jan. 2025.

JI, Mengdi; WANG, Jianlong. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 46, nº 78, p. 38612–38635, 11 nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142>.

KARAMAN, Onur. Three-dimensional graphene network supported nickel-cobalt bimetallic alloy nanocatalyst for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride and developing of an artificial neural network modeling to forecast

hydrogen production rate. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], vol. 181, p. 321–330, 1 maio 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.028>.

KAYA, Cenk; ÖZDEMİR, Jülide Hazal; ELÇİÇEK, Hüseyin; ÖZDEMİR, Oğuz Kaan; KÖKKÜLÜNK, Görkem; ÜNLÜGENÇOĞLU, Kaan. Enhancing the efficiency of sodium borohydride hydrolysis with a novel CoB-Triton catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 51, p. 489–503, 2 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.054>.

KE, Dandan; TAO, Yang; LI, Yuan; ZHAO, Xin; ZHANG, Lu; WANG, Jidong; HAN, Shumin. Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co-B nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 40, n° 23, p. 7308–7317, 22 jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.041>.

KILINÇ, Dilek; ŞAHİN, Ömer; SAKA, Cafer. Salicylaldimine-Ni complex supported on Al₂O₃: Highly efficient catalyst for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 43, n° 1, p. 251–261, 4 jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.151>.

KYTSYA, A.; BEREZOVETS, V.; VERBOVYTSKY, Yu; BAZYLYAK, L.; KORDAN, V.; ZAVALIY, I.; YARTYS, V. A. Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], vol. 908, 5 jul. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>.

LI, Huatong; HU, Xinran; WANG, Lixia; SHI, Luyan; ISIMJAN, Tayirjan Taylor; YANG, Xiulin. Kinetically promoted hydrogen generation by Ru nanoparticles decorated CoB₂O₄ on mesoporous carbon spheres with rich oxygen vacancies for NaBH₄ hydrolysis. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], vol. 481, 1 fev. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148547>.

LI, Zhao; HE, Teng; LIU, Lin; CHEN, Weidong; ZHANG, Miao; WU, Guotao; CHEN, Ping. Covalent triazine framework supported non-noble metal nanoparticles with superior activity for catalytic hydrolysis of ammonia borane: from mechanistic study to catalyst design. **Chemical Science**, [s. l.], vol. 8, n° 1, p. 781–788, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6SC02456D>.

LIU, Wenwen; LU, Congxiang; WANG, Xingli; LIANG, Kun; TAY, Beng Kang. In situ fabrication of three-dimensional, ultrathin graphite/carbon nanotube/NiO composite as binder-free electrode for high-performance energy storage. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], vol. 3, n° 2, p. 624–633, 14 jan. 2015. <https://doi.org/10.1039/c4ta04023f>.

LORENZINI, Lucas; ANUNCIAÇÃO, Mariana G.; GOMES, Igor B.; SILVA, Rayane C.F.; SILVA, Tiago A.; MOREIRA, Renata P.L.; PINTO, Paula S.; TEIXEIRA, Ana Paula C. Incorporation of Co and Ni nanoparticles into sustainable mesoporous carbons for hydrogen evolution from sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 135, p. 382–392, 6 jun. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.05.025>.

LU, Liulei; OUYANG, Dong. Properties of cement mortar and ultra-high strength concrete incorporating graphene oxide nanosheets. **Nanomaterials**, [s. l.], vol. 7, n° 7, 20 jul. 2017. <https://doi.org/10.3390/nano7070187>.

MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, [s. l.], vol. 473, n° 5–6, p. 51–87, abr. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.

MEHDI, Sehrish; LIU, Yanyan; WEI, Huijuan; ZHANG, Huanhuan; SHEN, Ruofan; GUAN, Shuyan; WU, Xianli; LIU, Tao; WEN, Hao; PENG, Zhikun; WANG, Chengming; LIU, Zhongyi; CAO, Huaqiang; LI, Baojun. P-induced Co-based interfacial catalysis on Ni foam for hydrogen generation from ammonia borane. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], vol. 325, 15 maio 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122317>.

MIRANDA, P. E. v. Hydrogen Energy in Brazil 2020. 2020. Disponível em: https://ahk-portalh2-prod-cdn.azureedge.net/uploads/2021/05/linha_8_ABH2-divulga-o-documento-Hydrogen-Energy-in-Brazil-2020.pdf. Acessado em: 6 set. 2022.

MOHAMMAD POUR, Mohammad Taghi; PAYDAR, Mohammad Hossein. Investigation on the effect of synthesizing temperature on the catalytic activity of nickel cobalt boron catalysts in sodium borohydride hydrolysis process. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 47, n° 86, p. 36372–36380, 22 out. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.217>.

MØLLER, Kasper T.; JENSEN, Torben R.; AKIBA, Etsuo; LI, Hai wen. Hydrogen - A sustainable energy carrier. **Progress in Natural Science: Materials International**, [s. l.], vol. 27, n° 1, p. 34–40, 1 fev. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>.

MOON, Go Young; LEE, Sang Seo; LEE, Kwan Young; KIM, Sung Hyun; SONG, Kwang Ho. Behavior of hydrogen evolution of aqueous sodium borohydride solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], vol. 14, n° 1, p. 94–99, jan. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2007.08.003>.

MORAIS, V. S.; SILVA, L. R. G.; BOASQUEVISQUE, L. M.; FERREIRA, R. Q.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Electrochemical sensor prepared with materials from spent Zn-MnO₂ batteries for copper(II) determination in alcoholic beverages. **Ionics**, [s. l.], p. 5547–5559, 28 set. 2022. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04758-2>.

NETSKINA, O. V.; TAYBAN, E. S.; ROGOV, V. A.; OZEROVA, A. M.; MUKHA, S. A.; SIMAGINA, V. I.; KOMOVA, O. V. Solid-state NaBH₄ composites for hydrogen generation: Catalytic activity of nickel and cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 46, n° 7, p. 5459–5471, 27 jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.078>.

ONAT, Erhan; İZGI, Mehmet Sait; ŞAHİN, Ömer; SAKA, Cafer. Nickel/nickel oxide nanocomposite particles dispersed on carbon quantum dot from caffeine for hydrogen release by sodium borohydride hydrolysis: Performance and mechanism. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], vol. 141, 1 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110704>.

ORIGIN. Origin(Pro) 9.0.0. [s. l.], 2013. .

ÖZKAR, S.; ZAHMAKIRAN, M. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], vol. 404–406, n° SPEC. ISS., p. 728–731, 8 dez. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.084>.

PARK, Gi Dae; KANG, Yun Chan; CHO, Jung Sang. Morphological and Electrochemical Properties of ZnMn₂O₄ Nanopowders and Their Aggregated Microspheres Prepared by Simple Spray Drying Process. **Nanomaterials**, [s. l.], vol. 12, n° 4, 1 fev. 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12040680>.

PATEL, N.; FERNANDES, R.; MIOTELLO, A. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co-P-B catalyst: A kinetic study. **Journal of Power Sources**, [s. l.], vol. 188, n° 2, p. 411–420, 15 mar. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.121>.

PEÑA-ALONSO, R.; SICURELLI, A.; CALLONE, E.; CARTURAN, G.; RAJ, R. A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells. **Journal of Power Sources**, [s. l.], vol. 165, n° 1, p. 315–323, 25 fev. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.043>.

RAHDAR, A; ALIAHMAD, M; AZIZI, Y. **NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization**. [S. l.: s. n.], 2015.

RATHNAYAKE, R. M.N.M.; DUIGNAN, Timothy T.; SEARLES, Debra J.; ZHAO, X. S. Exploring the effect of interlayer distance of expanded graphite for sodium ion storage using first principles calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], vol. 23, n° 4, p. 3063–3070, 28 jan. 2021. <https://doi.org/10.1039/d0cp06134d>.

REN, Jian; MA, Jiabin; XU, Fengyan; ZHANG, Di; ZHANG, Ke; CAO, Zhongqiu; WU, Shiwei; SUN, Qiuju; WANG, Yan; LI, Guode. Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ solution with efficient g-C₃N₄/Co–Mo–B/Ni foam catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 50, p. 1213–1222, 2 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.110>.

SANTOS ANHOLETI, Mariane; ROCHA HONORIO DE OLIVEIRA, Andressa; CASTRO DA CRUZ, Jean; ANDRADE LUCIANO, Vivian; APARECIDA NASCIMENTO, Mayra; ALVES PUIATTI, Gustavo; DE CARVALHO TEIXEIRA, Ana Paula; PEREIRA LOPES, Renata. Zn/ZnO heterostructures photocatalyst obtained by sustainable processes from alkaline batteries waste: Synthesis, characterization and application. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], vol. 284, 15 maio 2022a. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126058>.

SANTOS ANHOLETI, Mariane; ROCHA HONORIO DE OLIVEIRA, Andressa; CASTRO DA CRUZ, Jean; ANDRADE LUCIANO, Vivian; APARECIDA NASCIMENTO, Mayra; ALVES PUIATTI, Gustavo; DE CARVALHO TEIXEIRA, Ana Paula; PEREIRA LOPES, Renata. Zn/ZnO heterostructures photocatalyst obtained by sustainable processes from alkaline batteries waste: Synthesis, characterization and

application. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], vol. 284, 15 maio 2022b. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126058>.

SANTOS, Fabiana L.; GIROTO, Amanda S.; TORRES, Juliana A.; OLIVEIRA, Anna V.P.S.; E SANTOS, Vinícius M.F.; NOGUEIRA, André E. Hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis over cobalt-modified niobium oxide catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 92, p. 113–123, 26 nov. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.236>.

SCHLESINGER, H. I.; BROWN, H. C.; FINHOLT, A. E.; GILBREATH, J. R.; HOEKSTRA, H. R.; HYDE, E. K. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], vol. 75, n° 1, p. 215–219, 1953. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01097a057>. Acessado em: 5 set. 2022.

SCHNEEMANN, Andreas; WHITE, James L.; KANG, Shinyoung; JEONG, Sohee; WAN, Liwen F.; CHO, Eun Seon; HEO, Tae Wook; PRENDERGAST, David; URBAN, Jeffrey J.; WOOD, Brandon C.; ALLENDORF, Mark D.; STAVILA, Vitalie. Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage. **Chemical Reviews**, [s. l.], vol. 118, n° 22, p. 10775–10839, 28 nov. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00313>.

SCROCCARO, Karine Isabel; VALCINEIDE, Valcineide O.; DE OLIVEIRA, Alan Antonio; WYPYCH, Fernando; YAMAMOTO, Carlos I. Impregnação do ácido 12-tungstofosfórico em sílica-parte ii: efeito de diferentes solventes na impregnação e atividade catalítica na esterificação metílica de ácido esteárico. **Química Nova**, [s. l.], vol. 37, n° 2, p. 232–237, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140040>.

SHAO, Tong; ZHANG, Yu; CAO, Tong; YANG, Yanting; LI, Zhi; LIU, Haimei; WANG, Yonggang; YONGYAOXIA. Structural Regulation of ZnMn₂O₄ cathode material by K, Fe-Double doping to improve its rate and cycling stability for rechargeable aqueous zinc-based batteries. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], vol. 431, 1 mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133735>.

SHI, Junpeng; CHEN, Xiuli; SUN, Congcong; PANG, Feihong; CHEN, Hongyun; DONG, Xiaoyan; ZHOU, Xianjie; WANG, Kangguo; ZHOU, Huanfu. Superior thermal and frequency stability and decent fatigue endurance of high energy storage properties in NaNbO₃-based lead-free ceramics. **Ceramics International**, [s. l.], vol. 46, n° 16, p. 25731–25737, 1 nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.050>.

SHI, Luyan; ZHU, Ke; YANG, Yuting; LIANG, Qinrui; PENG, Qimin; ZHOU, Shuqing; ISIMJAN, Tayirjan Taylor; YANG, Xiulin. Phytic acid-derivative Co₂B-CoPO_x coralloidal structure with delicate boron vacancy for enhanced hydrogen generation from sodium borohydride. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], p. 109222, abr. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.109222>.

SHIN, Hojun; PARK, Sang Yeop; MEGERSA, Daba Deme; BAE, Ji Kwon; CHO, In Sun; YU, Hak Ki. Fabrication of self-rolled Ni catalyst using water-soluble ceramics for NaBH₄ dehydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 51, p. 1028–1037, 2 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.142>.

SHIRATORI, Yosuke; MAGREZ, Arnaud; KATO, Minora; KASEZAWA, Kunihiro; PITHAN, Christian; WASER, Rainer. Pressure-induced phase transitions in micro-, submicro-, and nanocrystalline NaNbO₃. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], vol. 112, n° 26, p. 9610–9616, 3 jul. 2008. <https://doi.org/10.1021/jp801234g>.

SIMÕES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; STOJANOVIC, B. D.; RICCARDI, C. S.; RIES, A.; GONZALEZ, A. H.; VARELA, J. A. LiNbO₃ thin films prepared through polymeric precursor method. **Materials Letters**, [s. l.], vol. 57, n° 15, p. 2333–2339, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01221-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01221-1).

SINGH, Gurpreet; KUMAR, Manish; SINGH, Manmohan; VAISH, Rahul. Surface plasmon resonance triggered promising visible light photocatalysis of LiNbO₃ ceramic supported Ag nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], vol. 104, n° 3, p. 1237–1246, 1 mar. 2021. <https://doi.org/10.1111/jace.17538>.

SIQUEIRA, Guilherme O.; DE LIMA, Geraldo M.; ARAÚJO, Francielle C.; DE ANDRADE, Fabrício V.; MORAES, Tiago B.; DE OLIVEIRA, Marcos. Solid state NMR characterization of NaNbO₃ and LiNbO₃ nanoparticles obtained by microwave-assisted combustion. **Journal of Magnetic Resonance Open**, [s. l.], vol. 14–15, 1 jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmro.2022.100088>.

SOLOVEV, Mikhail V.; MALKOV, Georgiy V.; REVEGUK, Anastasiia A.; ANTONENKO, Anastasiia O.; ELETTS, Dmitriy I.; MAYSTRO, Alexey S.; YU. BULDAKOV, Pavel; DOBROVOLSKY, Yuriy A.; SHIHOVTSEV, Alexey V.; TSVETKOV, Maxim V.; KRAVCHENKO, Oleg V. 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**, [s. l.], vol. 363, 1 maio 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.130984>.

SOUZA, Eduardo I.P.; FAVERO, Ueslei G.; SPERANDIO, Gabriel Henrique; ANDRADE, Tatianny A.; MOREIRA, Renata Pereira Lopes; HESPANHOL, Maria C. Sustainable nanocatalyst synthesized from battery waste for enhanced hydrogen evolution: A circular economy approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], vol. 13, n° 3, 1 jun. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116283>.

SPERANDIO, Gabriel; JUNIOR, Iterlandes Machado; BERNARDO, Esteeffany; MOREIRA, Renata. Graphene Oxide from Graphite of Spent Batteries as Support of Nanocatalysts for Fuel Hydrogen Production. **Processes**, [s. l.], vol. 11, n° 11, p. 3250, 19 nov. 2023. DOI 10.3390/pr11113250. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9717/11/11/3250>.

SUN, Hongming; MENG, Jing; JIAO, Lifang; CHENG, Fangyi; CHEN, Jun. A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [s. l.], vol. 5, n° 4, p. 760–772, 1 abr. 2018. <https://doi.org/10.1039/c8qi00044a>.

UMAZ, Adil. Fe₃O₄@SA MNCs Synthesis, Characterization, and First-time Use in Hydrogen Production by NaBH₄ Hydrolysis. **Journal of the Turkish Chemical**

Society Section A: Chemistry, [s. l.], , p. 215–216, 4 fev. 2023. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.1354766>.

UZUNDURUKAN, Arife; DEVRIM, Yilser. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: A kinetic study. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 44, n° 33, p. 17586–17594, 5 jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.188>.

VERNEKAR, Amit Ashok; BUGDE, Sandesh Tukaram; TILVE, Santosh. Sustainable hydrogen production by catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using recyclable Co-Co 2B and Ni-Ni 3B nanocomposites. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 37, n° 1, p. 327–334, jan. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.033>.

WANG, Gang; YU, Minghao; FENG, Xinliang. Carbon materials for ion-intercalation involved rechargeable battery technologies. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], vol. 50, n° 4, p. 2388–2443, 21 fev. 2021. <https://doi.org/10.1039/d0cs00187b>.

WANG, Hehui; XU, Fen; SUN, Lixian; WU, Jinfan; ZHANG, Guorong; ZHU, Yanling; SHAO, Qiwei; LUO, Yong; PENG, Xuan; WANG, Yijie; GAO, Yuan; ZOU, Yongjin. Novel MOF/COF dual carrier anchoring Ru nanoparticles for improved hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], vol. 978, 25 mar. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173415>.

WANG, Qinglin; SANG, Dandan; JIAO, Hui; LIU, Cailong; WANG, Wenjun; HAN, Yonghao; MA, Yanzhang; GAO, Chunxiao. Ionic transport and dielectric properties in NaNbO₃ under high pressure. **Applied Physics Letters**, [s. l.], vol. 111, n° 15, 9 out. 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4999206>.

WANG, Yuyan; XU, Senyang; ZHANG, Yamin; HOU, Linrui; YUAN, Changzhou. Facile Construction of Porous ZnMn₂O₄ Hollow Micro-Rods as Advanced Anode Material for Lithium Ion Batteries. **Nanomaterials**, [s. l.], vol. 13, n° 3, 1 fev. 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13030512>.

XU, Fengyan; REN, Jian; MA, Jiaxin; WANG, Yan; ZHANG, Ke; CAO, Zhongqiu; SUN, Qiuju; WU, Shiwei; LI, Guode; BAI, Shuchong. A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH₄ solution catalyzed by Co-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 50, p. 827–844, 2 jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.142>.

XU, Xuelu; DONG, Yue; HU, Qingwen; SI, Nan; ZHANG, Chunwei. Electrochemical Hydrogen Storage Materials: State-of-the-Art and Future Perspectives. **Energy and Fuels**, [s. l.], vol. 38, n° 9, p. 7579–7613, 2 maio 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c05138>.

YANG, Lijing; HUANG, Xiaoshan; ZHANG, Jiapeng; DONG, Hua. Protonated Poly(ethylene imine)-Coated Silica Nanoparticles for Promoting Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride. **ChemPlusChem**, [s. l.], vol. 85, n° 3, p. 399–404, 1 mar. 2020. <https://doi.org/10.1002/cplu.201900609>.

YAO, Jing; WU, Zhen; WANG, Huan; YANG, Fusheng; REN, Jianwei; ZHANG, Zaoxiao. Application-oriented hydrolysis reaction system of solid-state hydrogen storage materials for high energy density target: A review. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], vol. 74, p. 218–238, 1 nov. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.07.009>.

YUN, Hui; BAI, Jing; WANG, Xuesong; DAI, Xiaomin; HOU, Xiaojiang; XU, Yunhua. Hydrolytic H₂ production behavior and mechanism of surface activated AZ91D alloy waste by borohydrides in neutral solution at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], vol. 980, 15 abr. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173612>.

ZHANG, Dandan; QI, Juanjuan; JI, Haodong; LI, Si; CHEN, Long; HUANG, Taobo; XU, Chaokai; CHEN, Xingmin; LIU, Wen. Photocatalytic degradation of ofloxacin by perovskite-type NaNbO₃ nanorods modified g-C₃N₄ heterojunction under simulated solar light: Theoretical calculation, ofloxacin degradation pathways and toxicity evolution. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], vol. 400, 15 nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125918>.

ZHANG, Hongming; XU, Guochang; ZHANG, Lu; WANG, Wenfeng; MIAO, Wenkang; CHEN, Kangli; CHENG, Lina; LI, Yuan; HAN, Shumin. Ultrafine cobalt nanoparticles supported on carbon nanospheres for hydrolysis of sodium borohydride. **Renewable Energy**, [s. l.], vol. 162, p. 345–354, 1 dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.031>.

ZHANG, Mao Hua; FULANOVIĆ, Lovro; EGERT, Sonja; DING, Hui; GROSZEWICZ, Pedro B.; KLEEBE, Hans Joachim; MOLINA-LUNA, Leopoldo; KORUZA, Jurij. Electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition in polycrystalline NaNbO₃. **Acta Materialia**, [s. l.], vol. 200, p. 127–135, 1 nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.002>.

ZHANG, Mao Hua; FULANOVIĆ, Lovro; ZHAO, Changhao; KORUZA, Jurij. Review on field-induced phase transitions in lead-free NaNbO₃-based antiferroelectric perovskite oxides for energy storage. **Journal of Materiomics**, [s. l.], vol. 9, n° 1, p. 1–18, 1 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2022.09.008>.

ZHANG, Youdong; PAN, Xumin; WANG, Zhao; HU, Yongming; ZHOU, Xiaoyuan; HU, Zhenglong; GU, Haoshuang. Fast and highly sensitive humidity sensors based on NaNbO₃ nanofibers. **RSC Advances**, [s. l.], vol. 5, n° 26, p. 20453–20458, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ra00205b>.

ZOU, Yongjin; YIN, Ying; GAO, Yubo; XIANG, Cuili; CHU, Hailiang; QIU, Shujun; YAN, Erhu; XU, Fen; SUN, Lixian. Chitosan-mediated Co–Ce–B nanoparticles for catalyzing the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], vol. 43, n° 10, p. 4912–4921, 8 mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.125>.

APÊNDICE A - PRODUÇÕES TÉCNICAS RELACIONADAS

Artigos da tese

MACHADO JUNIOR, Iterlandes; SPERANDIO, Gabriel Henrique; Moreira, Renata Pereira Lopes. Efficient hydrogen evolution from NaBH₄ using bimetallic nanoparticles (Ni-Co) supported on recycled Zn-C battery electrolyte paste. **International Journal of Hydrogen Energy**. Fator de Impacto (2023 JCR): 8.10, v.53, p.1323 - 1331, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.362>

Artigos em parceria com membros do grupo de pesquisa

SPERANDIO, Gabriel Henrique; **MACHADO JUNIOR, Iterlandes**; BERNARDO, Esttefany; Moreira, Renata Pereira Lopes. Graphene Oxide from Graphite of Spent Batteries as Support of Nanocatalysts for Fuel Hydrogen Production. **Processes**. Fator de Impacto (2022 JCR): 3.50, v.11, p.3250, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr11113250>

BOUSADA, Guilherme Mateus ; SILVA, Victor Nogueira; SOUZA, Bárbara Fernandes de; OLIVEIRA, Rodrigo Silva ; **MACHADO JUNIOR, Iterlandes**; CUNHA, Carlos Henrique Furtado ; ASTRUC, Didier ; TEIXEIRA, Robson Ricardo ; MOREIRA, Renata Pereira Lopes. Niobic acid as a support for microheterogeneous nanocatalysis of sodium borohydride hydrolysis under mild conditions. **RSC Advances**, Fator de Impacto (2023 JCR): 3.90, v. 14, p. 19459-19471, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ra01879f>

SPERANDIO, Gabriel Henrique; CARVALHO, Jéssica Passos de; JESUS, Camilo Bruno Ramos de; **MACHADO JUNIOR, Iterlandes**; OLIVEIRA, Kleryton Luiz Alves de; PUIATTI, Gustavo Alves; JESUS, Jemmyson Romário de; MOREIRA, Renata Pereira Lopes. Hydrogen evolution from NaBH₄ using novel Ni/Pt nanoparticles decorated on a niobium-based composite. **International Journal of Hydrogen Energy**. Fator de Impacto (2023 JCR): 8.10, v.83, p.774 - 783, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.022>

Capítulos de livros publicados

MACHADO JUNIOR, Iterlandes; SPERANDIO, Gabriel Henrique; MOREIRA, Renata Pereira Lopes; SILVA, Tiago Almeida. Nanocarbon as Catalyst Support for Fuel Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Borohydride In: **Engineering Materials**, ed.1.: Springer Nature Singapore, 2024, v.1, p. 293 - 308. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-99-9935-4_16

MOREIRA, Renata Pereira Lopes; SPERANDIO, Gabriel Henrique; **MACHADO JUNIOR, Iterlandes**; SILVA, Tiago Almeida. Photocatalytic Hydrogen Generation. **Advanced Structured Materials**. 219ed.: Springer Nature Switzerland, 2024, v. , p. 271-288. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-68464-7_12

Patente

SIQUEIRA, Guilherme Oliveira; ANDRADE, Fabrício Vieira de; PEREIRA, Matheus Araújo; **MACHADO JUNIOR, Iterlandes**; MOREIRA, Renata Pereira Lopes; LIMA, Geraldo Magela. Processo de hidrólise de armazenadores no estado sólido para evolução de hidrogênio utilizando nanopartículas metálicas depositados em niobatos metálicos, 2024. Categoria: Processo. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR 10 2024 0258 6. Data de depósito: 11/12/2024.