

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**Rede Metalorgânica (MOF) à base de Nióbio e sua aplicação na evolução de hidrogênio verde**

Emily Pacheco Squizzato  
*Magister Scientiae*

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

**EMILY PACHECO SQUIZZATTO**

**Rede Metalorgânica (MOF) à base de Nióbio e sua aplicação na evolução de hidrogênio verde**

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

Orientador: Fabio J. Moreira Novaes

Coorientador: Jemmyson Romario de Jesus

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

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

T

S774r  
2025 Squizzatto, Emily Pacheco, 1997-  
Rede metalorgânica (MOF) à base de nióbio e sua aplicação  
na evolução de hidrogênio verde / Emily Pacheco Squizzatto. –  
Viçosa, MG, 2025.  
1 dissertação eletrônica (63 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Fábio Junior Moreira Novaes.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2025.  
Inclui bibliografia.  
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.270>  
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Compostos de coordenação. 2. Energia limpa. 3. Catálise heterogênea. I. Novaes, Fábio Junior Moreira. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 541.2242

**EMILY PACHECO SQUIZZATTO**

**Rede Metalorgânica (MOF) à base de Nióbio e sua aplicação na evolução de hidrogênio verde**

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

APROVADA: 27 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

---

Emily Pacheco Squizzatto  
Autora

---

Fabio Junior Moreira Novaes  
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 24/05/2025 às 14:52:11 e pelo orientador em 24/05/2025 às 16:20:34. 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 **9F7L.XQHH.9ZPM** e clique no botão 'Validar documento'.

Aos meus pais, Viviane e Wilton, ao meu irmão, Raphael, ao meu namorado,  
Mateus, e aos meus familiares, professores e amigos.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por estar comigo em todos os momentos desta trajetória, por ouvir minhas orações e me abençoar durante os meus estudos e o desenvolvimento desta pesquisa. Sem Suas bênçãos SENHOR, nada disso seria possível.

Aos meus pais, por todo apoio e incentivo aos meus estudos, mesmo à distância. Obrigada por todo apoio ao longo desta trajetória, dos momentos bons aos ruins, vocês sempre acreditaram em mim e nunca soltaram a minha mão.

Ao meu irmão caçula, Raphael, que me tem como referência e, por isso, me empenho a nunca desistir. Seu olhar e carinho são como combustível para eu continuar a me desenvolver.

Aos meus professores, sem os quais não seria possível chegar até aqui. Agradeço principalmente ao meu orientador Prof. Fábio Junior e ao meu coorientador Prof. Jemmyson. Sou grata pelo suporte, ensinamentos, paciência e acolhimento durante esses dois anos. Com eles fui capaz de crescer profissionalmente e também como pessoa, levarei seus ensinamentos por toda a vida.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Bionanomateriais (LPbio) do Departamento de Química da UFV, agradeço pelo acolhimento, parceria e aprendizados. Foi uma troca de conhecimentos muito enriquecedora com todos vocês, crescemos apoiando-nos nos momentos bons e ruins. Agradeço em especial ao Marcos, meu amigo de longa data e parceiro do LPbio.

Aos meus amigos e familiares, em especial aos meus avós Madalena e Geraldo e meu namorado Mateus, por me incentivarem a persistir nos meus sonhos e sempre acreditarem no meu sucesso.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela oportunidade de cursar e concluir o Mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, processo APQ-01574-22, APQ-01786-22; APQ-05429-23 e RED-00144-22), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, grande número 05828/2022-5) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES; código 001) pelo apoio financeiro.

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).

“Jesus lhe respondeu: “Eu sou o caminho, a verdade e a vida; ninguém vem ao Pai,  
se não por mim””.

Evangelho segundo o Apóstolo João, capítulo 14, versículo 6.

## RESUMO

SQUIZZATTO, Emily Pacheco, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Rede Metalorgânica (MOF) à base de Nióbio e sua aplicação na evolução de hidrogênio verde.** Orientador: Fabio Junior Moreira Novaes. Coorientador: Jemmyson Romario de Jesus.

A transição energética é um dos principais desafios globais na busca por fontes de energia mais limpas e sustentáveis, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e mitigando impactos ambientais. O hidrogênio (H<sub>2</sub>) destaca-se como alternativa promissora devido à sua alta densidade energética e zero emissões de carbono. No entanto, sua produção eficiente ainda exige avanços tecnológicos, especialmente no desenvolvimento de catalisadores para processos otimizados. Este estudo investiga a produção de H<sub>2</sub> a partir de borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), utilizando nanopartículas de platina (NP-Pt) suportadas em um metal-organic frameworks (MOF) de nióbio (Nb), [Nb(BDC)<sub>0.9</sub>(PDC)<sub>0.1</sub>]<sub>n</sub>, sintetizado pelo método solvotérmico. A caracterização do material foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), técnica de fissiossorção de nitrogênio usando o modelo BET, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A otimização do processo avaliou: (i) composição de catalisadores monometálicos (Pt, Co, Ni e Pd); (ii) teor de catalisador ( $5,0 \times 10^{-4}$  –  $5,0 \times 10^{-2}$  mmol); (iii) concentração de NaBH<sub>4</sub> (0,50 – 1,50 mol L<sup>-1</sup>); (iv) concentração de NaOH (0,010 – 0,200 mol L<sup>-1</sup>); (v) temperatura (293 – 333 K); e (vi) reutilização dos catalisadores. O MOF apresentou alta cristalinidade, morfologia de bastões irregulares e área superficial de 398,58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A maior taxa de geração de H<sub>2</sub> (HGR) foi obtida com Pt-NP no MOF, atingindo 119,02 mL min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> sob 10 mmol% de Pt, 0,5 mmol de NaBH<sub>4</sub> e 303 K. A baixa energia de ativação (16,38 kJ mol<sup>-1</sup>) indicou alta eficiência catalítica, com desempenho estável em oito ciclos de reutilização e rendimento de 92,82% no último ciclo. Esses resultados demonstram o grande potencial do material para geração prática de H<sub>2</sub> a partir de NaBH<sub>4</sub>.

Palavras-chave: Compostos de coordenação, Energia verde, Catálise heterogênea.

## ABSTRACT

SQUIZZATTO, Emily Pacheco, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Niobium-based Metal-Organic Framework (MOF) and its application in green hydrogen evolution.** Adviser: Fabio Junior Moreira Novaes. Co-adviser: Jemmyson Romario de Jesus.

The energy transition is one of the main global challenges in the search for cleaner and more sustainable energy sources, reducing dependence on fossil fuels and mitigating environmental impacts. Hydrogen (H<sub>2</sub>) stands out as a promising alternative due to its high energy density and zero carbon emissions. However, its efficient production still requires technological advances, especially in the development of catalysts for optimized processes. This study investigates the production of H<sub>2</sub> from sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>), using platinum nanoparticles (Pt-NPs) supported on a niobium-based metal-organic framework (MOF), [Nb(BDC)<sub>0.9</sub>(PDC)<sub>0.1</sub>]<sub>n</sub>, synthesized by the solvothermal method. Material characterization was carried out using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), nitrogen physisorption using the BET model, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM). Process optimization evaluated: (i) the composition of monometallic catalysts (Pt, Co, Ni, and Pd); (ii) catalyst content ( $5.0 \times 10^{-4}$  –  $5.0 \times 10^{-2}$  mmol); (iii) NaBH<sub>4</sub> concentration (0.50 – 1.50 mol L<sup>-1</sup>); (iv) NaOH concentration (0.010 – 0.200 mol L<sup>-1</sup>); (v) temperature (293 – 333 K); and (vi) catalyst reuse. The MOF exhibited high crystallinity, irregular rod-shaped morphology, and a surface area of 398.58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The highest hydrogen generation rate (HGR) was obtained with Pt-NPs on the MOF, reaching 119.02 mL min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> under 10 mmol% of Pt, 0.5 mmol of NaBH<sub>4</sub>, and 303 K. The low activation energy (16.38 kJ mol<sup>-1</sup>) indicated high catalytic efficiency, with stable performance over eight reuse cycles and a yield of 92.82% in the final cycle. These results demonstrate the great potential of the material for practical hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>.

Keywords: Coordination compounds, Green energy, Heterogeneous catalysis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Exemplos de estruturas supramoleculares de redes metalorgânicas, ilustrando a coordenação entre íons metálicos e ligantes orgânicos, formando estruturas tridimensionais altamente porosas. .... 19
- Figura 2.** Esquema geral de coordenação do composto de síntese de nióbio, empregando ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) e ácido 2,5-piridinodicarboxílico (PDC) como ligante e oxalato de nióbio amônio como fonte de Nb. .... 30
- Figura 3.** Representação do sistema utilizado para a evolução de hidrogênio. .... 32
- Figura 4.** Curvas isotérmicas de adsorção-dessorção para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . ... 35
- Figura 5.** (A) Imagem SEM para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . (B) Análise EDS de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  confirmando a composição elementar, incluindo a presença de Nb. .... 36
- Figura 6.** Termograma ilustrando a decomposição térmica de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . .... 37
- Figura 7.** Espectro Raman de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  confirmando a síntese bem-sucedida do material. .... 38
- Figura 8.** Padrão experimental de difração de raios X de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . As barras horizontais significam o padrão padrão para  $\text{NbO}_3$  encontrado no banco de dados do difratômetro de raios X (ICSD 028564). .... 39
- Figura 9.** Micrografia confirmando a incorporação de Pt-NP em  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  em diferentes ampliações: (A) 0,5  $\mu\text{m}$  e (B) 100 nm. (C) Análise EDS indicando a presença de Nb e Pt no material. (D) Resultados DLS para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NP}$  mostrando a distribuição granulométrica. .... 40
- Figura 10.** Curvas isotérmicas de adsorção-dessorção para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NP}$ . .... 41
- Figura 11.** Evolução do hidrogênio a partir de  $\text{NaBH}_4$  usando nanopartículas monometálicas de 10 mmol%, ambas sem suporte e suportadas em  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . (A) Cinética da evolução de  $\text{H}_2$  e (B) Resultados da Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR). Condições experimentais: 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  e 1,00 mL de solução de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ) a 303,15 K. 42
- Figura 12.** Efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  na evolução do hidrogênio utilizando o catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ : (A) Comportamento cinético, (B) modelo linear aplicado aos resultados e (C) é o HGR. Condições experimentais: 20 mg de

[Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> e 10 mmol% de Pt-NPs puros a 303,15 K, com 1,00 mL de NaBH <sub>4</sub> sob diferentes concentrações (0,50, 0,75, 1,00 e 1,50 mol L <sup>-1</sup> ). .....	43
<b>Figura 13.</b> Efeito da dosagem do catalisador [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> /Pt-NPs na evolução do hidrogênio: (A) Comportamento cinético e (B) Resultados da Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR). Condições experimentais: 20 mg de [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> e 1,00 mL de NaBH <sub>4</sub> (0,500 mol L <sup>-1</sup> ) a 303,15 K, variando as dosagens de NPs monometálicas de Pt puro (10,0, 5,0, 1,0 e 0,1 mmol%). .....	44
<b>Figura 14.</b> Efeito da concentração de NaOH na evolução do hidrogênio usando o catalisador [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> /Pt-NPs. (A) Comportamento cinético, (B) Resultados da taxa de geração de hidrogênio (HGR) e (C) é o HGR. Condições experimentais: 20 mg de [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> com 10 mmol% de Pt-NPs puros e 1,00 mL de NaBH <sub>4</sub> (0,500 mol L <sup>-1</sup> ) a 303,15 K, sob ausência ou presença de NaOH em diferentes concentrações (0,2, 0,1, 0,05, 0,01 mol L <sup>-1</sup> ). .....	45
<b>Figura 15.</b> Efeito da temperatura na evolução do hidrogênio usando o catalisador [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> /Pt-NPs. (A) Comportamento cinético, o modelo linear (B) aplicado aos resultados da Tabela 2 e (C) é o HGR. Condições experimentais: 20 mg de [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> com 10 mmol% de Pt-NPs puros e 1,00 mL de NaBH <sub>4</sub> (0,500 mol L <sup>-1</sup> ). .....	47
<b>Figura 16.</b> Eficiência do catalisador [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> /Pt-NPs ao longo de oito ciclos. Condições experimentais: 20 mg de [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> com 10 mmol% de Pt-NPs puros e 1,00 mL de NaBH <sub>4</sub> (0,500 mol L <sup>-1</sup> ) a 303,15 K. ....	48
<b>Figura 17.</b> Resultados da evolução do hidrogênio no Efeito Isótopo Cinético (KIE) do catalisador Pt- [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> / Pt-NPs. ....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Exemplos de diferentes trabalhos que utilizaram catalisadores incorporados com MOF aplicados na evolução de H <sub>2</sub> a partir da hidrólise de NaBH <sub>4</sub> . ....	27
<b>Tabela 2.</b> Constantes cinéticas da reação de evolução de H <sub>2</sub> a partir de NaBH <sub>4</sub> utilizando catalisador [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> /Pt-NPs em diferentes temperaturas. ...	46
<b>Tabela 3.</b> Comparação de diferentes catalisadores à base de MOF aplicados na evolução de H <sub>2</sub> a partir da hidrólise de NaBH <sub>4</sub> . ....	50

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MOFs - Metal organic framework  
BDC - Ácido 1,4-benzenodicarboxílico  
PDC - Ácido 2,5-piridinodicarboxílico  
Nb - Nióbio  
DRX - Difração de raios X  
BET- Análise de Brunauer, Emmett e Teller  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
TGA - Análise termogravimétrica  
MEV- Microscopia eletrônica de varredura  
EDS- Espectroscopia por energia dispersiva  
HGR – Hydrogen Generation Rate  
H<sub>2</sub> – Hidrogênio  
O<sub>2</sub> – Oxigênio  
NaBH<sub>4</sub> – Borohidreto de sódio  
Pt – Platina  
Co – Cobalto  
Pd – Paládio  
Ni – Níquel  
NaOH – Hidróxido de sódio  
Θ - Teta

## SÚMARIO

1. Introdução.....	14
2. Referencial Teórico .....	16
2.1. Hidrogênio verde .....	16
2.2. Redes metalorgânicas (MOFs).....	18
2.3. Método solvotérmico/ hidrotérmico.....	20
2.4. Métodos de evaporação e difusão lenta.....	21
2.5. Método assistido por micro-ondas.....	22
2.6. Método mecanoquímico .....	23
2.6.1. Método eletroquímico.....	24
2.6.2. Método sonoquímico .....	25
2.6.3. Método de microemulsão .....	26
2.7. MOFs para a evolução de H <sub>2</sub> .....	26
3. Objetivos.....	29
3.1. Objetivo geral .....	29
3.2. Objetivos específicos .....	29
4. Materiais e Métodos .....	30
4.1. Reagentes .....	30
4.2. Síntese do composto de coordenação ([Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> ) .....	30
4.3. Caracterização química do MOF .....	31
4.4. Evolução do hidrogênio a partir do NaBH <sub>4</sub> .....	32
4.5. Otimização de parâmetros .....	33
4.5.1. Composição dos catalisadores monometálicos .....	33
4.5.2. Efeito da concentração de NaBH <sub>4</sub> .....	33
4.5.3. Efeito da dose de catalisador .....	34
4.5.4. Efeito da concentração de NaOH.....	34
4.5.5. Efeito da temperatura.....	34
4.6. Reuso do catalisador.....	35
4.7. Efeito da água deuterada (D <sub>2</sub> O) .....	35
5. Resultados e Discussão .....	36
5.1. Caracterização de [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> .....	36
5.2. Caracterização de [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> /Pt-NP .....	40
5.3. Aplicação de [Nb(BDC) <sub>0,9</sub> (PDC) <sub>0,1</sub> ] <sub>n</sub> na evolução de H <sub>2</sub> a partir de NaBH <sub>4</sub> ....	42
5.3.1. Avaliação do efeito da concentração de NaBH <sub>4</sub> .....	43

5.3.2. Avaliação da dosagem do catalisador.....	44
5.3.3. Efeito da concentração de NaOH.....	45
5.3.4. Avaliação do efeito da temperatura.....	46
5.4. Reuso do catalisador.....	47
5.5. Efeito da água deuterada (D <sub>2</sub> O).....	48
5.6. Desempenho do catalisador.....	49
6. Considerações Finais.....	51
7. Referências.....	52

## 1. Introdução

No século 18, o carvão emergiu como o combustível fóssil dominante, tornando-se a principal fonte global de energia (Bruland *et al.*, 2013). Em 1859, a exploração petrolífera introduziu um recurso energético adicional à economia brasileira (Howell *et al.*, 2013). Hoje, o petróleo permanece sendo o combustível fóssil mais viável comercialmente, com seus derivados, produzidos por meio do refino, servindo como matéria-prima essencial para gasolina, diesel, querosene, gás liquefeito de petróleo (GLP), e para a produção de plásticos e borracha. No entanto, a queima de tal combustível tem impactado severamente o ambiente.

Desde a Revolução Industrial, os impactos ambientais aumentaram devido ao descarte inadequado de resíduos industriais tóxicos nos aquíferos e à liberação descontrolada de gases poluentes na atmosfera (Naim *et al.*, 2021). Assim, a emissão de gases poluentes da queima de combustíveis fósseis tem sido um dos principais contribuintes para as graves mudanças climáticas (Filonchuk *et al.*, 2024). Nesse sentido, a descarbonização e a redução das emissões de gases de efeito estufa têm sido o foco de extensas pesquisas destinadas a alcançar uma economia verde e circular (Kılış *et al.*, 2024).

Desde o estabelecimento do Acordo de Paris em 2015, as pesquisas têm se concentrado cada vez mais em facilitar o uso de hidrogênio ( $H_2$ ) verde como combustível sustentável (Delbeke *et al.*, 2019). O método mais comum para armazenar e transportar  $H_2$  envolve pressurização, mas a volatilidade e a inflamabilidade do gás representam desafios significativos. Uma abordagem alternativa é armazenar  $H_2$  em borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) (Guo *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2016). Este método de armazenamento é promissor devido à sua alta estabilidade e não toxicidade (Brack *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016; Sakintuna *et al.* 2007).

Embora a reação de hidrólise do  $NaBH_4$  seja relativamente lenta, estudos recentes têm investigado o uso de catalisadores heterogêneos para melhorar sua cinética de reação (Bozkurt *et al.*, 2019). Metais como platina (Pt), paládio (Pd), cobalto (Co) e níquel (Ni) são comumente empregados, produzindo resultados promissores (Amer *et al.*, 2020; Brack *et al.*, 2015). No entanto, ainda existe um potencial significativo para explorar a aplicabilidade desses catalisadores quando suportados em materiais porosos, tais como as redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic framework*) (Coelho *et al.* 2024).

As MOFs são caracterizadas pela coordenação de íons metálicos ou de *clusters* de íons metálicos com ligantes orgânicos polidentados, formando estruturas altamente cristalinas (Hayat *et al.*, 2024). Essas estruturas podem ser unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais, apresentando alta área superficial, elevada porosidade, excelente estabilidade térmica e química, e alta capacidade de funcionalização. A sua capacidade de reusos tem sido amplamente explorada de modo a atender às demandas por uma demanda mais sustentável (Hayat *et al.*, 2024; Udourioh *et al.*, 2023; Zhu *et al.* 2018).

Dentre os diversos elementos que podem ser explorados na síntese de MOFs, o nióbio (Nb) destaca-se como um material estratégico devido às suas propriedades químicas e estruturais promissoras. Além disso, o Brasil detém aproximadamente 90% das reservas mundiais conhecidas desse metal, o que representa um grande potencial para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas (Braga *et al.*, 2023; Neumann *at al.*, 2015). No entanto, apesar de sua abundância e propriedades atrativas, a química do Nb permanece subutilizada, especialmente no campo catalítico (Beknalkar *et al.* 2025) .

Nesse contexto, este trabalho apresenta uma nova MOF à base de Nb (Nb@MOF) para atuar como suporte catalítico para a evolução do H<sub>2</sub> a partir de NaBH<sub>4</sub>. Ao combinar as vantagens estruturais das MOFs com a geração de H<sub>2</sub>, este estudo contribui para a diversificação das soluções sustentáveis relacionadas a energias limpas, alinhando-se às metas globais de transição energética.

## 2. Referencial Teórico

### 2.1. Hidrogênio verde

O aquecimento global tem aumentado significativamente nos últimos anos, sendo impulsionado, em grande parte pelo uso excessivo de combustíveis fósseis como carvão mineral, petróleo e gás natural (Maka *et al.*, 2024). O uso desenfreado dessas fontes de energia não-renováveis corrobora com a emissão de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa. Em decorrência disso, a crescente busca por energias alternativas que sejam renováveis e verdes tem crescido para a substituição dos combustíveis fósseis (Edenhofer *et al.*, 2013).

O processo de descarbonização do planeta tem sido um dos grandes desafios para o mundo. No entanto, o uso do gás H<sub>2</sub> obtido de fontes de energia renováveis pode ser uma alternativa promissora (Meda *et al.*, 2023).

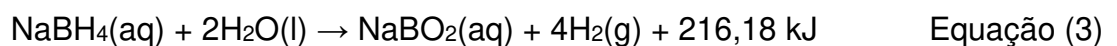
O H<sub>2</sub> é um gás altamente inflamável, que ao entrar em contato com o oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) pode desencadear uma reação de combustão, resultando em explosões e incêndios. Apesar dos riscos associados, a combustão do H<sub>2</sub> é considerada ambientalmente favorável, tendo em vista que o seu único subproduto é o vapor de água, diferentemente dos combustíveis fósseis, cuja queima libera gases poluentes, incluindo monóxido de carbono (CO) e dióxidos de carbono (CO<sub>2</sub>) (Guarrieiro *et al.*, 2022).

Existem várias formas de obter o gás H<sub>2</sub> verde, algumas delas são a partir de tecnologias biológicas e eletroquímicas (Germescheidt *et al.*, 2021). Uma das formas de produzir H<sub>2</sub> é a partir da fotofermentação no qual o gás é capturado da fermentação anaeróbica dos compostos orgânicos ou de fontes ricas em carbono e ela necessita de uma fonte de luz constante para ocorrer (Anzola-Rojas *et al.*, 2025; BasuBasu & Kaushalet *et al.*, 2024; Gorennet *et al.*, 2023). Além disso, é possível produzir H<sub>2</sub> através da eletrólise da água, pela aplicação de uma corrente elétrica que passa pelos eletrodos cátodo e o ânodo lavando a oxidação e formação de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (Hassan *et al.*, 2023). Esse processo ocorre em uma célula eletrolítica, onde a água é decomposta nos eletrodos. No cátodo (eletrodo negativo), ocorre a reação de redução, resultando na formação de gás hidrogênio (**Equação 1**), enquanto no ânodo (eletrodo positivo) ocorre a oxidação da água, liberando gás oxigênio (**Equação 2**) (Hassan *et al.*, 2023).



No entanto, mesmo que seja sustentável, há importantes desafios associados a esse tipo de produção. Um dos principais entraves é o alto custo energético do processo, especialmente quando não há disponibilidade de fontes renováveis para suprir a eletricidade necessária. Além disso, a eficiência da eletrólise depende da pureza da água utilizada e da estabilidade dos eletrodos que podem sofrer degradação ao longo do tempo (Chang *et al.*, 2024; Zhu *et al.*, 2018). Além disso, a pureza do H<sub>2</sub> obtido pela eletrólise pode influenciar sua aplicabilidade em tecnologias como células a combustível, onde impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem comprometer a eficiência do sistema (Urhan *et al.* 2025).

Outro desafio crítico está relacionado ao transporte e armazenamento do H<sub>2</sub>, que exige condições específicas devido à sua baixa densidade volumétrica e alta inflamabilidade. O H<sub>2</sub> pode ser armazenado em estado gasoso sob alta pressão, em estado líquido a temperaturas extremamente baixas (-253 °C) ou adsorvido em materiais sólidos, como hidretos metálicos (p.ex. NaBH<sub>4</sub>) (Germescheidt *et al.*, 2021; Zaman, 2017). Este é um método seguro e não tóxico, visto que a reação de NaBH<sub>4</sub> não gera gás poluente (Athia *et al.*, 2024; Germescheidt *et al.*, 2021). A **Equação 3** ilustra a produção de H<sub>2</sub> a partir da hidrólise do NaBH<sub>4</sub> (Ding *et al.* 2010):



No entanto, é importante destacar que apesar de uma solução alternativa para a geração de H<sub>2</sub>, as reações químicas envolvendo hidrólise de compostos contendo hidreto, é frequentemente limitada por sua alta energia de ativação, o que torna o processo inerentemente lento (Coelho *et al.* 2024). Isso ocorre porque, para que a reação aconteça de maneira espontânea e eficiente, é necessário fornecer uma quantidade significativa de energia para superar a barreira energética da etapa limitante do processo. Como resultado, a taxa de produção de H<sub>2</sub> pode ser baixa.

Para contornar essa limitação, o uso de catalisadores tem se mostrado uma estratégia eficaz, melhorando a cinética da reação e conseqüentemente o rendimento

(Bozkurt *et al.*, 2019). Ao fornecer superfícies ativas que facilitam a quebra e a formação de ligações químicas, os catalisadores aceleram a cinética da reação, aumentando a velocidade da liberação de H<sub>2</sub>. Além disso, a escolha adequada do catalisador pode melhorar significativamente o rendimento da reação, garantindo uma conversão mais eficiente dos reagentes em H<sub>2</sub>.

Diversos catalisadores têm sido explorados para otimizar a produção de H<sub>2</sub>, incluindo metais nobres, como platina (Pt) e paládio (Pd) (Yagmur *et al.*, 2023). Todavia, seu alto custo e disponibilidade limitada impulsionam a busca pela redução da quantidade utilizada, e uma forma seria combina-los com suportes catalíticos inovadores, como MOFs (Abd-El-Aziz *et al.*, 2024). Esses materiais oferecem vantagens adicionais, tornando-os promissores para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para a geração de H<sub>2</sub>, onde sua combinação com metais pode gerar um efeito sinérgico no processo de evolução de H<sub>2</sub> (Biondi *et al.*, 2023).

## 2.2. Redes metalorgânicas (MOFs)

As MOFs são materiais cristalinos formados por unidades metálicas coordenadas a ligantes orgânicos polidentados, resultando em redes supramoleculares altamente organizadas (Hayat *et al.*, 2024; Raptopoulou, 2021). Essas unidades metálicas podem ser compostas por íons metálicos isolados ou *clusters* metálicos, enquanto os ligantes orgânicos frequentemente contêm grupos funcionais como carboxilatos, fosfonatos ou azotados, que estabilizam a estrutura tridimensional e conferem propriedades específicas ao material (Batten *et al.* 2012; Batten *et al.*, 2013).

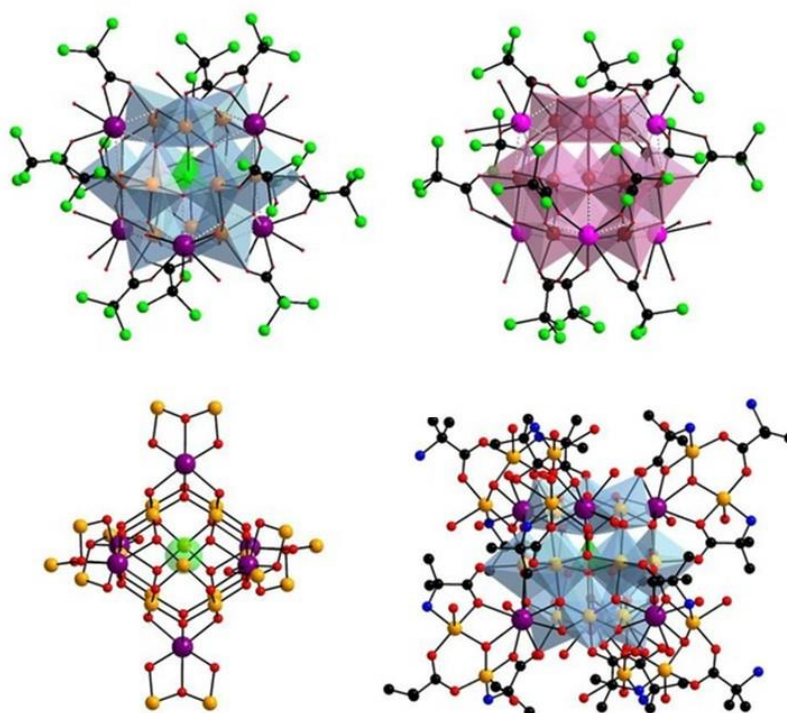
A formação da estrutura final da MOF depende diretamente da natureza do íon metálico e do ligante orgânico empregado (Raptopoulou, 2021). Metais de transição, como cobre (Cu), Co, Ni, zinco (Zn) e Nb são amplamente utilizados devido à sua capacidade de formar ligações coordenadas estáveis. Já os ligantes, como o ácido tereftálico (1,4-benzenodicarboxílico, BDC), ácido piridinodicarboxílico (PDC) e ácido trimesico (BTC), influenciam diretamente a geometria e a porosidade do material, determinando suas aplicações específicas (Hayat *et al.*, 2024).

Devido à sua alta área superficial, estabilidade térmica e química e capacidade de funcionalização, as MOFs têm sido amplamente explorados em

aplicações catalíticas, incluindo a geração de H<sub>2</sub> por meio de reações heterogêneas. Sua estrutura porosa permite a dispersão eficiente dos centros ativos, favorecendo interações entre os reagentes e o catalisador, aumentando a eficiência da reação.

A **Figura 1** ilustra algumas das estruturas supramoleculares de MOFs reportadas na literatura que podem ser empregadas na catálise heterogênea para a produção de H<sub>2</sub>, destacando a diversidade estrutural e a versatilidade desses materiais para aplicações energéticas sustentáveis.

**Figura 1.** Exemplos de estruturas supramoleculares de redes metalorgânicas, ilustrando a coordenação entre íons metálicos e ligantes orgânicos, formando estruturas tridimensionais altamente porosas.



Fonte: Adaptado de (Kondinski *et al.*, 2017) com direito de uso cedido pela John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center (Nº de licença 6032790004402, Anexo A).

Kanchanakanho *et al.* (2023) empregaram MOFs de Co@ZIF (sal de cobalto 2-metilimidazol) sintetizadas com diferentes morfologias para aumentar a evolução de H<sub>2</sub> a partir da hidrólise de NaBH<sub>4</sub>. O estudo demonstrou que as estruturas 2D de Co@ZIF exibiram taxas de geração de hidrogênio (HGR) mais altas em comparação com suas contrapartes 3D (Kanchanakanho *et al.*, 2024). Da mesma forma,

Mirshafiee e Rezaei (2023) desenvolveram nanocatalisadores de Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO (GO - Óxido de grafeno) para melhorar a cinética da produção de H<sub>2</sub> via hidrólise de NaBH<sub>4</sub>. Seus resultados confirmaram que o Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO atuou eficientemente como um catalisador ao alcançar uma alta taxa de HGR e baixa ativação energia, atendendo aos critérios de desempenho desejados Mirshafiee e Rezaei (2023).

Vários métodos têm sido empregados para a síntese de MOFs, entre elas se destacam: (i) método solvotérmico/hidrotérmico; (ii) método de evaporação e difusão lenta; (iii) método assistido por microondas; (iv) método mecanoquímico; (v) método eletroquímico; (vi) método sonoquímico; (vii) método sonoquímico e (viii) método de microemulsão (Raptopoulou, 2021).

A seguir uma breve descrição de cada método é apresentada, destacando as suas potencialidades e limitações.

### 2.3. Método solvotérmico/ hidrotérmico

A síntese solvotérmico/hidrotérmico é caracterizada por ocorrer em condições subcríticas com temperaturas abaixo de 200 °C, mas geralmente acima do ponto de ebulição do solvente, e em pressão de até 3 atm (Raptopoulou, 2021). Essa termodinâmica favorece a solubilização dos sais de metais durante a formação dos cristais.

Na síntese solvotermal, os solventes mais utilizados são dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF), acetonitrila, metanol (MeOH), etanol (EtOH), ou acetona. No caso de síntese hidrotermal, utiliza-se a água para a síntese dos MOFs (Butova *et al.*, 2016; Howarth *et al.*, 2017; Raptopoulou, 2021).

A escolha adequada do solvente é um fator crucial para a formação da rede cristalina, pois irá determinar a cinética da reação, influenciando na estabilidade das ligações (Raptopoulou, 2021). Além disso, a condição de síntese, incluindo o tipo de solvente pode influenciar o tamanho dos poros do MOF, podendo ser microporosos, (menores que 20 Å de diâmetro), mesoporosos (entre 20 e 500 Å de diâmetro) e materiais macroporosos (mais de 500 Å de diâmetro) (Raptopoulou, 2021).

Para a utilização do método solvo(hidro)termal, as condições de solubilidade dos sais são fundamentais para promoverem maior estabilidade do material (Bag *et al.*, 2020).

Tabassum *et al.* (2017) reportaram a síntese hidrotérmica e aplicação de MOFs derivados de fosfato de Co encapsuladas em nanotubos de grafeno codopados B/N (Boro/ Nitrogênio) para evolução de H<sub>2</sub> eletroquímico em todos os valores de pH. Para a síntese da MOF ZIF 67, nitrato de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e 2-metileimidazol (2-MeIM) foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada sob agitação por 30 min e deixada em temperatura ambiente por 10 h. Depois disso, a solução foi lavada com metanol quatro vezes por centrifugação e o produto resultante foi seco a 80 °C ao ar (Tabassum *et al.*, 2017).

Em outro estudo com síntese solvotérmica, Oliveira *et al.* (2021) reportou a utilização de nanocatalisadores de Fe-BDC para produção de H<sub>2</sub> via desidrogenação do NaBH<sub>4</sub>. A síntese da MOF de Fe foi realizada com nitrato de ferro e 1,4-H<sub>2</sub>BDC dissolvidos em DMF (17,0 mL). Em seguida, a mistura resultante foi adicionada em um reator de teflon, mantido sob agitação durante 10 min. Posteriormente o teflon foi fechado e levado à autoclave, que foi colocada sob aquecimento de 150 °C por 15 h. O produto final foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e metanol e seco à vácuo a 60 °C por 6 h (Oliveira *et al.*, 2021).

#### **2.4. Métodos de evaporação e difusão lenta**

O método de evaporação e difusão lenta é outro método que tem sido reportado para a síntese de MOFs. Esse método requer atmosfera inerte de nitrogênio, controle de pH, solvente e sal de metal e um ligante orgânico.

Durante a evaporação gradual do solvente, a solubilidade dos reagentes diminui, promovendo a nucleação e o crescimento de redes cristalinas. No entanto, esse método ocorre de forma lenta, uma vez que o aumento da temperatura, apesar de acelerar a reação, pode favorecer a formação de estruturas amorfas, sem redes cristalinas definidas (Butova *et al.*, 2016; Howarth *et al.*, 2017; Raptopoulou, 2021). Assim, apesar da sua simplicidade, esse método apresenta desafios em termos de reprodutibilidade. O longo tempo de cristalização pode resultar na formação de cristais menores e menos homogêneos, especialmente quando comparado à síntese solvo(hidro)térmica, que favorece maior controle sobre a morfologia e o tamanho dos cristais devido à aplicação de temperaturas e pressões elevadas. Portanto, a escolha entre os métodos deve considerar não apenas a qualidade

estrutural desejada, mas também a escalabilidade e a viabilidade reprodutiva do processo (Butova *et al.*, 2016; Raptopoulou, 2021).

Liu *et al.* (2023) reportaram o método de evaporação para a produção do MOF Al-soc-MOF-1d para evolução de H<sub>2</sub>. Esse material foi sintetizado a partir da mistura de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,054 mmol) e de ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico (10,0 mg; 0,028 mmol) dissolvidos em 2,0 mL de DMF, 2,0 mL acetonitrila e 1,0 mL de ácido acético. A solução foi transferida para o frasco Pyrex que foi colocado em um forno pré-aquecido a 150 °C por 3 dias. O material resultante foi lavado 3 vezes com 10,0 mL de solução de DMF e depois colocado em 10,0 mL de acetonitrila por 6 dias em estufa a 65°C para secagem (Liu *et al.*, 2023).

Outro exemplo reportado por Kumar *et al.* (2014) foi a utilização do MOF Zn-Pd-1 para uso como fotocatalisadores na evolução de H<sub>2</sub>. A síntese desse material ocorreu utilizando os metais Zn e Pd e o ligante isonicotinato de metila. Esse método de difusão lenta ocorreu em meio aquoso por duas semanas (Kumar *et al.*, 2014).

## 2.5. Método assistido por micro-ondas

A síntese de MOFs por meio do método assistido por micro-ondas tem se destacado como uma abordagem promissora devido à sua eficiência e rapidez. Esse método baseia-se na aplicação de um campo eletromagnético de alta frequência à amostra, o que induz a oscilação das moléculas polares e íons presentes no meio reacional. Esse movimento gera calor internamente por meio do fenômeno de aquecimento dielétrico, promovendo a aceleração da nucleação e do crescimento cristalino. A principal vantagem desse método é a redução drástica do tempo de síntese em comparação com abordagens convencionais, permitindo a obtenção de MOFs bem estruturados em poucos minutos ou horas. No entanto, a intensa radiação micro-ondas pode afetar a morfologia e o tamanho dos cristais, limitando a formação de estruturas bem ordenadas quando há uma exposição prolongada, o que pode levar à degradação da superfície e perda de cristalinidade (Wanderley *et al.*, 2011).

No entanto, este método apresenta diversos desafios. Um dos maiores desafios está associado à reprodutibilidade deste método que pode estar associado em distribuições não homogêneas de energia, dificultando o controle preciso sobre parâmetros como temperatura e potência aplicada, o que impacta diretamente a uniformidade dos cristais obtidos (Klinowski *et al.*, 2011).

Wu *et al.* (2022) reportaram o uso do Ru/p-Co<sub>3</sub> HHTP<sub>2</sub> como suporte para catalisador. Sua síntese ocorreu em um forno de micro-ondas doméstico, no qual nanopartículas de Ru foram aglutinadas a um MOF Ru@CNT condutor usando o método de micro-ondas. Após a preparação prévia do Ru@CNT (método de microondas), O Ru/p-Co<sub>3</sub> HHTP<sub>2</sub> foi preparado em micro-ondas, com 10 mg de Co<sub>3</sub> HHTP<sub>2</sub> e 4 mg de amostra de Ru<sub>3</sub>(Co)<sub>12</sub> que foram misturadas e trituradas por 30 min até a obtenção do produto final (Wu *et al.*, 2022).

## 2.6. Método mecanoquímico

Outro método que tem se destacado na síntese de MOFs devido à sua característica ecologicamente correta é o método mecanoquímico. Esse método utiliza a força mecânica de moinhos de bola à temperatura ambiente para realizar a síntese. Dessa forma, é favorecido a ligação dos reagentes para a formação de cristalinos, produzindo materiais livres de solventes orgânicos em um tempo menor de reação (Garay *et al.*, 2007). Entre as principais vantagens da síntese mecanoquímica, destaca-se o curto tempo de reação quando comparado a métodos convencionais, como solvotérmico, hidrotermal e difusão lenta. Além disso, a ausência de solventes na etapa inicial reduz impactos ambientais e custos operacionais, tornando o processo altamente atrativo para aplicações em larga escala. No entanto, esse método apresenta desafios na obtenção de estruturas tridimensionais bem definidas das MOFs, já que a falta de solventes, pode comprometer a organização espacial dos ligantes e íons metálicos, dificultando a formação de redes cristalinas altamente ordenadas. Para contornar essa limitação, muitas vezes é necessário o uso de pequenas quantidades de solvente em etapas finais da síntese mecanoquímica, como na ativação ou estabilização do material sintetizado (Friščić, 2010; Raptopoulou, 2021).

Chen *et al.* (2024) reportaram o uso do método de síntese mecanoquímica para a produção de catalisadores heteroestruturados de MoO<sub>2</sub>/MoC para reação de evolução de H<sub>2</sub>. A produção de MoC e MoO<sub>2</sub>/MoC ocorreu pela utilização de um moinho de bolas shaker (QM-3C, NANDA Instrument). Além disso, foram empregues os reagentes óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>, Aladdin, 99,6%), dióxido de molibdênio (MoO<sub>2</sub>, Alfa Aesar, 99%), melamina (Aladdin, 99%) e pó de magnésio (GoodFellow, 99,8%). Para a produção de MoO<sub>2</sub>/MoC, foram adicionados em um frasco de aço

inoxidável 5 g de MoO<sub>2</sub>, Mg e melamina com uma (1:6:2 M) e o moinho foi operado a 1100 rpm por 1 h. Já para o MoC, o protocolo foi semelhante ao da síntese de MoO<sub>2</sub>/MoC, diferindo apenas que no uso de MoO<sub>3</sub> em vez de MoO<sub>2</sub> como fonte de molibdênio. A moagem de bolas ocorreu por 1 h, depois os produtos de moagem lavados com HCl 0,5 M e água deionizada, e, por fim, secos em estufa a 60 °C durante 12 h. (Chen *et al.*, 2024).

### 2.6.1. Método eletroquímico

A síntese eletroquímica de MOFs é um método que utiliza eletrodos metálicos como fonte de íons metálicos para a formação de estrutura cristalina, sem a necessidade de precursores metálicos solúveis (Al-Kutubi *et al.*, 2015). Esse processo ocorre quando um eletrodo metálico, como uma placa de Cu, Zn ou alumínio (Al), é imerso em uma solução contendo ligantes orgânicos e eletrólitos. Durante a aplicação de um potencial elétrico, os íons metálicos são liberados diretamente do eletrodo, interagindo com os ligantes para formar uma MOF.

Já na deposição catódica, os íons metálicos já presentes na solução sofrem redução no cátodo, promovendo a nucleação e crescimento da rede metalorgânica diretamente sobre o eletrodo. Entre as vantagens desse método, destaca-se a eliminação da necessidade de sais metálicos como precursores, reduzindo custos e resíduos químicos. Além disso, o estado de oxidação do metal liberado pode ser controlado ajustando-se a voltagem aplicada, permitindo a obtenção de diferentes estruturas e propriedades das MOFs.

Há dois tipos de sínteses eletroquímicas, a dissolução anódica e a deposição catódica (Rubio-Martinez *et al.*, 2017). Na dissolução anódica, o eletrodo metálico serve como ânodo, sofrendo oxidação e liberando íons metálicos na solução. Esses íons reagem com os ligantes para formar a estrutura da MOF.

Entre as vantagens desse método, destaca-se a eliminação da necessidade de sais metálicos como precursores, reduzindo custos e resíduos químicos. Além disso, o estado de oxidação do metal pode ser controlado ajustando-se a voltagem aplicada, permitindo a obtenção de diferentes estruturas e propriedades das MOFs (Al-Kutubi *et al.*, 2015). Outra vantagem da síntese eletroquímica é a possibilidade de crescimento direto das MOFs sobre superfícies condutoras, o que é particularmente útil para aplicações em sensores, eletrodos modificados e dispositivos eletrônicos. No

entanto, desafios como a otimização dos parâmetros eletroquímicos e a escolha adequada dos eletrólitos e ligantes ainda precisam ser aprimorados para garantir maior controle sobre a morfologia e cristalinidade dos materiais obtidos. Adicionalmente, há risco de impurezas no produto final.

Mandegarzad *et al.* (2018) reportaram a utilização de compostos Cu-Pd/C nanoporoso sintetizado a partir do MOF-199/EC servindo como eletrocatalisador para reação de evolução de H<sub>2</sub>. A síntese deste nanomaterial foi realizada pelo método eletroquímico com dois eletrodos de cobre (área 10,5 cm<sup>2</sup>) como ânodo e cátodo. Inicialmente foi realizada a dissolução do ligante ácido benzenotricarboxílico (0,1 M) com o eletrólito de suporte tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (0,1 M) em 50 µL de metanol sob agitação por 15 min. Esta etapa ocorreu em uma célula de eletrólise sob tensão de 12 V por 1,5 h. Por fim, o nanomaterial obtido foi seco a vácuo em estufa a 393 K por 6 h (Mandegarzad *et al.*, 2018).

### 2.6.2. Método sonoquímico

No método sonoquímico são utilizadas ondas mecânicas com frequência superior ao comprimento das ligações formadas durante a reação de síntese. Com isso, são formadas bolhas a partir da emissão de ondas de alta/baixa pressão, que estouram formando cavidades de grande energia e pressão que fornecem a energia necessária para que ocorra a formação dos cristais (Raptopoulou, 2021). Alguns pontos que destacam o uso dessa técnica são a rapidez que ocorre a reação, e, também, a não obrigatoriedade de utilização de solventes orgânicos, devido alta pressão de vapor deles, que podem ocasionar processos de cavitação com menor pressão e menor temperatura, fato que não se torna interessante, uma vez que há necessidade de formação de cavidades de alta energia para a formação da rede cristalina (Raptopoulou, 2021).

Chen *et al.* (2024) fizeram um estudo com catalisadores Cd-MOFs para evolução fotocatalítica eficiente de H<sub>2</sub>. Os Cd-MOFs foram sintetizados a partir do método sonoquímico, no qual foi utilizado a proporção de um para oito mols de reagentes (0,0025 mmol de γ-CD e 0,02 mol de KOH) e foi dissolvida em 100 mL de água deionizada. A solução resultante foi filtrada por membranas orgânicas de 0,45 µm e depois foi adicionado 60 mL de MeOH. Posteriormente a solução foi aquecida em banho-maria a 60 °C e depois levada ao ultrassom de 20 kHz em diferentes níveis

de potência de 200, 300 e 400 W para os tempos de tratamento de 5, 10 e 15 min à temperatura ambiente (Chen *et al.*, 2024).

### 2.6.3. Método de microemulsão

Um método inovador, recentemente reportado, é a síntese de MOFs a partir do método de microemulsão. As gotas em tamanhos nanométricos, chamadas de micelas, são formadas a partir da emulsão da água junto a surfactantes orgânicos. Elas atuam como nanocarreadores durante a reação, auxiliando no controle da cinética e da formação dos cristais. Esse método tem sido considerado promissor devido aos seus resultados interessantes (Flügel *et al.*, 2012; Raptopoulou, 2021). Por exemplo, Fomekong *et al.* (2021) realizaram um estudo com a ZIF-67 junto a V<sub>2</sub>C MXene para formação de um eletrocatalisador evolução de H<sub>2</sub>. A síntese do V<sub>2</sub>C MXene foi efetivada com a dissolução de NaF (0,141 mol) em 120 mL de água deionizada e 140 mL de solução de HCl (6 mol L<sup>-1</sup>). Após essa etapa, foi adicionado nessa solução, V<sub>2</sub>AlC MAX (0,043 mol), colocada em teflon contido em autoclaves de aço inoxidável revestidas com Teflon (500 mL). Depois, a solução resultante foi aquecida a 90 °C em banho de óleo por cinco dias sob agitação magnética. O material final foi centrifugado a 4000 rpm e lavado com água destilada e etanol até a obtenção do sobrenadante com valor de pH próximo a 7. Por fim, o material resultante foi preparado por um liofilizador a vácuo a -50 °C por 24 h (Lontio *et al.*, 2024; Raptopoulou, 2021).

## 2.7. MOFs para a evolução de H<sub>2</sub>

De modo geral, as propriedades físicas e químicas dos MOFs que os tornam adequados como catalisadores dependem da escolha da síntese, do íon metálico e do ligante orgânico. Esses fatores influenciam na porosidade e área superficial do material, que são as características de escolha para aplicação na catálise. Os sítios ativos da MOF funcionam como receptores das nanopartículas metálicas, podendo servir de suporte catalítico para reações. (Ramos *et al.*, 2014).

O uso de um suporte junto aos catalisadores metálicos para a produção de H<sub>2</sub> a partir do NaBH<sub>4</sub> tem potencial para melhorar a estabilidade e a atividade catalítica do catalisador. Isso se deve a algumas características específicas desse material, tais

como, boa área superficial, alta estabilidade térmica e química e alta porosidade (Chen *et al.*, 2023). A alta área superficial é importante para aumenta a quantidade de sítios ativos uniformes disponíveis para a reação ocorrer. A alta estabilidade térmica e química garante que esse material mantenha a estrutura e dispersão dos catalisadores aumentando sua eficiência devido a resistência de interação com outros fatores presentes no meio reacional (Kanchanakanho *et al.*, 2024).

A **Tabela 1** mostra exemplos de MOFs utilizados para evolução de H<sub>2</sub>, destacando o catalisador, o suporte, a taxa de geração de H<sub>2</sub> (HGR) em mL min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, temperatura e número de ciclos.

**Tabela 1.** Exemplos de diferentes trabalhos que utilizaram catalisadores incorporados com MOF aplicados na evolução de H<sub>2</sub> a partir da hidrólise de NaBH<sub>4</sub>.

Catalisador	HGR (mL min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Temperatura (K)	Reuso	Ref.
Ru-(ZIF-67/JUC-505)	34.790	303	10 ciclos	Wang <i>et al.</i> (2024)
CoNi/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO	8.200	313,15	5 ciclos	Mirshafiee & Rezaei (2024)
B-NiCoP/NC	5.854	303	6 ciclos	Fang <i>et al.</i> (2024)
Co <sub>1</sub> B/GNS	7.937	303,15	10 ciclos	Zhang <i>et al.</i> (2023)
Ru/Co <sub>6</sub> Ce <sub>1</sub> @ZIF-67	5.726	298,15	5 ciclos	Shi <i>et al.</i> (2022)
Ru/CoO <sub>x</sub> @NPC	8.020	298,15	5 ciclos	Dou <i>et al.</i> (2021)

**Fonte:** Autoria própria.

Apesar das inúmeras vantagens das MOFs em aplicações catalíticas, algumas limitações devem ser consideradas, especialmente no que diz respeito à estabilidade estrutural em condições. A estabilidade térmica dos MOFs é altamente dependente da natureza do ligante orgânico e do íon metálico coordenado. Em

condições sem atmosfera inerte, a maioria dos MOFs apresenta degradação estrutural em temperaturas entre 300 e 440 °C, tornando seu uso desafiador em reações catalíticas que requerem temperaturas mais elevadas (Ramos *et al.*, 2014).

Nesse contexto, torna-se necessário a exploração de novas MOFs para a evolução de H<sub>2</sub> verde, buscando redução do uso de metais nobres e favorecendo estratégias mais sustentáveis que não intensifiquem as problemáticas ambientais (Ramos *et al.*, 2014).

Uma alternativa é a síntese de MOFs à base de Nb como suporte desses catalisadores. No Brasil, em Minas Gerais, existe a maior reserva mundial de Nb. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é a empresa responsável pela extração do minério, e, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM), estima-se que seu depósito possui 82 mil toneladas de minerais contendo Nb. Como uma estimativa, considera-se que essa reserva equivale a aproximadamente 94 % da produção mundial (Lopes *et al.*, 2014).

Nesse sentido, é possível utilizar o Nb como centro metálico para a síntese de uma nova estrutura metal-orgânica à base de Nb projetada como suporte catalítico para a evolução do H<sub>2</sub> a partir de NaBH<sub>4</sub>.

### **3. Objetivos**

#### **3.1. Objetivo geral**

Desenvolver um novo MOF à base de Nb complexado com ligantes dos ácidos 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) e 2,5-piridinodicarboxílico (PDC) para evolução de H<sub>2</sub> a partir de NaBH<sub>4</sub>.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar o MOF à base de Nb, partindo de oxalato amoniacal de nióbio (NbAmOx) e de ácidos BDC e PDC;
- Caracterizar os materiais usando a análise de isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET), espectroscopia de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia Raman, difração de raio-x (DRX);
- Otimizar a condição ideal para o processo de evolução de H<sub>2</sub> a partir de NaBH<sub>4</sub>;
- Realizar estudos de reuso para avaliar a reciclabilidade do material produzido.

## 4. Materiais e Métodos

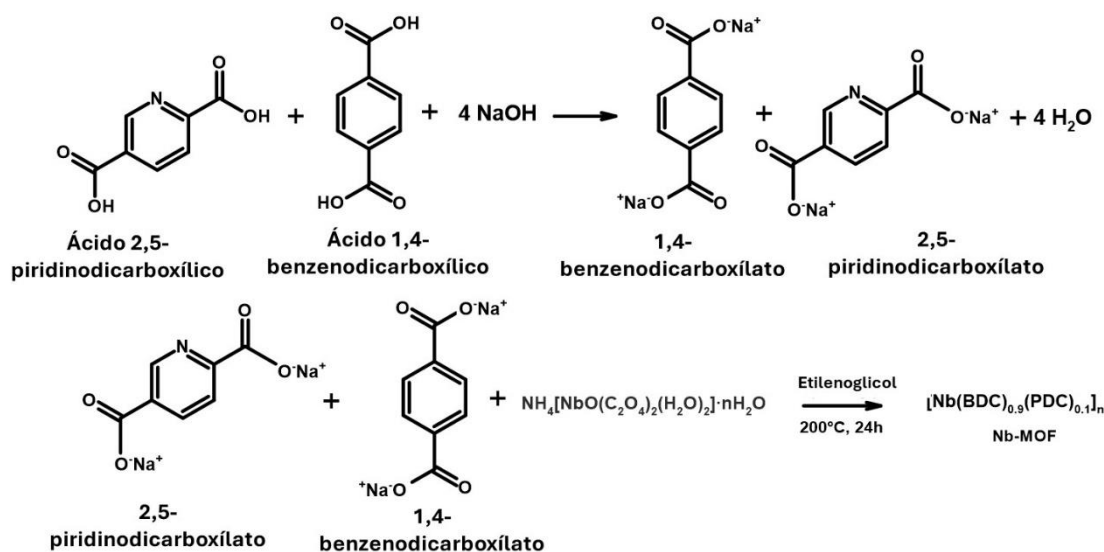
### 4.1. Reagentes

O oxalato de nióbio e amônio foi obtido da CBMM (MG, Brasil). O ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) e o ácido 2,5-piridinodicarboxílico (PDC) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (MO, EUA). Borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , 98%), sulfato de níquel heptahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) foram obtidos do VETEC (RJ, Brasil). Óxido de deutério ( $\text{D}_2\text{O}$ ), tetracloropaladato de potássio (II) ( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) e hexacloroplatinato de potássio (IV) ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (MO, EUA). Etilenoglicol Todas as soluções aquosas foram preparadas com água Milli-Q (Millipore Corporation).

### 4.2. Síntese do composto de coordenação ( $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0.9}(\text{PDC})_{0.1}]_n$ )

O material foi sintetizado de acordo com o método solvotérmico descrito por de Jesus *et al.* (2024), com pequenos ajustes nas proporções entre os ligantes orgânicos (BDC e PDC) e a fonte metálica (Nb) (de Jesus *et al.*, 2023). A síntese foi realizada em duas etapas (**Figura 2**). Primeiramente, 0,75 g de BDC e 0,75 g de PDC foram dissolvidos em 10,00 mL de água deionizada à temperatura ambiente. Depois que os ligantes foram totalmente dissolvidos, o pH da solução foi ajustado para 12 usando uma solução de  $\text{NaOH}$  de  $8 \text{ mol L}^{-1}$  para promover a desprotonação do ligante. Posteriormente, 0,5 g de oxalato de nióbio e amônio foi adicionado lentamente à mistura, com agitação contínua até a dissolução completa. A solução resultante foi transferida para um reator de Teflon e 4 mL de etilenoglicol foram adicionados. O reator de Teflon contendo o material resultante foi então colocado dentro de uma autoclave e aquecido a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Depois disso, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. O sólido formado foi lavado três vezes com água deionizada Milli-Q e uma vez com etanol, e centrifugado a 4.000 rpm por 10 min durante cada lavagem. Por fim, o material foi seco a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h em estufa.

**Figura 2.** Esquema geral de coordenação do composto de síntese de nióbio, empregando ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) e ácido 2,5-piridinodicarboxílico (PDC) como ligante e oxalato de nióbio amônio como fonte de Nb.



Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

### 4.3. Caracterização química do MOF

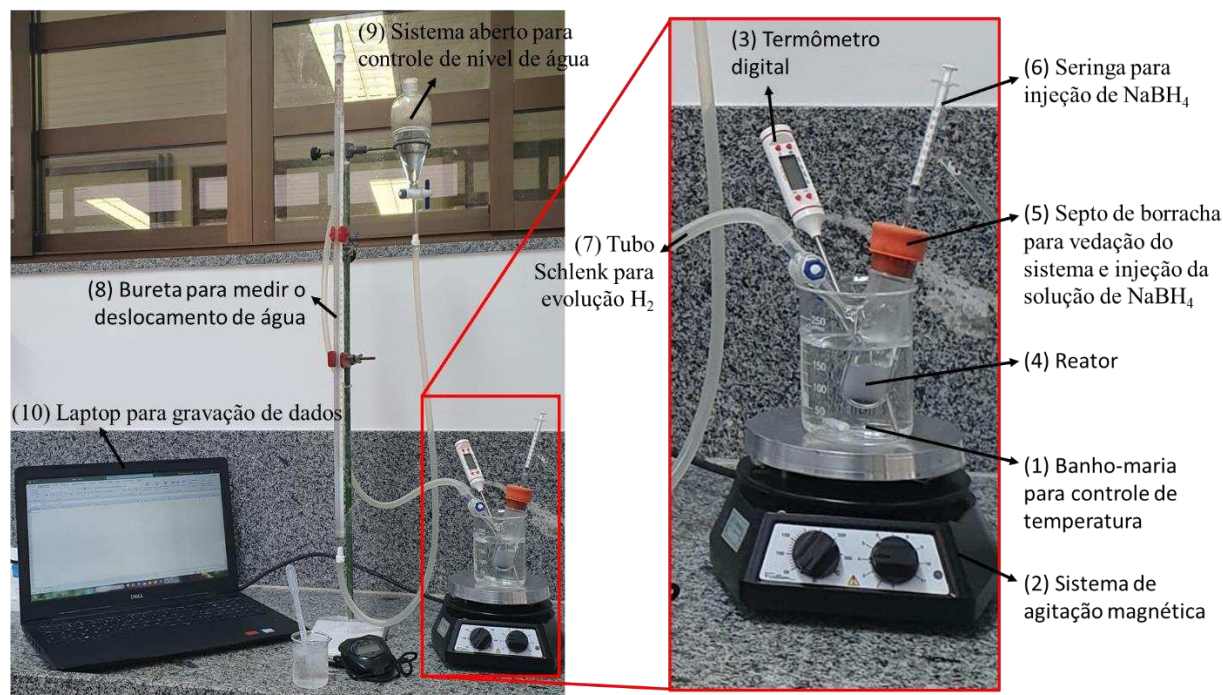
A MOF sintetizada,  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0.9}(\text{PDC})_{0.1}]_n$ , foi caracterizada por meio de várias técnicas. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas usando um instrumento da série Nova 600 (Anton Paar, Áustria). A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os espectros Raman foram obtidos usando um instrumento MicroRaman (Renishaw, Reino Unido). A análise foi realizada em cinco repetições com um laser de comprimento de onda de 633 nm, operado com potência de 3 mW, com tempo de integração de 30 segundos. A análise termogravimétrica foi realizada usando um instrumento NETZSCH STA 449, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto  $\text{min}^{-1}$ , sob uma atmosfera de gás nitrogênio. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada usando um instrumento JEOL (JSM-6010LA), equipado com um detector Everhart-Thornley para imagens eletrônicas secundárias e um detector de estado sólido para elétrons retroespalhados, permitindo variações de contraste relacionadas à topografia, composição e sombreamento. A análise foi realizada com resolução de 4 nm, operando a 20 kV, com ampliações variando de 8 a 300 vezes, tensão de aceleração de 500 V a 20 kV e canhão de elétrons pré-

centrado com filamento de tungstênio. A amostra foi dispersa em água Milli-Q® e 10 µL foram então depositados em grades revestidas com um filme de suporte de carbono Formvar. As análises foram realizadas usando um Tecnai G2-20 SuperTwin 200 kV Transmission Electron Microscope (TEM) (EUA). A distribuição do tamanho das partículas foi medida por espalhamento dinâmico de luz (DLS) com um instrumento Litesizer DLS 500 da Anton Paar (Áustria). Antes da análise, a amostra  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NP}$  foi dispersa em água ultrapura para garantir medições precisas. As estruturas cristalinas foram examinadas por difração de raios X em pó (DRX) à temperatura ambiente realizada em difratômetro Panalytical com geometria de Bragg-Brentano em modo contínuo, escaneando em uma faixa de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  com radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

#### 4.4. Evolução do $\text{H}_2$ a partir do $\text{NaBH}_4$

As condições experimentais para a evolução de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{NaBH}_4$  foram adaptadas de Junior *et al.* (2024). Para preparar o catalisador, a  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  previamente sintetizada foi dispersa em 5,00 mL de água Tipo 1, sob agitação por 10 min. As NPs-Pt foram então adicionadas ao meio de reação e mantidas sob agitação constante por mais 10 min. Em seguida, 1,00 mL de uma solução de  $\text{NaBH}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  foi introduzido para reduzir a platina no Nb-MOF. Após esse período, o catalisador resultante foi lavado com água Tipo 1 e o precipitado foi separado por centrifugação a 4000 rpm em preparação para o processo de evolução de  $\text{H}_2$ . A evolução de  $\text{H}_2$  foi conduzida no sistema de reação ilustrado na **Figura 3**. Resumidamente, em um tubo de Schlenk, o catalisador recém-preparado foi disperso em 2,00 mL de água Tipo 1. O tubo foi selado com um septo de borracha e sua saída lateral foi conectada por meio de tubulação para coletar o gás  $\text{H}_2$ . O sistema foi submetido a agitação constante com controle de temperatura. Posteriormente, 1,00 mL de uma solução de  $\text{NaBH}_4$   $0,500 \text{ mol L}^{-1}$  foi introduzido no sistema usando uma seringa, e o tempo de reação foi registrado.

**Figura 3.** Representação do sistema utilizado para a evolução de hidrogênio molecular.



Fonte: Autoria própria

#### 4.5. Otimização de parâmetros

A otimização da evolução de  $\text{H}_2$  a partir do  $\text{NaBH}_4$  foi realizada avaliando os seguintes parâmetros: (i) composição de catalisadores monometálicos; (ii) variação no teor de metais; (iii) concentração de  $\text{NaBH}_4$ ; (iv) concentração de  $\text{NaOH}$ ; (v) variação de temperatura; e (vi) reutilização de catalisadores.

##### 4.5.1. Composição dos catalisadores monometálicos

Inicialmente, experimentos de evolução de  $\text{H}_2$  foram conduzidos usando diferentes nanopartículas metálicas (Pt, Co, Ni e Pd) suportadas em  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . Nesses experimentos, 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  como suporte, 1,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ) e temperatura de 303,15 K foram mantidos constantes.

##### 4.5.2. Efeito da concentração de $\text{NaBH}_4$

O efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  na evolução de  $\text{H}_2$  foi investigado usando

concentrações de 0,50, 0,75, 1,00 e 1,50 mol L<sup>-1</sup>. A quantidade de catalisador Pt-NP foi mantida constante em 0,05 mmol. Todas as outras condições, incluindo 20 mg do material de suporte ([Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub>), 1,00 mL de solução de NaBH<sub>4</sub> e uma temperatura de 303,15 K, foram mantidas inalteradas.

#### 4.5.3. Efeito da dose de catalisador

Dentre os metais testados, o Pt apresentou o melhor desempenho quando combinado com o suporte [Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub>. Portanto, diferentes concentrações de nanopartículas de platina (Pt-NPs) (0,00005, 0,005, 0,025 e 0,05 mmol) foram avaliadas. Durante esses testes, os seguintes parâmetros foram mantidos constantes: 20 mg de [Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub> como suporte do catalisador, 1,00 mL de uma solução de NaBH<sub>4</sub> 0,500 mol L<sup>-1</sup> e uma temperatura de 303,15 K.

#### 4.5.4. Efeito da concentração de NaOH

Para avaliar o efeito da concentração de NaOH na evolução de H<sub>2</sub>, quatro soluções foram preparadas em água Tipo 1 com concentrações de 0,010, 0,050, 0,100 e 0,200 mol L<sup>-1</sup>. Em cada experimento, o catalisador ([Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub>/Pt-NP) foi disperso em 2,00 mL da respectiva solução alcalina. Todos os outros parâmetros foram mantidos consistentes entre os testes, incluindo 20 mg do material de suporte, 0,05 mmol de Pt-NP, 1,00 mL de solução de NaBH<sub>4</sub> (0,500 mol L<sup>-1</sup>) e uma temperatura constante de 303,15 K.

#### 4.5.5. Efeito da temperatura

Para esta fase de otimização da evolução do H<sub>2</sub>, foram testadas as seguintes temperaturas: 293,15, 303,15, 313,15, 323,15 e 333,15 K. Durante esses experimentos, todos os outros parâmetros foram mantidos constantes, incluindo 0,05 mmol de Pt-NPs, 20 mg de [Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub> como suporte e 1,00 mL de uma solução de NaBH<sub>4</sub> 0,500 mol L<sup>-1</sup>.

A energia de ativação ( $E_a$ , em kJ mol<sup>-1</sup>) foi calculada usando a **Equação 4**, com base nos valores de ln(k).

$$\ln(k)=\ln(A) - E_a/RT \quad \text{Equação (4)}$$

Onde,  $k$  é a constante de taxa de reação,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $R$  é a constante universal do gás e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

#### 4.6. Reuso do catalisador

A reutilização do catalisador foi avaliada nas seguintes condições: 20 mg de material suporte, 0,050 mmol de Pt-NPs, 1,00 mL de solução de NaBH<sub>4</sub> (0,500 mol L<sup>-1</sup>) e temperatura de 303,15 K. A evolução do H<sub>2</sub> foi realizada em múltiplos ciclos. Após cada ciclo, a suspensão do sistema de reação foi lavada com 15,00 mL de água Tipo 1, seguida de centrifugação a 4.000 rpm por 5 min para recuperação do catalisador sólido. O sólido recuperado foi então redisperso em 2,00 mL de água Tipo 1 e reintroduzido no sistema de reação para ciclos subsequentes. Este procedimento foi repetido por um total de oito ciclos.

#### 4.7. Efeito da água deuterada (D<sub>2</sub>O)

Este estudo teve como objetivo investigar o efeito do isótopo cinético (KIE) do catalisador sob condições pré-estabelecidas. O arranjo experimental incluiu 20 mg de material de suporte, 0,050 mmol de Pt-NPs, 1,00 mL de solução de NaBH<sub>4</sub> (0,500 mol L<sup>-1</sup>) e uma temperatura de 303,15 K. Para o teste, os Pt-NPs foram dispersos em 2,00 mL de D<sub>2</sub>O e, em seguida, introduzidos em um tubo de Schlenk. Todos os outros parâmetros foram mantidos consistentes, incluindo a massa de suporte de [Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub> (20 mg), adição de 0,050 mmol de Pt-NPs, 1,00 mL de solução de NaBH<sub>4</sub> (0,500 mol L<sup>-1</sup>) e temperatura de 303,15 K. O KIE foi determinado usando a **Equação 5** para elucidar o mecanismo da reação de evolução do H<sub>2</sub>.

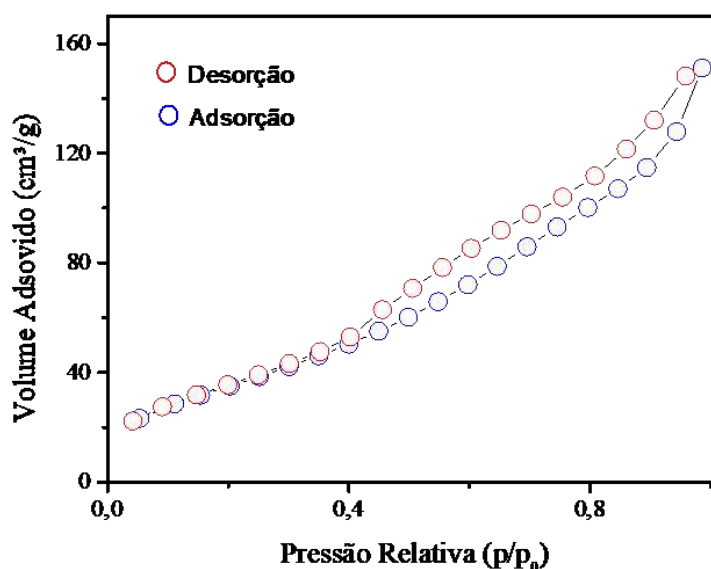
$$KIE = \frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} \quad \text{Equação (5)}$$

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização de $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$

A área superficial e a porosidade do material sintetizado,  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ , foram avaliadas pela técnica de fissiossorção de nitrogênio usando o modelo BET. A curva de adsorção-dessorção, apresentada na **Figura 4**, mostra que a adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  segue uma isoterma do tipo IV, que indica adsorção multicamada típica de estruturas mesoporosas. Além disso, a presença de histerese do tipo  $\text{H}_1$  confirma uma estrutura de poros bem definida, destacando a adequação do material para aplicações que se beneficiam de alta área superficial e porosidade, como catálise (Al-Enizi *et al.*, 2024; Lowell, 2004). Além disso, a análise BET revelou uma área de superfície específica de  $398.583 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que é significativo para melhorar o contato com a superfície.

**Figura 4.** Curvas isotérmicas de adsorção-dessorção para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ .



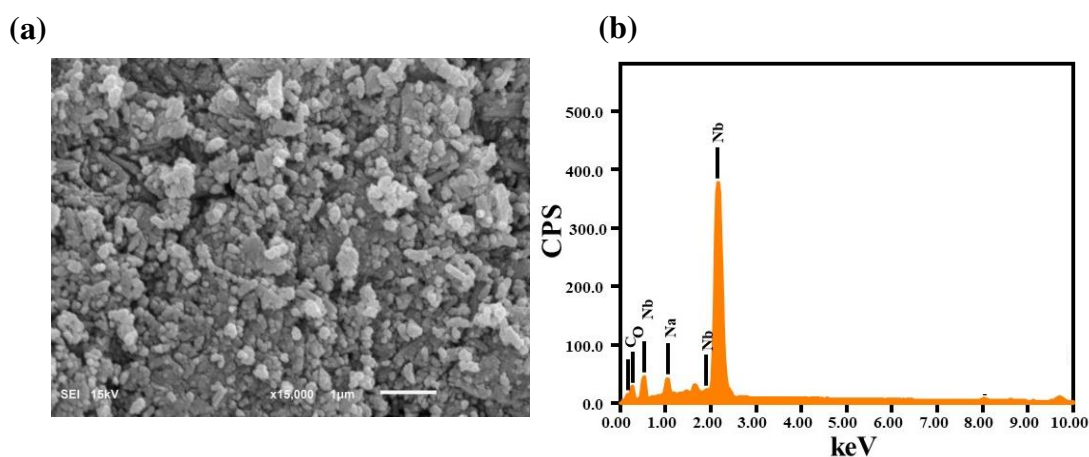
Fonte: Adaptado de Squizzatto *et al.* (2024).

Em um estudo relacionado, Hassan *et al.* (2024) relataram a síntese de materiais Ag-MOF,  $\text{V}_2\text{CTx}$  e Ag-MOF@ $\text{V}_2\text{CTx}$  como supercapacitores para a evolução do  $\text{H}_2$ . Suas descobertas indicaram que materiais com alto volume de poros e grande área de superfície específica exibiram desempenho superior na evolução do  $\text{H}_2$  (Hassan *et al.*, 2024). Da mesma forma, a área de superfície significativa e a

mesoporosidade da  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  provavelmente aumentam sua eficácia em processos catalíticos. Uma área de superfície maior permite uma maior exposição dos sítios catalíticos ao  $\text{NaBH}_4$ , bem como uma melhor adsorção de moléculas de  $\text{H}_2$ , aumentando assim a eficiência da evolução do  $\text{H}_2$ . Esses atributos tornam  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  um candidato promissor para aplicações que exigem interações de superfície eficientes.

A morfologia da  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  foi analisada usando MEV, revelando uma combinação de estruturas irregulares em forma de bastonete e esféricas de tamanhos variados (**Figura 5A**). Essas observações se alinham com os achados de Zang *et al.* (2024), que relataram morfologias semelhantes em Co-MOFs, caracterizadas por formas esféricas irregulares. Da mesma forma, Sun *et al.* (2022) identificaram estruturas irregulares em forma de bastonete, semelhantes às observadas na micrografia mostrada na **Figura 5A**. Além disso, a análise EDS confirmou a presença de Nb dentro da  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  (**Figura 5B**), apoiando a síntese bem-sucedida do material.

**Figura 5.** (A) Imagem MEV para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . (B) Análise EDS de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  confirmando a composição elementar, incluindo a presença de Nb.

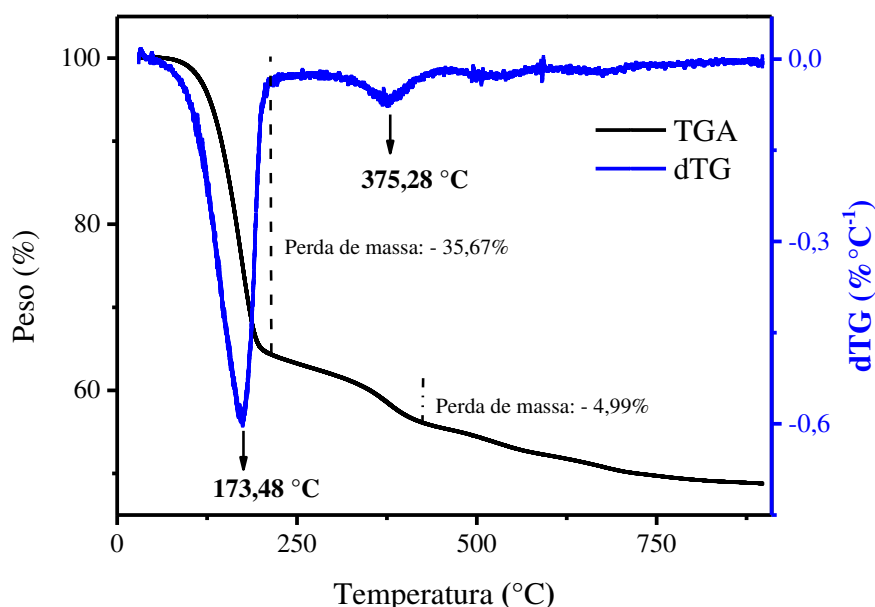


Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

A análise TGA revelou dois eventos térmicos principais (**Figura 6**). O primeiro evento ocorre a  $173,48\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando em uma perda de massa substancial de 35,67%. Essa perda corresponde à degradação inicial dos ligantes BDC e PDC (Griemsmann *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2023). O segundo evento térmico é observado a  $375,28\text{ }^\circ\text{C}$ , com perda de massa de 4,99%, indicando a decomposição completa do

ligante PDC, que é totalmente degradado a 375,28 °C. Essas descobertas fornecem informações valiosas sobre a estabilidade térmica e o comportamento de decomposição do material  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ , que são essenciais para suas aplicações potenciais sob condições térmicas variáveis. Compreender a temperatura de decomposição do material permite determinar a temperatura máxima de operação para garantir sua integridade (Jiang *et al.*, 2020; Qi *et al.*, 2024; Tella *et al.*, 2021).

**Figura 6.** Termograma ilustrando a decomposição térmica de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ .

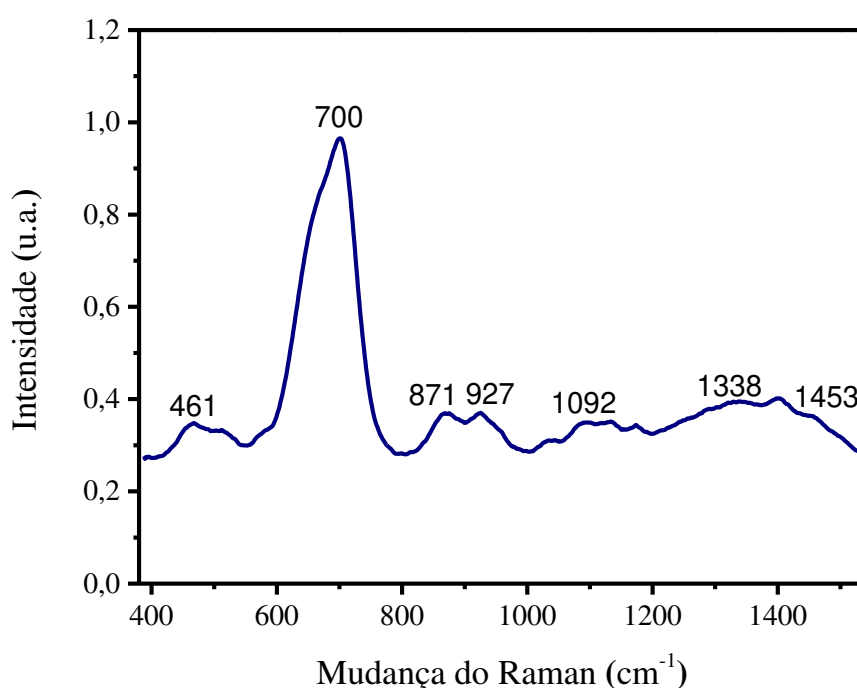


**Fonte:** Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

O espectro Raman de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  exibiu dois picos proeminentes em 462 e 700  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 7**). Essas bandas são atribuídas à presença de Nb e são consistentes com os achados de outros estudos. Por exemplo, Wang *et al.* (2023) identificaram uma vibração a 670  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao modo de alongamento simétrico do poliedro Nb, enquanto as bandas Raman entre 200 e 300  $\text{cm}^{-1}$  são tipicamente associadas aos modos vibracionais das ligações Nb-O-Nb em T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além disso, Su *et al.* (2018) relataram bandas relacionadas ao NbO em 689, 1350 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto Choudhury *et al.* (2022) observaram modos vibracionais de NbO em 576 e 168  $\text{cm}^{-1}$  em Nb (BTC) MOF. As bandas observadas nas faixas de 800–1000  $\text{cm}^{-1}$  e 1380–1400  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença do ligante PDC. Choudhury *et al.*

(2022) também identificaram uma banda de  $824\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao anel de benzeno. Picos entre  $1000$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao ligante BDC dentro da amostra. Apoiando isso, Abuzalat *et al.* (2022) detectaram um pico a  $1420\text{ cm}^{-1}$  no espectro do composto (Fe/Co)-BDC, indicativo do grupo carboxilato. Além disso, Li *et al.* (2022) observaram picos em  $1140$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  associados à ligação C-H do anel benzeno no ligante BDC. Essas características espectrais confirmam coletivamente a incorporação bem-sucedida de ligantes BDC e PDC, juntamente com Nb, na estrutura do material.

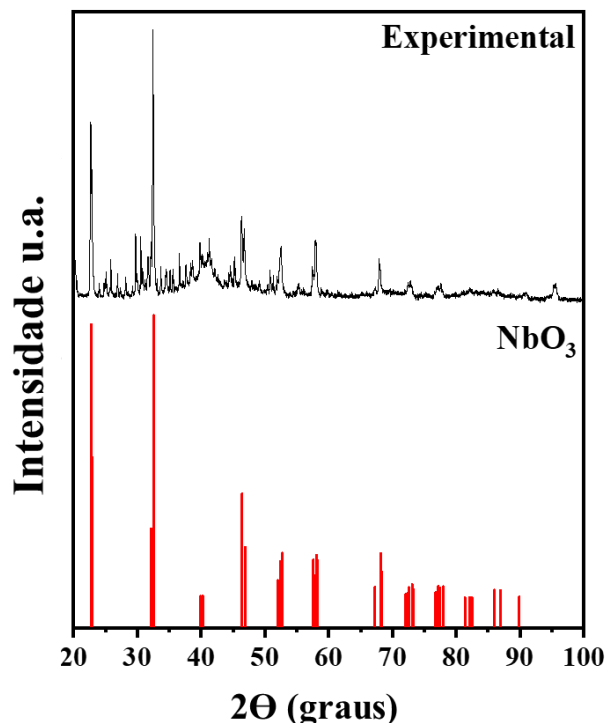
**Figura 7.** Espectro Raman de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  confirmando a síntese bem-sucedida do material.



**Fonte:** Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

O padrão experimental de DRX de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  exibiu boa concordância com a estrutura padrão de  $\text{NbO}_3$  (**Figura 8**), confirmando que o material alcançou estabilidade de fase e integridade estrutural. Os picos primários de DRX para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  foram observados em  $20,4^\circ$  e  $30,3^\circ$ , correspondendo às posições indexadas de  $20^\circ$  e  $30,3^\circ$  (Gusev, 2023).

**Figura 8.** Padrão experimental de difração de raios X de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0.9}(\text{PDC})_{0.1}]_n$ . As barras horizontais significam o padrão para  $\text{NbO}_3$  encontrado no banco de dados do difratômetro de raios X (ICSD 028564).

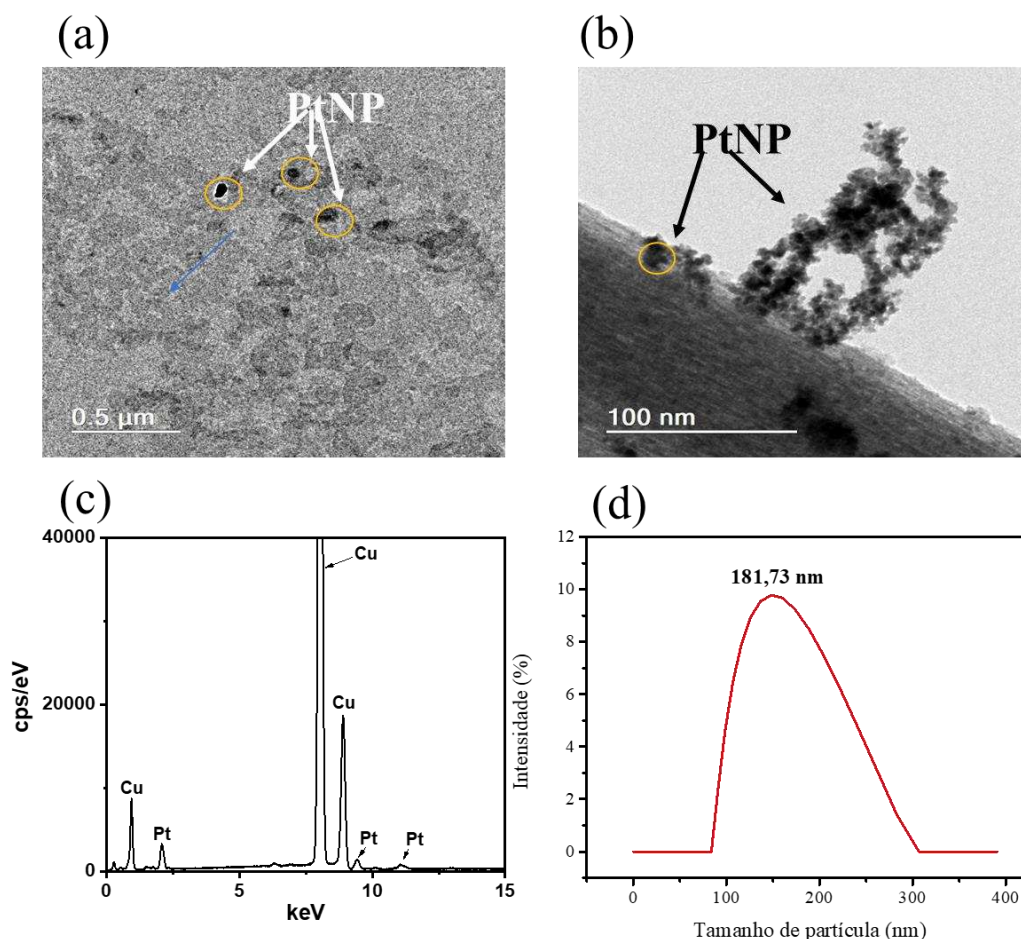


Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

## 5.2. Caracterização de $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0.9}(\text{PDC})_{0.1}]_n/\text{Pt-NP}$

A micrografia do catalisador,  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0.9}(\text{PDC})_{0.1}]_n/\text{Pt-NP}$ , (**Figura 9A e 9B**) revelam que o Pt, destacado em círculo amarelo (**Figura 9A**), exibe uma morfologia esférica. Além disso, as micrografias indicam que as nanopartículas de Pt estão bem dispersas e incorporadas na superfície de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0.9}(\text{PDC})_{0.1}]_n$ . Essa distribuição uniforme e controle de tamanho são cruciais para aplicações catalíticas, pois influenciam a área de superfície ativa e, conseqüentemente, a eficiência catalítica (Chen *et al.*, 2024; Daniel *et al.*, 2024; Xu *et al.*, 2024). Além disso, a análise de EDS apresentada na **Figura 9C** confirmou a presença de Pt-NP no material sintetizado. O cobre detectado na análise é atribuído à grade usada para a análise MET (Larichev, 2021). A análise de DLS (**Figura 9D**) revelou um tamanho médio de partícula de 181,73 nm, o que é crítico para avaliar a eficiência do material em aplicações catalíticas, pois o tamanho da nanopartícula afeta diretamente a área de superfície ativa e, portanto, o desempenho catalítico (Larichev, 2022; Sun *et al.*, 2025).

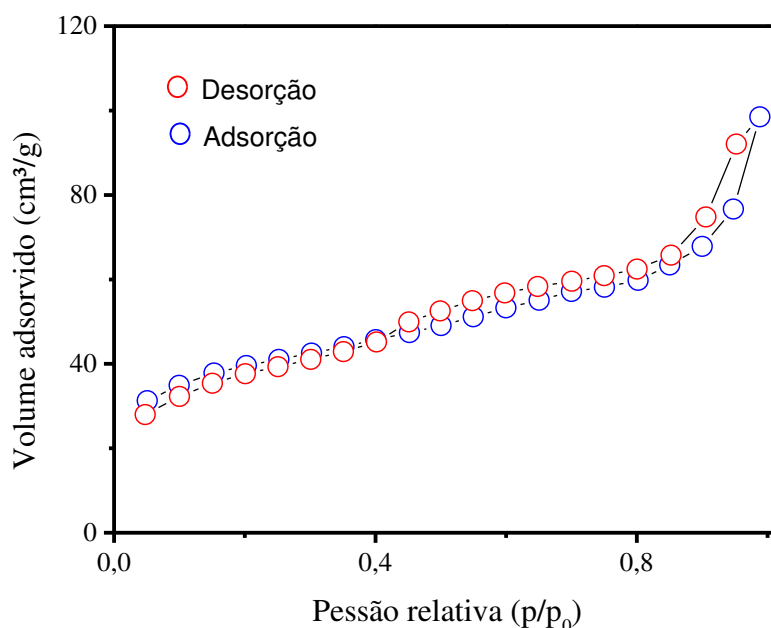
**Figura 9.** Micrografia confirmando a incorporação de Pt-NP em  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  em diferentes ampliações: (A) 0,5  $\mu\text{m}$  e (B) 100 nm. (C) Análise EDS indicando a presença de Nb e Pt no material. (D) Resultados DLS para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NP}$  mostrando a distribuição granulométrica.



Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

A análise de adsorção/dessorção de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NP}$  (**Figura 10**) revelou uma área superficial específica de 344,277  $\text{m}^2/\text{g}$ , evidenciando a diminuição da área superficial do catalisador em comparação com  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  (Figura 8). Essa redução pode ser atribuída à sinergia entre o Nb-MOF e a Pt-NP. A presença de Pt-NP, juntamente com potenciais subprodutos da reação, pode bloquear ou obstruir parcialmente os poros da estrutura, limitando a acessibilidade à superfície e levando a uma diminuição da área superficial total disponível. A observação de altas pressões relativas ( $p/p_0 > 0,8$ ) sugere que a isoterma é característica de materiais mesoporosos. (Daniel *et al.*, 2024).

**Figura 10.** Curvas isotérmicas de adsorção-dessorção para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NP}$ .

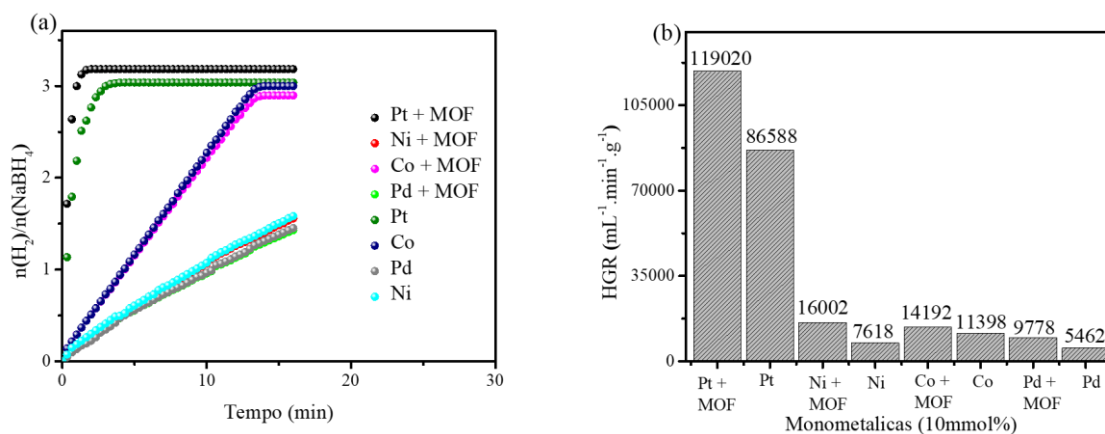


**Fonte:** Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

### 5.3. Aplicação de $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ na evolução de $\text{H}_2$ a partir de $\text{NaBH}_4$

A MOF,  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ , foi empregado como suporte para catalisadores usados na evolução de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{NaBH}_4$ . Inicialmente, foi realizado um estudo para avaliar o desempenho catalítico de quatro catalisadores monometálicos, incluindo Pt, Ni, Co e Pd. Para comparação, também foi realizado um teste de controle com cada metal isoladamente, sem o suporte  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ , para avaliar a influência do suporte na atividade catalítica. Como mostrado na **Figura 11A**, os Pt-NPs suportados por MOF exibiram a maior eficiência de evolução de  $\text{H}_2$ , demonstrando cinética aprimorada com um HGR de  $119,020 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Em comparação, os Pt-NPs monometálicos sem o suporte alcançaram um HGR menor de  $86,588 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (**Figura 11B**). O desempenho superior pode ser atribuído à maior área de contato entre o catalisador e o  $\text{NaBH}_4$  quando suportado em  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ , o que melhora a dispersão de Pt-NPs e evita sua aglomeração. Essa dispersão aprimorada facilita a hidrólise mais eficiente de  $\text{NaBH}_4$ , levando a um maior HGR (Luo *et al.*, 2023).

**Figura 11.** Evolução do hidrogênio a partir de  $\text{NaBH}_4$  usando nanopartículas monometálicas de 10 mmol%, ambas sem suporte e suportadas em  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ . (A) Cinética da evolução de  $\text{H}_2$  e (B) Resultados da Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR). Condições experimentais: 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  e 1,00 mL de solução de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ) a 303,15 K.



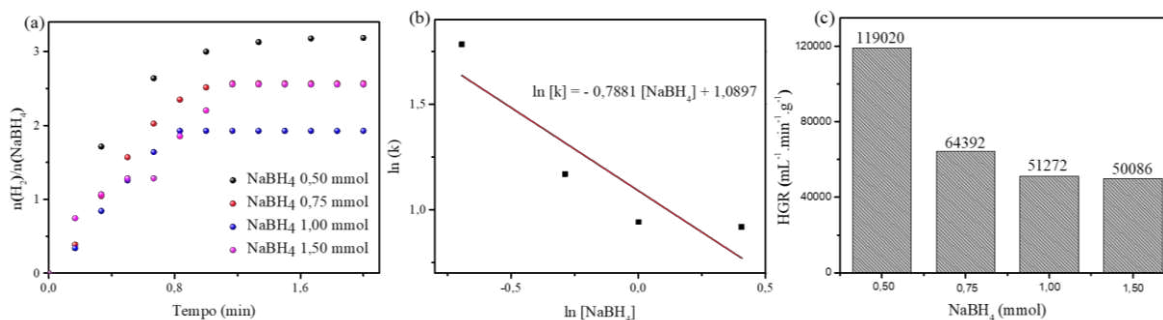
Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

Wu *et al.* (2018) relataram Pt suportado em  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Co}_7\text{Ni}_2\text{O}$ , formando o catalisador híbrido Pt /  $\text{CeO}_2\text{-Co}_7\text{Ni}_2\text{O}_x$ , que mostrou um HGR de  $7834,8 \text{ mL min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$ . Bozkurt *et al.* (2019) também relataram Pt-NPs acoplados ao suporte de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , utilizando o método de poliol com irradiação de micro-ondas para evolução de hidrogênio verde a partir da hidrólise de  $\text{NaBH}_4$ . Os autores avaliaram que quanto maior a dose de Pt- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (100 mg), maior o HGR obtido ( $3763 \text{ mL min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$ ) (Bozkurt *et al.*, 2019).

### 5.3.1. Avaliação do efeito da concentração de $\text{NaBH}_4$

O efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  na evolução de  $\text{H}_2$  na presença do catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$  também foi investigado. Conforme ilustrado na **Figura 12A**, a relação  $\text{H}_2/\text{NaBH}_4$  diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{NaBH}_4$ . Com base nesses achados, experimentos subsequentes foram realizados utilizando 0,5 mmol de  $\text{NaBH}_4$ , pois essa dosagem demonstrou a maior HGR, conforme mostrado na **Figura 12C**.

**Figura 12.** Efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  na evolução do hidrogênio utilizando o catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ : (A) Comportamento cinético, (B) modelo linear aplicado aos resultados e (C) é o HGR. Condições experimentais: 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  e 10 mmol% de Pt-NPs puros a 303,15 K, com 1,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  sob diferentes concentrações (0,50, 0,75, 1,00 e 1,50 mol  $\text{L}^{-1}$ ).



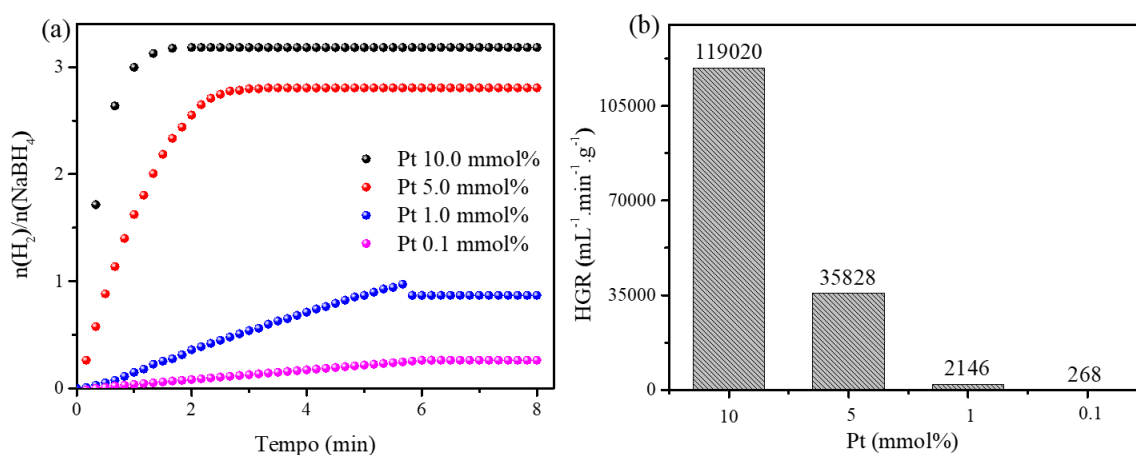
Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

Para determinar a ordem de reação em relação à concentração de  $\text{NaBH}_4$ , foi gerado um gráfico de concentração de  $\ln[k]$  versus  $\ln[\text{NaBH}_4]$ , conforme mostrado na **Figura 12B**. A inclinação do ajuste linear ( $-0,79$ ) sugere uma reação de ordem zero, indicando que a concentração de  $\text{NaBH}_4$  não limita a taxa da reação de evolução de  $\text{H}_2$ . Esses achados são consistentes com os resultados de Ababaii *et al.* (2024), que também relataram que as variações na concentração de  $\text{NaBH}_4$  tiveram impacto mínimo no processo de evolução do hidrogênio.

### 5.3.2. Avaliação da dosagem do catalisador

O efeito da dosagem do catalisador (Pt-NPs) na hidrólise de  $\text{NaBH}_4$  foi avaliado de 0,10 a 10,0 mmol% (**Figura 13**). O maior HGR observado foi de 119.020  $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$  na dosagem de 10 mmol%. Os dados revelaram que o HGR aumentou com doses mais altas do catalisador, sugerindo que a geração de  $\text{H}_2$  depende da dosagem do catalisador. Ababaii *et al.* (2024) obtiveram resultados semelhantes no estudo da dosagem do catalisador Ni-B-Cr para a evolução de  $\text{H}_2$ . Eles determinaram que dosagens mais altas de catalisador levaram a valores mais altos de HGR e melhor cinética de reação (Ababaii *et al.*, 2024).

**Figura 13.** Efeito da dosagem do catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$  na evolução do hidrogênio: (A) Comportamento cinético e (B) Resultados da Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR). Condições experimentais: 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  e 1,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ) a 303,15 K, variando as dosagens de NPs monometálicas de Pt puro (10,0, 5,0, 1,0 e 0,1 mmol%).

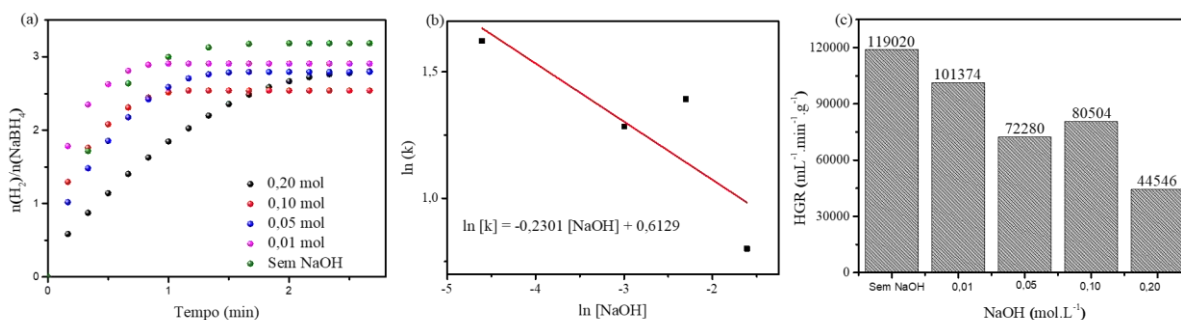


Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

### 5.3.3. Efeito da concentração de NaOH

Os resultados da evolução do  $\text{H}_2$  em diferentes concentrações de NaOH são apresentados na **Figura 14A**, com concentrações variando de 0,01 a 0,2  $\text{mol L}^{-1}$ . Conforme ilustrado na **Figura 14B**, a maior taxa de geração de hidrogênio (HGR) de  $119.020 \text{ mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$  foi alcançada na ausência de NaOH. Essa avaliação é normalmente realizada para determinar se a adição de NaOH é necessária para estabilizar o  $\text{NaBH}_4$ . Nesse caso, o declínio observado no rendimento da reação com o aumento da concentração de NaOH sugere que os ânions borato se acumularam dentro dos poros do catalisador, levando a bloqueios que impedem a transferência de massa e dificultam a hidrólise de  $\text{NaBH}_4$ . No estudo de Al-shaikh *et al.* (2022), eles relataram uma diminuição na eficiência da geração de  $\text{H}_2$  com o aumento da concentração de NaOH ao usar um catalisador Pd NPs@ [KIT-6] -PEG-imid para a evolução de  $\text{H}_2$  de  $\text{NaBH}_4$ , com concentrações de NaOH variando de 0,05 a 0,2  $\text{mmol L}^{-1}$  a 298 K (Al-shaikh *et al.*, 2022). Além disso, conforme apresentado por Churikov *et al.* (2012) em seu estudo de evolução de  $\text{H}_2$ , a adição de NaOH pode aumentar a viscosidade do meio de reação, reduzindo assim o rendimento da produção de  $\text{H}_2$ .

**Figura 14.** Efeito da concentração de NaOH na evolução do hidrogênio usando o catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ . (A) Comportamento cinético, (B) Resultados da taxa de geração de hidrogênio (HGR) e (C) é o HGR. Condições experimentais: 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  com 10 mmol% de Pt-NPs puros e 1,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ) a 303,15 K, sob ausência ou presença de NaOH em diferentes concentrações (0,2, 0,1, 0,05, 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ ).

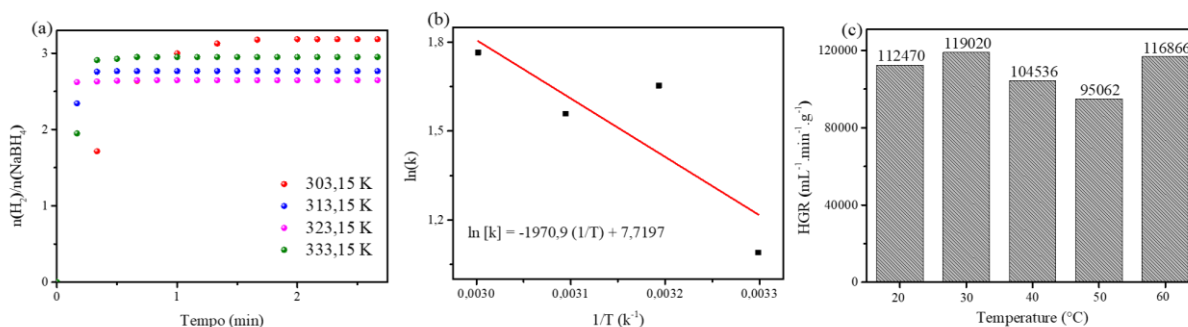


Fonte: Adaptado de Squizzatto *et al.* (2024).

### 5.3.4. Avaliação do efeito da temperatura

A temperatura é um fator crítico em muitas reações catalíticas, pois as temperaturas ideais podem aumentar significativamente as taxas de reação, aumentando a frequência de colisões moleculares. **A Figura 15A** demonstra que a temperatura tem um efeito relativamente menor na evolução de  $\text{H}_2$  durante a hidrólise de  $\text{NaBH}_4$  catalisada por  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ . Esta observação é ainda apoiada pelos valores de HGR apresentados na **Figura 15C**.

**Figura 15.** Efeito da temperatura na evolução do hidrogênio usando o catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ . (A) Comportamento cinético, o modelo linear (B) aplicado aos resultados da Tabela 2 e (C) é o HGR. Condições experimentais: 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  com 10 mmol% de Pt-NPs puros e 1,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: Adaptado de Squizzatto *et al.* (2024).

As constantes cinéticas, ilustradas na **Tabela 2** foram determinadas para cada temperatura avaliada (**Figura 15A**), com as quais foi construído o gráfico de Arrhenius (**Figura 15B**) acompanhado de um modelo de equação de linha ajustada.

**Tabela 2.** Constantes cinéticas da reação de evolução de H<sub>2</sub> a partir de NaBH<sub>4</sub> utilizando catalisador [Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub>/Pt-NPs em diferentes temperaturas.

Temperatura (Kelvin)	Constantes cinéticas (s <sup>-1</sup> )
303.15	2.9755
313.15	5.2268
323.15	4.7531
333.15	5.8433

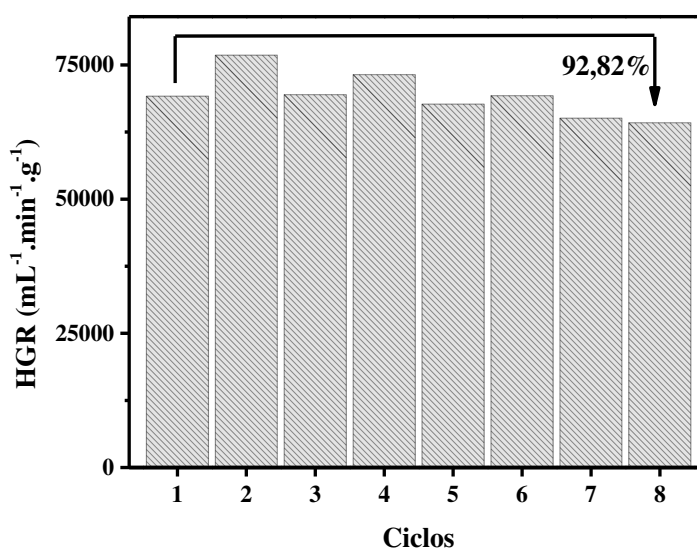
Uma regressão linear nos dados experimentais resultou em uma energia de ativação de 16,38 kJ mol<sup>-1</sup>. A ativação de baixa energia sugere que o catalisador [Nb(BDC)<sub>0,9</sub>(PDC)<sub>0,1</sub>]<sub>n</sub>/Pt-NPs tem uma barreira de energia reduzida, levando a uma cinética de reação mais rápida durante o processo de reação. Churikov *et al.* (2012) examinaram a dependência da taxa de hidrólise de NaBH<sub>4</sub> na temperatura e concentração, com foco na constante (k). Suas descobertas indicaram que o aumento da temperatura acelera a hidrólise do NaBH<sub>4</sub>, e essa relação se alinha com a equação de Arrhenius (Churikov *et al.*, 2012).

#### 5.4. Reuso do catalisador

A reutilização do catalisador foi testada por oito ciclos consecutivos. Conforme mostrado na **Figura 16**, houve uma redução de 7,18 % no HGR do primeiro para o oitavo ciclo, indicando que o catalisador manteve bom desempenho em múltiplos usos. Embora pequenas flutuações tenham sido observadas durante as reações, essas variações podem ser atribuídas à desativação gradual dos sítios catalíticos ativos, provavelmente devido ao envenenamento por NaBO<sub>2</sub> (Sun *et al.*, 2024). Demirci *et al.* (2014) relataram uma tendência semelhante em seus testes de reutilização do catalisador PEI-Ni, onde apenas uma ligeira diminuição na atividade catalítica foi observada em ciclos consecutivos. Esses achados destacam a

durabilidade e eficácia do catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ , embora uma investigação mais aprofundada sobre as causas das flutuações de eficiência possa ajudar a otimizar seu desempenho a longo prazo.

**Figura 16.** Eficiência do catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$  ao longo de oito ciclos. Condições experimentais: 20 mg de  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  com 10 mmol% de Pt-NPs puros e 1,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ) a 303,15 K.

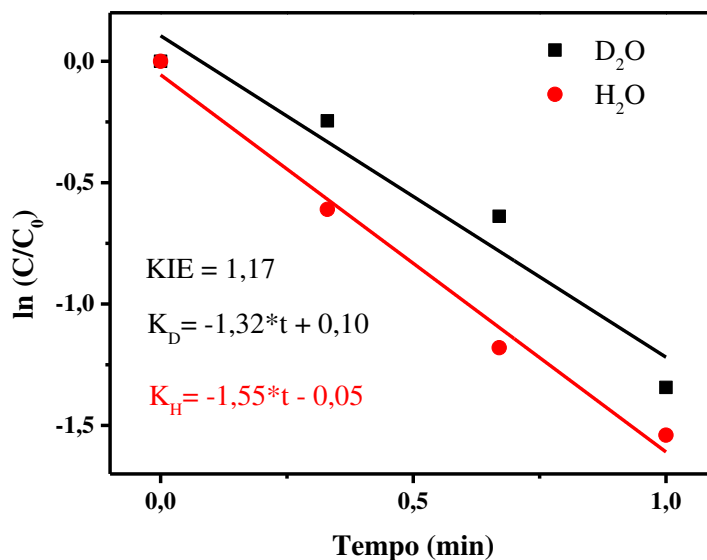


Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

### 5.5. Efeito da água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ )

O efeito de isótopo cinético (KIE) é necessário para analisar o mecanismo de uma reação química (Sermiagin *et al.*, 2022). É classificado como primeira ordem se  $2 < \text{KIE} < 7$  ou segunda ordem se  $0,7 < \text{KIE} < 1,5$  (Paterson *et al.*, 2022). No processo de evolução do  $\text{H}_2$  descrito pela **Equação 3**, o efeito de isótopo cinético de primeira ordem (KIE) envolve a produção facilitada pela água do gás  $\text{H}_2$ . Por outro lado, o KIE de segunda ordem, conforme analisado na **Equação 3**, indica que o  $\text{NaBH}_4$  desempenha um papel fundamental na condução da produção de gás  $\text{H}_2$ . O KIE foi avaliado para  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ , e de acordo com os resultados apresentados na **Figura 17**, obteve-se um KIE de 1,17. Isso indica que a etapa que envolve a água não é a etapa determinante da taxa, mas sim a dissociação de BH de  $\text{BH}_4^-$ , tornando-se uma reação de segunda ordem.

**Figura 17.** Resultados da evolução do hidrogênio no Efeito Isótopo Cinético (KIE) do catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$ .



Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2024).

## 5.6. Desempenho do catalisador

O catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$  demonstrou desempenho competitivo em comparação com outros catalisadores baseados em MOF em termos de eficiência de evolução de  $\text{H}_2$ . **A Tabela 3** apresenta uma comparação entre o catalisador deste trabalho e vários materiais relatados na literatura, destacando sua eficácia. Utilizando os NPs  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt}$ , obteve-se um HGR de  $119,020 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , mantendo alta atividade com degradação mínima ao longo de múltiplos ciclos. A maior estabilidade e atividade sustentada do catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$  podem ser atribuídas às suas características estruturais únicas, incluindo sua porosidade bem distribuída e alta área superficial, que provavelmente aumentam sua resistência ao envenenamento e desativação, tornando-o um candidato promissor para a produção sustentável de  $\text{H}_2$ .

Em resumo, o desempenho do catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$  destaca o potencial dos MOFs baseados em Nb como candidatos promissores para o desenvolvimento de sistemas catalíticos avançados em aplicações de energia limpa.

**Tabela 3.** Comparação de diferentes catalisadores à base de MOF aplicados na evolução de H<sub>2</sub> a partir da hidrólise de NaBH<sub>4</sub>.

Catalisador	EA (kJ mol <sup>-1</sup> )	HGR (mL min <sup>-1</sup> g cat <sup>-1</sup> )	Reuso	Referência
Cobalto-fosfo-boreto derivado de MOF para geração rápida de hidrogênio via hidrólise de NaBH <sub>4</sub> .	20,7	1.800	~98% de eficiência no 5 <sup>o</sup> ciclo	Abraham <i>et al.</i> (2024)
Estrutura Cério-Orgânica (CeOF) para geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH <sub>4</sub> .	58,8	1.800	~100% de eficiência no 4 <sup>o</sup> ciclo	Hashem <i>et al.</i> (2024)
Efeito modulador da ureia/melamina na relação Co <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup> de microplacas de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> para geração rápida de hidrogênio via hidrólise de NaBH <sub>4</sub> .	46,9	2.042	~100% de eficiência no 5 <sup>o</sup> ciclo	Mengesha <i>et al.</i> (2024)
Catalisadores magnéticos recicláveis com dupla proteção de estrutura oca de Co/N/C e filme de carbono de superfície para produção de hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH <sub>4</sub> .	26,9	9.816	81,3% de eficiência no 25 <sup>o</sup> ciclo	Bu <i>et al.</i> (2023)
Evolução do hidrogênio a partir de NaBH <sub>4</sub> usando novas nanopartículas de Ni/Pt decoradas em um compósito à base de nióbio.	23,1	1.782	~100% de eficiência no 16 <sup>o</sup> ciclo	Sperandio <i>et al.</i> (2024)
Composto de coordenação de nióbio com aplicação catalítica para evolução do hidrogênio verde é desenvolvido.	16,4	119	92,82% de eficiência no 8 <sup>o</sup> ciclo	Este trabalho

## 6. Considerações Finais

Este estudo demonstrou a eficácia de uma MOF baseada em Nb,  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n$ , como suporte para nanopartículas de Pt (Pt-NPs) para servir como catalisador para a evolução de  $\text{H}_2$  a partir da hidrólise de  $\text{NaBH}_4$ . O catalisador  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$  foi totalmente caracterizado usando espectroscopia BET, SEM, TGA e Raman, confirmando o sucesso da síntese e a estrutura do material. Durante os testes de evolução de  $\text{H}_2$ , o catalisador atingiu um HGR de  $119 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$  e uma energia de ativação de  $16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , destacando sua eficiência catalítica. Além disso, o catalisador manteve um desempenho estável ao longo de oito ciclos de reutilização, demonstrando sua durabilidade. Esses achados sugerem que o  $[\text{Nb}(\text{BDC})_{0,9}(\text{PDC})_{0,1}]_n/\text{Pt-NPs}$  é um candidato promissor para a produção de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{NaBH}_4$ , oferecendo excelente atividade catalítica, estabilidade térmica, eficiência energética e cinética de reação favorável.

## 7. Referências

- ABABAIL, M. A.; GILANI, N.; PASIKHANI, J. V. Hydrogen evolution from NaBH<sub>4</sub> solution using Cr-doped Ni–B metallic catalyst deposited on rice husk via electroless plating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 51, p. 648–662, 2024.
- ABD-EL-AZIZ, A.; LI, J.; FOUDA, M.; SHARABY, C.; ZHANG, X.; MA, N.; AGATHOS, S.; ABD-EL-AZIZ, A.. Advances in nanoarchitectonics of metal-organic frameworks and metal-/metalloid-containing nanomaterials for antibacterial and antifungal applications. **Applied Materials Today**, v. 40, p. 102335, 2024.
- ABRAHAM, A.; SILVIYA, R.; PATEL, R.; PATEL, N.; FERNANDES, R. MOF derived cobalt-phospho-boride for rapid hydrogen generation via NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 77, p. 1245–1253, 2024.
- ABUZALAT, O.; TANTAWY, H.; MOKHTAR, M.; BARAKA, A. Nano-porous bimetallic organic frameworks (Fe/Co)-BDC, a breathing MOF for rapid and capacitive removal of Cr-oxyanions from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, p. 102537, 2022.
- AL-ENIZI, A. M.; NAFADY, A.; ALANAZI, N. B.; MOYDEEN ABDULHAMEED, M.; SHAIKH, S. F. Waste polyethylene terephthalate plastic derived Zn-MOF for high performance supercapacitor application. **Journal of King Saud University - Science**, v. 36, n. 5, p. 103179, 2024.
- AL-KUTUBI, H.; GASCON, J.; SUDHÖLTER, E. J. R.; RASSAEI, L. Electrosynthesis of Metal–Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 4, p. 462–474, 2015.
- AL-SHAIKH, H.; LASRI, J.; KNIGHT, J. G.; AL-GOUL, S. T. Palladium mesoporous nanoparticles Pd-NPs@[KIT-6] and Pd-NPs@[KIT-6]-PEG-imid as efficient heterogeneous catalysts for H<sub>2</sub> production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **Fuel**, v. 325, p. 124962, 2022.
- AMER, M. S.; GHANEM, M. A.; AL-MAYOUF, A. M.; ARUNACHALAM, P.; KHDARY, N. H. Low-loading of oxidized platinum nanoparticles into mesoporous titanium dioxide for effective and durable hydrogen evolution in acidic media. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2257–2270, 2020.
- ANZOLA-ROJAS, M. P.; SÁNCHEZ, F. E.; FUESS, L. T.; POZZI, E.; NOLASCO, M. A.; WEVER, H. E.; PANT, D.; ZAIAT, M. Hydrogen production from fermented sugarcane vinasse and its utilization by biosynthesis processes in a single-chambered microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 100, p. 49–57, 2025.
- ATHIA, N.; PANDEY, M.; SEN, M.; SAXENA, S. Factors affecting the production cost of green hydrogen and its challenge for sustainable development. **Environment, Development and Sustainability**, 2024.

BAG, P. P.; SINGH, G. P.; SINGHA, S.; ROYMAHAPATRA, G. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Their Applications to Biology, Catalysis and Electrochemical Charge Storage: A Mini Review. **Engineered Science**, 2020.

BASU, P.; KAUSHAL, P. Hydrogen production and fuel cells. **Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction**. Elsevier, p.397–430, 2024.

BATTEN, S.; CHAMPNESS, N.; CHEN, X.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M.; REEDIJK, J. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.

BATTEN, S.; CHAMPNESS, N.; CHEN, X.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M.; REEDIJK, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BEKNALKAR, S.; TELI, A.; BHAT, T.; AMATE, R.; MORANKAR, P.; BAIK, S.; WU, Y.; LEE, J.; KIM, H.; SHIN, J. A brief review on niobium oxide for supercapacitors: Unveiling fundamentals, recent breakthroughs, and promising future horizons. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1010, p. 177473, 2025.

BOZKURT, G.; ÖZER, A.; YURTCAN, A. B. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Energy**, v. 180, p. 702–713, 2019.

BRACK, P.; DANN, S. E.; WIJAYANTHA, K. G. U. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) solutions. **Energy Science & Engineering**, v. 3, n. 3, p. 174–188, 2015.

BRAGA, J. M.; BIONDI, J. C. Geology, geochemistry, and mineralogy of saprolite and regolith ores with Nb, P, Ba, REEs (+ Fe) in mineral deposits from the Araxá alkali-carbonatitic complex, Minas Gerais state, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 125, p. 104311, 2023.

BRULAND, K.; SMITH, K. Assessing the role of steam power in the first industrial revolution: The early work of Nick von Tunzelmann. **Research Policy**, v. 42, n. 10, p. 1716–1723, 2013.

BU, Y.; LIU, J.; CAI, D.; Magnetic recyclable catalysts with dual protection of hollow Co/N/C framework and surface carbon film for hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 938, p. 168495, 2023.

BUTOVA, V. V.; SOLDATOV, M. A.; GUDA, A. A.; LOMACHENKO, K. A.; LAMBERTI, C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. **Russian Chemical Reviews**, v. 85, n. 3, p. 280–307, 2016.

CARLOS BIONDI, J.; MARQUES BRAGA, J. Geology and mineralization of Nb, P, Fe and light rare earth elements of the Araxá alkaline-carbonatite complex, Minas Gerais state, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 131, p. 104623, 2023.

CHANG, S. H.; RAJULI, M. F. An overview of pure hydrogen production via electrolysis and hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 84, p. 521–538, 2024.

CHEN, B.; YANG, Z.; JIA, Q.; Emerging applications of metal-organic frameworks and derivatives in solar cells: Recent advances and challenges. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 152, p. 100714, 2023.

CHEN, P.; ZHONG, H.; OUYANG, L.; LI, H. Direct mechanochemical synthesis of MoO<sub>2</sub>/MoC heterostructures catalysts with enhanced performance for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 51, p. 913–920, 2024.

CHEN, Q.; LIU, F.; LIU, W.; Water-regulated 2D Ni-MOF-derived heat-sheared Nano-Ni@TC for efficient hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 64, p. 389–397, 2024.

CHEN, Y.; WEI, J.; CHU, Y.; Sonochemical synthesis of  $\gamma$ -CD-MOFs microcapsule for myricetin delivery: Study of adsorption mechanism, molecular simulation, solubility, antioxidation, biocompatibility, and in vitro digestion. **Food Hydrocolloids**, v. 147, p. 109318, 2024.

CHOUDHURY, A.; DEY, B.; AHMAD, M.; SARKHEL, G.; LEE, G. Fabrication of Niobium Metal Organic Frameworks Anchored Carbon Nanofiber Hybrid Mat for Simultaneous Detection of Xanthine, Hypoxanthine and Uric Acid. **SSRN Electronic Journal**, 2022.

CHURIKOV, A. V.; GAMAYUNOVA, I. M.; ZAPSIS, K. V.; CHURIKOV, M. A.; IVANISHCHEV, A. V. Influence of temperature and alkalinity on the hydrolysis rate of borohydride ions in aqueous solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 335–344, 2012.

COELHO, L. O.; SPERANDIO, G. H.; CHAGAS DA SILVA, R.; LOPES MOREIRA, R. P.; DE JESUS, J. R. Niobium Metal–Organic Framework Is an Efficient Catalytic Support for the Green Hydrogen Evolution Process from Metal Hydride. **Processes**, v. 12, n. 11, p. 2342, 2024.

DANIEL, N. K.; VARGHESE, A.; SUNAJA DEVI, K. R.; CHUNDATTU, S. J.; SREEKANTH, A. Evaluating the effect of different ligands on the supercapacitance and hydrogen evolution reaction studies of Zn-Co MOF. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 703, p. 135177, 2024.

DELBEKE, J.; VIS, P. **Towards a Climate-Neutral Europe**. London: Routledge, 2019.

DEMIRCI, S.; SAHINER, N. Superior reusability of metal catalysts prepared within poly(ethylene imine) microgels for H<sub>2</sub> production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 88–96, 2014.

DING, X.-L.; YUAN, X.; JIA, C.; MA, Z.-F. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt–Copper–Boride (Co–Cu–B) catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11077–11084, 2010.

DOU, S.; ZHANG, W.; YANG, Y.; ZHOU, S.; RAO X.; YAN P.; ISIMJAN T.; YANG, X. Shaggy-like Ru-clusters decorated core-shell metal-organic framework-derived CoOx@NPC as high-efficiency catalyst for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 11, p. 7772–7781, 2021.

EDENHOFER, O. On the sustainability of renewable energy sources. **Annual review of environment and resources**, v. 38, n. 1, p. 169–200, 2013.

FANG, S.; FANG, S.; JIA, X.; CHEN, Y.; HU, H.; WANG, S.; XIA, Y.; SANG, Z.; ZOU, Y.; XIANG, C.; SUN, L.; XU, F. ZIF-67-derived for B-doped NiCoP hollow nanocages as efficient catalysts synergistically promoting NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **Ceramics International**, v. 50, n. 7, p. 12472–12480, 2024.

FILONCHYK, M.; PETERSON, M. P.; ZHANG, L.; HURYNOVICH, V.; HE, Y. Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O. **Science of The Total Environment**, v. 935, p. 173359, 2024.

FLÜGEL, E. A.; RANFT, A.; HAASE, F.; LOTSCH, B. V. Synthetic routes toward MOF nanomorphologies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 20, p. 10119, 2012.

FRIŠČIĆ, T. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 36, p. 7599, 2010.

GARAY, A. L.; PICHON, A.; JAMES, S. L. Solvent-free synthesis of metal complexes. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 6, p. 846, 2007.

GERMSCHEIDT, R. L.; MOREIRA, D.; YOSHIMURA, R.; GASBARRO, N.; DATTI, E.; DOS SANTOS, P.; BONACIN, J. Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 2, n. 10, p. 2100093, 2021.

GRIEMSMANN, T.; ABEL, A.; HOFF, C.; HERMSDORF, J.; WEINMANN, M.; KAIERLE, S. Laser-based powder bed fusion of niobium with different build-up rates. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 114, n. 1–2, p. 305–317, 2021.

GUARIEIRO, L. Technological perspectives and economic aspects of green hydrogen in the energetic transition: Challenges for chemistry, 2022.

GUO, J.; HOU, Y.; LI, B.; LIU, Y. Novel Ni–Co–B hollow nanospheres promote hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15245–15254, 2018.

GUSEV, A. I. Anisotropy of elastic properties of cubic Nb<sub>3</sub>O<sub>3</sub> niobium monoxide. **Solid State Communications**, v. 372, p. 115310, 2023.

HASSAN, H.; HASSAN, H.; SHOAIB, M.; IQBAL, M.; ALGORASHI, A.; SUNNY, M.; YASEEN, T.; ALROBEI, H.; AFZAL, A. Synergistic performance of Ag-MOF@V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> composite for asymmetric supercapacitors and hydrogen evolution reaction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 193, p. 112151, 2024.

HASSAN, Q.; ABDULATEEF, A.; HAFEDH, S.; AI-SAMARI, A.; ABDULATEEF, J.; SAMEEN, A.; SALMAN, H.; AI-JIBOORY, A.; WIETESKA, S.; JASZCZUR, M. Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 46, p. 17383–17408, 2023.

HAYAT, A.; RAUF, S.; AI ALWN, B.; EL JERY, A.; ALMUQATI, N.; MELHI, S.; AMIN, M.; AL-HADEETHI, Y.; SOHAIL, M.; OROOJI, Y.; LV, W. Recent advance in MOFs and MOF-based composites: synthesis, properties, and applications. **Materials Today Energy**, v. 41, p. 101542, 2024.

HOWARTH, A.; PETERS, A.; VERMEULEN, N.; WANG, T.; HUPP, J.; FARHA, O. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 26–39, 2017.

HOWELL, J. P. Finding Oil: The Nature of Petroleum Geology, 1859–1920. **Journal of Historical Geography**, v. 41, p. 101, 2013.

HUSSEIN HASHEM, Z.; ABDEL-RAHMAN, L. H.; GÓMEZ-RUIZ, S.; NASSER ABDELHAMID, H. Cerium-Organic Framework (CeOF) for hydrogen generation via the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. **Results in Chemistry**, v. 7, p. 101412, 2024.

DE JESUS, J.; WANDERLEY, K.; JÚNIOR, S.; NAVICKIENE, S. Greener production of a starch-based nanohybrid material (core-shell) for the simultaneous extraction of persistent organic pollutants in shrimp samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1711, p. 464466, 2023.

JUNIOR, I. M.; SPERANDIO, G. H.; LOPES, R. P. Efficient hydrogen evolution from NaBH<sub>4</sub> using bimetallic nanoparticles (Ni–Co) supported on recycled Zn–C battery electrolyte paste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 53, p. 1323–1331, 2024.

KANCHANAKANHO, P.; KANCHANAKANHO, P.; JANSODA, I.; KENYOTHA, K.; KRACHUAMRAM, S.; SIRIWONG, K.; POO-ARPORM, Y.; CHANAPATTHARAPOL, K. Catalytic activity of two-dimensional cobalt-ZIF catalyst for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 363, p. 112805, 2024.

KILKIŞ, Ş. Urban emissions and land use efficiency scenarios for avoiding increments of global warming. **Energy**, v. 307, p. 132174, 2024.

KLINOWSKI, J.; ALMEIDA PAZ, F. A.; SILVA, P.; ROCHA, J. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. **Dalton Trans.**, v. 40, n. 2, p. 321–330, 2011.

KONDINSKI, A.; MONAKHOV, K. YU. Breaking the Gordian Knot in the Structural Chemistry of Polyoxometalates: Copper(II)–Oxo/Hydroxo Clusters. **Chemistry – A European Journal**, v. 23, n. 33, p. 7841–7852, 2017.

KUMAR, S.; KHANCHANDANI, S.; THIRUMAL, M.; GANGULI, A. K. Achieving Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis Using Type-II NaNbO<sub>3</sub>/CdS Core/Shell Heterostructures. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 13221–13233, 2014.

LARICHEV, Y. V. Experience of Using DLS to Study the Particle Sizes of Active Component in the Catalysts Based on the Oxide and Non-Oxide Supports. **Inorganics**, v. 10, n. 12, p. 248, 2022.

LARICHEV, YU. V. Dynamic Light Scattering for Studying Supported Metal Catalysts. **Kinetics and Catalysis**, v. 62, n. 4, p. 528–535, 2021.

LI, R.; LI, YAQIANG; YANG, P.; Synergistic interface engineering and structural optimization of non-noble metal telluride-nitride electrocatalysts for sustainably overall seawater electrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 318, p. 121834, 2022.

LI, S.; WANG, F. The development of a sodium borohydride hydrogen generation system for proton exchange membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 3038–3051, 2016.

LIU, H.; ZHANG, J.; ZHOU, C. Hydrogen storage properties of Ti-Fe-Zr-Mn-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 938, p. 168466, 2023.

LONTIO FOMEKONG, R. AKIR, S.; OLIVEIRA, F. M.; LUXA, J.; CHACKO, L.; REGNER, J.; DEKANOVSKEY, L.; VEJMEJKOVA, E.; SOFER, Z. When ZIF-67 meets V<sub>2</sub>C MXene to form an advanced electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 602, p. 234293, 2024.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.; THOMAS, M.; THOMMES, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. **Springer: Berlin/Heidelberg**, 2004.

LUO, X.; SUN, L.; XU, F.; CAO, Z.; ZENG, J.; BU, Y.; ZHANG, C.; XIA, Y.; ZOU, Y.; ZHANG, K.; PAN, H. Metal boride-decorated CoNi layered double hydroxides supported on multi-walled carbon nanotubes as efficient hydrolysis catalysts for sodium borohydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 930, p. 167339, 2023.

ARAVINDAN, M.; KUMAR, P. Hydrogen towards sustainable transition: A review of production, economic, environmental impact and scaling factors. **Results in Engineering**, v. 20, p. 101456, 2023.

MAKA, A. O. M.; MEHMOOD, M. Green hydrogen energy production: current status and potential. **Clean Energy**, v. 8, n. 2, p. 1–7, 2024.

MANDEGARZAD, S.; RAOOF, J. B.; HOSSEINI, S. R.; OJANI, R. MOF-derived Cu-Pd/nanoporous carbon composite as an efficient catalyst for hydrogen evolution reaction: A comparison between hydrothermal and electrochemical synthesis. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 451–459, 2018.

MEDA, U.; RAJYAGURU, Y.; PANDEY, A. Generation of green hydrogen using self-sustained regenerative fuel cells: Opportunities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023.

MENGESHA, D. N.; BAYE, A. F.; KIM, H. Modulating effect of urea/melamine on  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  ratio of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microplates for rapid hydrogen generation via  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 57, p. 856–868, 2024.

MIRSHAFIEE, F.; REZAEI, M. Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @GO catalyst for one-step hydrogen generation from hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ : Optimization and kinetic study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 83, p. 32356–32370, 2023.

MIRSHAFIEE, F.; REZAEI, M. Bifunctional CoNi/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @GO catalyst for hydrogen generation through  $\text{NaBH}_4$  in different solvolytic environments: The effect of sequential metal introduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 68, p. 1108–1118, 2024.

NAIM, MD. N. H.; KAFY, A.-A. Assessment of urban thermal field variance index and defining the relationship between land cover and surface temperature in Chattogram city: A remote sensing and statistical approach. **Environmental Challenges**, v. 4, p. 100107, 2021.

NEUMANN, R.; MEDEIROS, E. B. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. **International Journal of Mineral Processing**, v. 144, p. 1–10, 2015.

OLIVEIRA, M. A. DE. Nanocatalisadores de Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC: da síntese e caracterização à aplicação na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio. **Repositório UFPE**, 2021.

PATERSON, R.; LOU, X.; SUN, L.; XU, F.; CAO, Z.; ZENG, J.; BU, Y.; ZHANG, C.; XIA, Y.; ZOU, Y.; ZHANG, K.; PAN, H. Heteroatom modified polymer immobilized ionic liquid stabilized ruthenium nanoparticles: Efficient catalysts for the hydrolytic evolution of hydrogen from sodium borohydride. **Molecular Catalysis**, v. 528, p. 112476, 2022.

QIAN, J.-F.; YUE, H.; QIU, P.; LIANG, Q.; HANG, M.; HE, M.; BU, Y.; CHEN, Q.;

ZHANG, Z. Anions mediated amino-type Cd-MOFs catalysts for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 304, p. 122632, 2021.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.

RAPTOPOULOU, C. P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. **Materials**, v. 14, n. 2, p. 310, 2021.

RUBIO-MARTINEZ, M.; AVCI-CAMUR, C.; THORNTON, A.; IMAZ, I.; MASPOCH, D.; HILL, M. New synthetic routes towards MOF production at scale. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3453–3480, 2017.

SAKINTUNA, B.; LAMARIDARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1121–1140, 2007.

SERMIAGIN, A.; MEYERSTEIN, D.; ROLLY, G.; MONDAL, T.; KORNWEITZ, H.; ZIDKI, T. Mechanistic implications of the solvent kinetic isotope effect in the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 6, p. 3972–3979, 2022.

SHI, L.; YANG, U.; LIU, Y.; ZU, S.; ISIMJAH, T. T.; YANG, X. Oxygen-vacancy-rich Ru-clusters decorated Co/Ce oxides modifying ZIF-67 nanocubes as a high-efficient catalyst for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 89, p. 37840–37849, 2022.

SPERANDIO, G.; DE CARVALHO, J.; DE JESUS, C.; JUNIOR, I.; DE OLIVEIRA, K.; PUIATTI, G.; DE JESUS, J.; MOREIRA, R. Hydrogen evolution from NaBH<sub>4</sub> using novel Ni/Pt nanoparticles decorated on a niobium-based composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 83, p. 774–783, 2024.

SQUIZZATTO, E. P.; ANDRADE, T. A.; MOREIRA, R. P. L.; GUIMARÃES, L. M.; SILVA, M. J.; NOVAES, F. J. M.; JESUS, J. R. Development of a Niobium-Based Coordination Compound with Catalytic Applications for Green Hydrogen Evolution. **Processes**, v. 12, n. 12, p. 2677, 2024.

SU, T.; PENG, R.; HOOD, Z.; NAGUIB, M.; IVANOV, I.; KEUM, J.; QIN, Z.; GUO, Z.; WU, Z. One-Step Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /C/Nb<sub>2</sub>C (MXene) Composites and Their Use as Photocatalysts for Hydrogen Evolution. **ChemSusChem**, v. 11, n. 4, p. 688–699, 2018.

SUN, B.; PANFEROV, V.; GUO, X.; XIONG, J.; ZHANG, S.; QIN, L.; YIN, C.; WANG, X.; LIU, C.; HAN, K.; WANG, S.; JIANG, H. A novel triple-signal biosensor based on ZrFe-MOF@PtNPs for ultrasensitive aflatoxins detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 267, p. 116797, 2025.

SUN, L.; LIU, M.; ZHANG, T.; HUANG, Y.; SONG, H.; YANG, J.; DOU, J.; LI, D.; GAO, X.; ZHANG, Q.; YAO, S. Co@SiO<sub>2</sub>/C catalyst shielded by hierarchical shell

for robust hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 343, p. 123537, 2024.

SUN, Q.; ZHAO, J.; HU, Z.; ZHANG, J.; YAN, J.; SHENG, J. Novel fabrication of rod-like  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ /halloysite hybrid pigment derived from Co-MOF/nano-clay and mechanism exploration. **Dyes and Pigments**, v. 201, p. 110216, 2022.

TABASSUM, H.; GUO, W.; MENG, W.; MAHMOOD, A.; ZHAO, R.; WANG, Q.; ZOU, R. Metal–Organic Frameworks Derived Cobalt Phosphide Architecture Encapsulated into B/N Co-Doped Graphene Nanotubes for All pH Value Electrochemical Hydrogen Evolution. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 9, 2017.

UDOURIOH, G. A.; SOLOMON, M.; MATTHEWS-AMUNE, C.; EPELLE, E.; OKOLIE, J.; AGBAZUE, V.; ONYENZE, U. Current trends in the synthesis, characterization and application of metal-organic frameworks. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 2, p. 278–310, 2023.

URHAN, B. B.; ERDOĞMUŞ, A.; DOKUZ, A. Ş.; GÖKÇEK, M. Predicting green hydrogen production using electrolyzers driven by photovoltaic panels and wind turbines based on machine learning techniques: A pathway to on-site hydrogen refuelling stations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 101, p. 1421–1438, 2025.

WANDERLEY, K. A.; ALVES JÚNIOR, S.; PAIVA-SANTOS, C. DE O. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica  $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 434–438, 2011.

WANG, H.; XU, F.; SUN, L.; WU, J.; ZHANG, G.; ZHU, Y.; SHAO, Q.; LUO, Y.; PENG, X.; WANG, Y.; GAO, Y.; ZOU, Y. Novel MOF/COF dual carrier anchoring Ru nanoparticles for improved hydrogen production by hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 978, p. 173415, 2024.

WANG, X.; XIAO, C.; LI, Y.; MURAYAMA, T.; ISHIDA, T.; LIN, M.; XI, G. In-situ Raman unveiled Nb-O-bond-dependency selectivity for methanol electro-oxidation at high current density. **Applied Catalysis A: General**, v. 664, p. 119341, 2023.

WU, C.; ZHANG, J.; GUO, J.; SUN, L.; MING, J.; DONG, H.; ZHAO, Y.; TIAN, J.; YANG, X. Ceria-Induced Strategy To Tailor Pt Atomic Clusters on Cobalt–Nickel Oxide and the Synergetic Effect for Superior Hydrogen Generation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7451–7457, 2018.

WU, X.; XU, W.; WANG, Z.; LI, H.; WANG, M.; ZHANG, D.; LAI, J.; WANG, L. Rapid microwave synthesis of Ru-supported partially carbonized conductive metal–organic framework for efficient hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133247, 2022.

XU, X.; LIU, X.; QIU, Y.; SONG, Y.; ZHOU, X.; DING, Y. Colorimetric aptasensor based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MOF@Pt nanozymes for ultrasensitive detection of histamine in

fish. **Food Control**, v. 166, p. 110702, 2024.

YAGMUR GOREN, A.; DINCER, I.; KHALVATI, A. A comprehensive review on environmental and economic impacts of hydrogen production from traditional and cleaner resources. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111187, 2023.

ZAMAN, K.; MOEMEN, M. Energy consumption, carbon dioxide emissions and economic development: Evaluating alternative and plausible environmental hypothesis for sustainable growth. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 1119–1130, 2017.

ZHANG, H., ZHANG, H.; WEI, Q.; WU, G.; QIU, S.; ZOU, Y.; XIA, Y.; XU, F.; SUN, L.; CHU, H. Zn-MOF-74-derived graphene nanosheets supporting CoB alloys for promoting hydrolytic dehydrogenation of sodium borohydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 930, p. 167486, 2023.

ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; WANG, C.; LIU, X.; EI-SEEDI, H.; GÓMEZ, P.; ALZAMORA, S.; ZOU, X.; GUO, Z. Enhanced composite Co-MOF-derived sodium carboxymethyl cellulose visual films for real-time and in situ monitoring fresh-cut apple freshness. **Food Hydrocolloids**, v. 157, p. 110475, 2024.

ZHU, B.; ZOU, R.; XU, Q. Metal–Organic Framework Based Catalysts for Hydrogen Evolution. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 24, 2018.

## Anexo A – Autorização para reprodução de material presente na Figura 1.

19/05/2025, 22:13

RightsLink Printable License

### JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

May 19, 2025

---

This Agreement between Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa (UFV) ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	6032790004402
License date	May 19, 2025
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Chemistry - A European Journal
Licensed Content Title	Breaking the Gordian Knot in the Structural Chemistry of Polyoxometalates: Copper(II)–Oxo/Hydroxo Clusters
Licensed Content Author	Aleksandar Kondinski, Kirill Yu. Monakhov
Licensed Content Date	Feb 20, 2017
Licensed Content Volume	23
Licensed Content Issue	33
Licensed Content Pages	12
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Electronic

19/05/2025, 22:13

RightsLink Printable License

Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	2
Title of new work	Rede Metalorgânica (MOF) à base de Nióbio e sua aplicação na evolução de hidrogênio verde
Institution name	Universidade Federal de Viçosa
Expected presentation date	May 2025
Portions	Figure 8
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa (UFV)
Specific Languages	Português (Brasil), Inglês
Requestor Location	Universidade Federal de Viçosa (UFV) Av. P.H. Rolfs, s/n – Campus Universitário  Viçosa, 36570-900 Brazil
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

**TERMS AND CONDITIONS**

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

2/6