

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica

Juliana Peña Gómez

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE
TITANONIOBATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA PRODUÇÃO EFICIENTE DE
HIDROGÊNIO A PARTIR DE NaBH₄**

Belo Horizonte

2024

Juliana Peña Gómez

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE
TITANONIOBATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA PRODUÇÃO EFICIENTE
DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE NaBH₄**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Inovação Tecnológica.

Área de concentração: Novos materiais, nanotecnologia e química.

Orientador(a): Prof. Dr. Geraldo Magela de Lima.

Coorientador(a): Dr. Luciano Andrey Montoro.

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

Peña Gómez, Juliana.
P349s Síntese, caracterização físico-química e avaliação de titanoniobatos de metais
2024 de transição na produção eficiente de hidrogênio a partir de NaBH_4 [manuscrito] /
D Juliana Peña Gómez. 2024.
1 recurso online (124 f. : il., gráfs., tabs., color.) : pdf.

Orientador: Geraldo Magela de Lima.
Coorientador: Luciano Andrey Montoro.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química (Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica).
Bibliografia: f. 105-118.
Apêndices: f. 119-124.

1. Inovações tecnológicas – Teses. 2. Compostos de metais de transição –
Teses. 3. Catalisadores de metais de transição – Teses. 4. Nanopartículas – Teses. 5.
Hidrogênio – Armazenamento – Teses. 6. Baterias de lítio – Teses. 7. Fotocatálise –
Teses. 8. Eletrocatalise – Teses. 9. Titânio – Teses. 10. Compostos de nióbio –
Teses. I. Lima, Geraldo Magela de, Orientador. II. Montoro, Luciano Andrey,
Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ICEX - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

ATA DA SESSÃO DE DEFESA DA 33ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, DA DISCENTE JULIANA PEÑA GÓMEZ, Nº DE REGISTRO 2022711062.

Aos dez dias do mês de outubro de 2024, às 9 horas, no Auditório II do Departamento de Química da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora composta pelos Professores Doutores: Geraldo Magela de Lima do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG (orientador e presidente da banca), Luciano Andrey Montoro do Departamento de Química da UFMG (coorientador), Anderson Dias do Departamento de Química da UFMG e Ruben Dario Sinisterra Millán do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG, para julgamento da dissertação de mestrado em Inovação Tecnológica - Área de Concentração: Novos Materiais, Nanotecnologia e Química, da discente Juliana Peña Gómez, dissertação intitulada: "**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE TITANONIOBATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA PRODUÇÃO EFICIENTE DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE NaBH₄**". O presidente da banca abriu a sessão e apresentou a banca examinadora, bem como esclareceu sobre os procedimentos que regem da defesa pública de dissertação. Após a exposição oral do trabalho pela discente foi realizada arguição pelos membros da banca examinadora, com a respectiva defesa da candidata. Finda a arguição, a banca examinadora se reuniu, sem a presença da discente e do público, tendo deliberado unanimemente pela sua **APROVAÇÃO**. Nada mais havendo para constar, lavrou-se e fez a leitura pública desta ata, que segue assinada por mim, pelos membros da banca examinadora e pelo coordenador do programa. Belo Horizonte, 10 de outubro de 2024.

Professor Doutor Geraldo Magela de Lima (Orientador)
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Luciano Andrey Montoro (Coorientador)
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Anderson Dias
(Departamento de Química da UFMG)

Professor Doutor Ruben Dario Sinisterra Millán
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Allan Claudius Queiroz Barbosa

Coordenador do PPG em Inovação Tecnológica da UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Ruben Dario Sinisterra Millan, Professor do Magistério Superior**, em 10/10/2024, às 19:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anderson Dias, Professor do Magistério Superior**, em 10/10/2024, às 20:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 10/10/2024, às 22:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Geraldo Magela de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 12/10/2024, às 11:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Allan Claudius Queiroz Barbosa, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 16/10/2024, às 11:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 3633458 e o código CRC 57BD4BC5.

Referência: Processo nº 23072.259207/2024-26

SEI nº 3633458



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ICEX - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE TITANONIOBATOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO NA PRODUÇÃO EFICIENTE DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE
NaBH₄”

JULIANA PEÑA GÓMEZ, Nº DE REGISTRO 2022711062

Dissertação **Aprovada** pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Professor Doutor Geraldo Magela de Lima (Orientador)

(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Luciano Andrey Montoro (Coorientador)

(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Anderson Dias

(Departamento de Química da UFMG)

Professor Doutor Ruben Dario Sinisterra Millán

(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Allan Claudius Queiroz Barbosa

Coordenador do PPG em Inovação Tecnológica da UFMG

Belo Horizonte, 10 de outubro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Ruben Dario Sinisterra Millan, Professor do Magistério Superior**, em 10/10/2024, às 19:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anderson Dias, Professor do Magistério Superior**, em 10/10/2024, às 20:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 10/10/2024, às 22:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Geraldo Magela de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 12/10/2024, às 11:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Allan Claudius Queiroz Barbosa, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 16/10/2024, às 11:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 3633466 e o código CRC 94126249.

*Aos meus avós e à minha mãe, que sempre
apoiaram os meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por dar-me a fortaleza e sabedoria para culminar este caminho.

À minha mãe **Luz Mary** por me ensinar que não importa quantas vezes você caia, é preciso se levantar e tentar de novo, quantas vezes forem necessárias. Por ser a minha força e a minha inspiração. Por me apoiar e sempre estar presente.

À minha avó **Alicia** por acreditar em mim, por me ensinar que o único limite é o céu. Por ser a paz e bondade na minha vida, e por sempre ter as palavras certas.

Ao meu avô **Diego** por me apoiar e por me incentivar a realizar meus sonhos. Por ser a minha força e a minha inspiração.

À minha Tia **Fanny** por me escutar, sempre me fazer rir, por me dar momentos de alegria quando eu mais precisava e por cuidar do **Copper**.

À minha Tia **Martha**, ao meu Tio **Diego** e à **Kate** por acreditar em mim, pelas conversas e sempre apoiar meus sonhos.

Aos meus amigos na Colômbia, que estão sempre presentes para me ouvir, me fazer rir e que, independentemente de onde estejam, sempre encontram tempo para uma boa conversa.

À **Alix** pela confiança, pelas risadas, pelos momentos compartilhados, e por me mostrar o que é a pesquisa. Por acreditar em mim e pela amizade.

À **Manuela**, à **Naty**, ao **Alfonso**, ao **Gustavo** e ao **Manuel** pelas conversas, pelos momentos compartilhados, pela confiança e pela amizade.

À **Juliana**, ao **Rafael**, à **Bruna**, ao **Eduard**, ao **Ezequiel**, ao **Jesus**, à **Keiliane**, ao **Ítalo**, à **Cate**, à **Philipe**, ao **Daniel**, à **Carol**, ao **Matheus** e à **Isabela** pelas conversas, pelos momentos compartilhados, pela confiança e pela amizade.

Ao meu orientador, o Professor **Geraldo Magela** pela oportunidade, pela confiança e pelo conhecimento compartilhado.

Ao meu coorientador, o Professor **Luciano Montoro** pelas dicas e conhecimentos compartilhados na realização desta investigação.

À **Camília** pelo apoio nos experimentos, que foram essenciais para o desenvolvimento da pesquisa.

À **Betânia**, à **Amanda** e à **Bárbara** pela confiança, pelas conversas e pelos conhecimentos compartilhados.

À Professora **Renata**, pelos conhecimentos compartilhados, pela oportunidade concedida e por estar sempre disponível para esclarecer qualquer dúvida.

Aos membros do **LANAQUA**, pela calorosa acolhida durante minha visita à UFV, pelas conversas enriquecedoras e pelos conhecimentos compartilhados. À **Noemi** e à **Gessica**, pela generosidade em compartilhar seus conhecimentos, pela confiança e pelas risadas.

À Verónica, pelas conversas, pelo apoio durante os experimentos de catalise, pela constante disponibilidade e por sempre inspirar a vontade de aprender.

Ao **Juliano** e ao **Welerson**, por me ajudar quando precisei de algum equipamento no laboratório do **LAMPAC** e pelo conhecimento compartilhado.

Ao Professor **Thiago** e ao Professor **Fabrcio**, pelas ideias compartilhadas e pela prontidão em colaborar no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos membros do **LEMB**, pela constante disponibilidade em ajudar, pela acolhida calorosa e pelas conversas enriquecedoras.

À **Patrícia**, pela disposição em me apoiar nas análises de DRX no SENAN do CDTN e pelas valiosas dicas.

À Professora **Clésia**, pela disponibilização do equipamento para a análise de FTIR, e ao **Adão**, pelos conhecimentos partilhados.

Ao **Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica**, por ampliar minha visão do mundo, proporcionar os conhecimentos necessários ao desenvolvimento desta pesquisa e pela oportunidade oferecida.

À **FAPEMIG** e ao **CNPq**, pelo apoio financeiro essencial para a realização desta pesquisa e pela bolsa concedida.

*“Todo cambio es duro al principio, desordenado
a la mitad y precioso al final” – Robin Sharma*

RESUMO

A utilização excessiva de combustíveis fósseis aumentou a poluição ambiental através das emissões de gases de efeito de estufa. Consequentemente, o interesse por alternativas energéticas sustentáveis está em aumento. O hidrogênio surgiu como uma opção promissora, mas a sua baixa densidade e ponto de ebulição tornam a sua manipulação problemática, especialmente para o armazenamento e transporte. Os materiais de armazenamento de H₂, como o borohidreto de sódio (NaBH₄), tornaram-se uma alternativa para a evolução do H₂ devido à sua disponibilidade comercial e à sua elevada capacidade de armazenamento. Na presente investigação, foram preparados nanocompósitos na forma [M(bpy)_n(TiNbO₅)₂ · XH₂O], onde M pode ser Mn (II), Cu (II), Co (II) ou Ru (II), utilizados como suportes para nanopartículas de platina (NPs Pt). Os materiais sintetizados foram caracterizados mediante espectroscopia de DRX, FTIR, Raman, espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis, análise termogravimétrica, potencial Zeta, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) e microscopia de transmissão (MET). Foram realizados testes preliminares de evolução de H₂ usando NaBH₄ com todos os materiais sintetizados sem e com NPs Pt. O NPs Pt/CoTiNb apresentou o melhor resultado de taxa de geração de H₂ (HGR) com um valor de 22009 mL min⁻¹ g⁻¹. Também foi estudada a cinética de hidrólise do NaBH₄ usando NPs Pt/CoTiNb variando parâmetros, como: a concentração das NPs Pt, a concentração de NaBH₄ e o efeito da concentração de NaOH. A Energia de ativação (E_a) foi calculada segundo a equação de Arrhenius. Resultando 35,27 kJ mol⁻¹. A durabilidade do NPs/CoTiNb foi avaliada, obtendo-se um aumento no HGR de 53,98% até ao terceiro ciclo e, após dez ciclos, o catalisador reteve 61% do seu HGR inicial. Também foi identificado o estado de desenvolvimento dos titanoniobatos no campo de produção de H₂, assim como seu uso no desenvolvimento de baterias de lítio, na fotocatalise e eletrocatalise a partir de uma análise bibliométrica e patentométrica, utilizando o indicador de série temporal, de mercados de proteção, de depositantes de patentes e de áreas técnicas.

Palavras-chave: Titanoniobato; catalisador; nanocompósito; armazenamento de hidrogênio; complexos de metais de transição.

ABSTRACT

The excessive use of fossil fuels has increased environmental pollution through greenhouse gas emissions. As a result, interest in sustainable energy alternatives is growing. Hydrogen has emerged as a promising option, but its low density and boiling point make handling problematic, especially for storage and transportation. H₂ storage materials, such as sodium borohydride (NaBH₄), have become an alternative for H₂ evolution due to their commercial availability and high H₂ storage capacity. In the present investigation, nanocomposites were prepared in the form of [M(bpy)_n(TiNbO₅)₂ · xH₂O], where M can be Mn (II), Cu (II), Co (II) or Ru (II), used as supports for platinum nanoparticles (Pt NPs). The synthesized materials were characterized using XRD, FTIR, Raman spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, thermogravimetric analysis, zeta potential determination, scanning electron microscopy (SEM), electron dispersion spectroscopy (EDS) and transmission microscopy (TEM). Preliminary H₂ evolution tests were carried out using NaBH₄ with all the materials synthesized without and with Pt NPs. The Pt NPs/CoTiNb showed the best H₂ generation rate (HGR) result, with a 22009 mL min⁻¹ g⁻¹ value. Varying parameters, such as the concentration of Pt NPs, the concentration of NaBH₄, and the effect of NaOH on the reaction, carried out the kinetics study of NaBH₄ hydrolysis using Pt NPs/CoTiNb. The activation energy (E_a) was calculated according to the Arrhenius equation. The result obtained was 35,27 kJ mol⁻¹. The durability of the Pt NPs/CoTiNb was assessed, obtaining an increase in HGR of 53,98% up to cycle 3, and after 10 cycles, the catalyst retained 61% of its initial HGR. The study also examined the current state of development of titanoniobates in the field of H₂ production and their use in the development of lithium batteries, photocatalysis, and electrocatalysis. This was achieved through bibliometric and patentometric analysis, which employed a time series indicator, protection market indicator, patent applicant indicator, and technical area indicator.

Key-words: Titanoniobate; catalyst; nanocomposite; hydrogen storage; transition metal complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo global de energia primária por fonte medida em terawatts-hora. Fonte: ((SMIL, 2017), (ENERGY INSTITUTE, 2024) – com processamento principal pelo Our World in Data).	23
Figura 2. Emissões per capita de CO ₂ no mundo até o ano 2022. Fonte: (RITCHIE; ROSADO; ROSER, 2023).	24
Figura 3. Esquema do estado da arte da pesquisa. Fonte: Próprio autor.	26
Figura 4. Linha do tempo identificando as principais iniciativas brasileiras de H ₂ . Fonte: Adaptado de (CHANTRE et al., 2022).	29
Figura 5. Classificação de nanomateriais com base na dimensionalidade. (Adaptado de (ABDEL-SALAM et al., 2020), (GHOSH et al., 2014), (SCHIROWSKI, 2021), (INSUASTY et al., 2015), (HWANG et al., 2016), (KURAPATI et al., 2017), (BALLESTAR, 2014), (ONG et al., 2017), (ABD EL MONEIM et al., 2021)).	33
Figura 6. Comparações estruturais entre NM2D em camadas atômicas finas e sem camadas. (Adaptado de (DOU et al., 2017), (ZHOU; YANG; ZHAI, 2019), (QIAN; GU; CHEN, 2017), (KALANTAR-ZADEH et al., 2016)(YANG et al., 2019), (HUANG et al., 2011), (LI et al., 2019), (KIRUBASANKAR et al., 2022), (COTRUFO et al., 2019), (BUKHTIYAROVA, 2019), (HAYAT et al., 2022), (BAIG, 2023), (IQBAL et al., 2020), (XIE et al., 2022)).	34
Figura 7. Estrutura do KTiNbO ₅ visualizada e modificada usando o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). Fonte: Próprio autor.	37
Figura 8. Estrutura do HTiNbO ₅ visualizada e modificada usando o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). Fonte: Próprio autor.	38
Figura 9. Esquema de síntese dos nanocompósitos de titanoniobatos de complexos de metais de transição.	46
Figura 10. Esquema para de sínteses do KTiNbO ₅ . Fonte: Próprio autor.	47
Figura 11. Esquema para preparação do HTiNbO ₅ . Fonte: Próprio autor.	48
Figura 12. Esquema do procedimento de síntese do Bu ₄ NTiNbO ₅ . Fonte: Próprio autor.	49
Figura 13. Síntese de nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição. Fonte: Próprio autor.	51
Figura 14. Esquema do procedimento de deposição das NPs Pt nos nanocompósitos de titanoniobatos. Fonte: Próprio autor.	54
Figura 15. Reator de evolução de H ₂ : (1) Tubo Schlenk selado com septo de borracha; (2) banho com temperatura controlada e sistema de agitação; (3) termômetro digital; (4) conexão entre o reator e a bureta; (5) bureta e (6) armazenador de água para nivelamento da água no sistema de medição de volume. Fonte: Próprio autor.	54
Figura 16. Difratoograma de raios X obtidos para os materiais KTiNbO ₅ , HTiNbO ₅ e HTiNbO ₅ -NS.	58
Figura 17. Difratoograma de raios X obtidos para os materiais HTiNbO ₅ -NS, MnTiNb, CuTiNb, CoTiNb e RuTiNb.	60

Figura 18. Espectros de absorção na região do infravermelho do KTiNbO_5 , HTiNbO_5 e $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$.	64
Figura 19. Espectros de absorção na região do infravermelho do MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb .	64
Figura 20. Espectros de absorção na região do infravermelho do NPs Pt/CoTiNb .	65
Figura 21. Espectros de Raman obtidos para os nanocompósitos de $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb .	66
Figura 22. (a) Espectro de reflectância difusa do KTiNbO_5 , HTiNbO_5 e $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$. (b) Espectro de reflectância difusa do MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb .	68
Figura 23. Gráfico de Tauc e valores de E_g para os materiais sintetizados: (a) KTiNbO_5 , (b) HTiNbO_5 , (c) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, (d) MnTiNb , (e) CuTiNb , (f) CoTiNb e (g) RuTiNb .	69
Figura 24. Valores de potencial zeta para $\text{Bu}_4\text{NTiNbO}_5$, $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb , RuTiNb e NPs Pt/CoTiNb .	71
Figura 25. Imagens de MEV dos materiais de partida: (a) KTiNbO_5 e (b) HTiNbO_5 obtidas com ER, (c) KTiNbO_5 , (d) HTiNbO_5 e (e) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ obtidas com ES.	73
Figura 26. Imagens de MEV dos Titanoniobatos com complexos de metais de transição: (a) MnTiNb obtida com ER, (b) MnTiNb obtida com ES, (c) CuTiNb obtida com ER, (d) CuTiNb obtida com ES, (e) CoTiNb obtida com ER, (f) CoTiNb obtida com ES, (g) RuTiNb obtida com ER, (h) RuTiNb obtida com ES.	74
Figura 27. Espectros de EDS das amostras: (a) KTiNbO_5 , (b) HTiNbO_5 , (c) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, (d) MnTiNb , (e) CuTiNb , (f) CoTiNb , (g) RuTiNb e (h) NPs Pt/CoTiNb .	75
Figura 28. Imagens MET do: (a) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, (b) CoTiNb e (c) NPs Pt/CoTiNb . Imagens HRTEM do: (d) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, (e) CoTiNb e (f) NPs Pt/CoTiNb , (g) diâmetro das NPs de Pt suportadas em CoTiNb .	77
Figura 29. SAED do (a) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, (b) CoTiNb e (c) NPs Pt/CoTiNb .	78
Figura 30. Evolução de H_2 utilizando (a) os materiais sintetizados sem deposição de NPs Pt e (b) evolução de H_2 utilizando os materiais sintetizados com 1mmol% de NPs Pt.	80
Figura 31. (a) Efeito da concentração de NPs Pt na quantidade de H_2 produzido. (b) Relação entre a taxa de geração de hidrogênio e a dose do catalisador para determinação da ordem de reação da concentração das NPs Pt.	82
Figura 32. (a) Efeito da concentração de NaBH_4 na quantidade de H_2 produzido. (b) Relação entre a taxa de geração de hidrogênio e a concentração de NaBH_4 para determinar a ordem de reação.	83
Figura 33. (a) Efeito da concentração de NaOH na quantidade de H_2 produzido. (b) Relação entre a taxa de geração de hidrogênio e a concentração de NaOH para determinar a ordem da reação.	84
Figura 34. (a) Efeito da temperatura na quantidade de H_2 produzido. (b) Gráfico de Arrhenius para determinação da Energia de ativação.	85
Figura 35. Reuso do catalisador NPs Pt/CoTiNb durante 10 ciclos catalíticos.	86
Figura 36. Análise de palavras-chaves da equação de busca (1) para os bancos de dados: (a) LENS.ORG, (b) SCOPUS e (c) WEB OF SCIENCE. Fonte: Próprio Autor.	90

Figura 37. Análise de palavras-chaves da equação de busca (2) para os bancos de dados: (a) LENS.ORG, (b) SCOPUS e (c) WEB OF SCIENCE. Fonte: Próprio Autor.	92
Figura 38. Série temporal dos depósitos de patentes sobre os titanoniobatos no mundo. Fonte: Próprio autor.	95
Figura 39. Potenciais mercados de proteção das tecnologias dos titanoniobatos. Fonte: Próprio autor.	96
Figura 40. Empresas com depósitos de patentes relacionadas aos titanoniobatos. Fonte: Próprio autor.	97
Figura 41. Concentração tecnológica dos depósitos de patentes dos titanoniobatos por: (a) classificação por seção, (b) classificação por classe e (c) classificação por subclasse. Fonte: Próprio autor.	99
Figura 42. Descrição dos níveis de maturidade tecnológica, Technology Readiness Level (TRL). Fonte: (SENAI, 2022)	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distância interlamelar ($d_{(hkl)}$) e tamanho médio do cristalito dos materiais sintetizados.	60
Tabela 2. Comparação dos dados obtidos pela análise CHT com os dados teóricos.	79
Tabela 3. Resultados de HGR dos materiais sem e com deposição de 1mmol% de NPs Pt...80	80
Tabela 4. Comparação da taxa de geração de hidrogênio de vários catalisadores.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

bpy	2,2'-bipiridina
CDTN	Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
CEPAL	Comissão Econômica para América Latina e o Caribe
CERBIO	Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis
CHT	Transformada Circular de Hough
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DMTs	Dicalcogenetos de Metais de Transição
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ESPACENET	Instituto Europeu de Patentes
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM*	Largura à meia altura
GEE	Gases de Efeito Estufa
HC	Hidretos Complexos
HDLs	Hidróxidos Duplos Lamelares
HGR*	Taxa de geração de H ₂
HM	Hidretos Metálicos
HRTEM*	Imagem de Alta Resolução de MET
IEA	International Energy Agency
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IPC	Classificação Internacional de Patentes
IRENA*	Agência Internacional de Energia Renovável
LaMPaC	Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível
LCOH	Custo Nivelado de produção de H ₂
LH₂	H ₂ Liquefeito
LOHCs*	H ₂ Orgânico Líquido
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MME	Ministério de Minas e Energia
NM2D	Nanomateriais 2D
NPs Pt	Nanopartículas de Platina
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMTMs	Óxidos de Metais de Transição Mistos
OMTs	Óxidos Metálicos de Transição
PCT	Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes
PNH2	Programa Nacional do Hidrogênio
PROCAC	Programa Brasileiro de H ₂ e Sistemas de Células a Combustível
PROH2	Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia de H ₂
RMV	Reforma de Metano com Vapor
SAED	Padrão de Difração de Elétrons de Área Seleccionada
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
TRLs*	Níveis de Prontidão Tecnológica
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
USP	Universidade de São Paulo
USPTO	Escritório de Patentes e Marcas do Estados Unidos
WIPO	World Intellectual Property Organization

* Pelas suas siglas em inglês

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	23
1.1 Introdução	23
1.1.1 Hidrogênio: Características e importância como gerador de energia	26
1.1.2 Produção, armazenamento e transporte de H ₂ verde.	29
1.1.2.1 Hidretos e Borohidreto de sódio como armazenadores de H ₂	30
1.1.2.2 Hidrólise e Catálise do NaBH ₄	31
1.1.3 Desenvolvimento de nanocatalisadores: Classificação dos nanomateriais por dimensionalidade, características dos nanomateriais 2D e aplicações.	32
1.1.4 Óxidos de Metais de Transição (OMTs).	35
1.1.4.1 Titanoniobatos.....	35
1.2 Objetivo geral	40
1.2.1 Objetivos específicos	40
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS	41
2.1 Reagentes e solventes	41
2.2 Equipamentos	41
2.2.1 Difração de raios X (DRX).....	41
2.2.2 Análise termogravimétrica.	43
2.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
2.2.4 Espectroscopia de Raman.....	43
2.2.1 Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.	43
2.2.2 Potencial Zeta.	45
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).	45
2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Imagem de alta resolução (HRTEM) e padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED).	46
2.3 Síntese dos compostos.....	46
2.3.1 Síntese em estado sólido do KTiNbO ₅	47
2.3.2 Reação de troca iônica do KTiNbO ₅ em meio ácido para obter o HTiNbO ₅	47
2.3.3 Esfoliação do HTiNbO ₅	48
2.3.4 Re-emilhamento das nanofolhas de TiNbO ₅ ⁻ com HNO ₃	49
2.3.5 Síntese dos complexos de metais de transição.	49
2.3.5.1 Síntese do dicloreto de bis(2,2'-bipiridina) manganês (II).....	49
2.3.5.2 Síntese do dicloreto de (2,2'-bipiridina) cobre (II).....	50
2.3.5.3 Síntese do dicloreto de (2,2'-bipiridina) cobalto (II).....	50
2.3.5.4 Síntese do dicloreto de tris(2,2'-bipiridina) rutênio (II).	50

2.3.6	Síntese de nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição por re-empilhamento de nanofolhas pelo método de floculação.	51
2.3.6.1	Síntese do $Mn(bpy)_2(TiNbO_5)_2 \cdot xH_2O$	52
2.3.6.2	Síntese do $Cu(bpy)(TiNbO_5)_2 \cdot xH_2O$	52
2.3.6.3	Síntese do $Co(bpy)(TiNbO_5)_2 \cdot xH_2O$	52
2.3.6.4	Síntese do $Ru(bpy)_3(TiNbO_5)_2 \cdot xH_2O$	53
2.3.7	Deposição de nanopartículas de platina (NPs Pt) nos materiais de partida e nos nanocompósitos de titanoniobatos.	53
2.4	Testes de evolução de H_2	54
2.4.1	Testes preliminares de evolução de H_2	55
2.4.2	Testes de evolução de H_2 com NPs Pt/CoTiNb.	56
2.4.2.1	Varição da concentração das NPs Pt.	56
2.4.2.2	Varição da concentração do $NaBH_4$	56
2.4.2.3	Varição da concentração do $NaOH$	56
2.4.2.4	Varição da temperatura.	57
2.4.2.5	Avaliação do reuso do material.	57
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO		58
3.1	Caracterização dos materiais	58
3.1.1	Difração de raios X (DRX).	58
3.1.2	Resultados de Análises Termogravimétrica (TG).	61
3.1.3	Resultados espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	62
3.1.4	Espectroscopia Raman.	65
3.1.5	Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa UV-VIS.	67
3.1.6	Potencial Zeta	70
3.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).	71
3.1.8	Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Imagem de alta resolução (HRTEM) e padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED).	76
3.2	Testes de evolução de H_2 mediante hidrólise do $NaBH_4$	79
3.2.1	Testes de evolução de H_2 com NPs Pt/CoTiNb.	81
3.2.1.1	Varição da concentração das NPs Pt	81
3.2.1.2	Varição da concentração do $NaBH_4$	82
3.2.1.3	Varição da concentração de $NaOH$	83
3.2.1.4	Varição da temperatura.	84
3.2.1.5	Avaliação do reuso do material.	86
CAPÍTULO 4: ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E PATENTOMETRIA		88
4.1	Análise bibliométrica.	88
4.2	Patentometria.	93
CONCLUSÕES.....		103

REFERÊNCIAS	105
APÊNDICE A – Resultados complementários de TG e DTA.	119
APÊNDICE B – Resultados complementários de FTIR.	121
APÊNDICE C – Resultados complementários de espectroscopia RAMAN.	123
APÊNDICE D – Resultados complementários da análise patentométrica.	124

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Conforme as estatísticas do *World Bank Group*, em 2023, a população humana global atingiu 8,02 bilhões (WORLD BANK GROUP, 2023), mas espera-se que a população mundial aumente em quase 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos, passando para 9,7 bilhões em 2050 (UNITED NATIONS, [s.d.]). Consequentemente, a economia mundial e a urbanização cresceram, levando a um aumento da demanda global de energias primárias como carvão mineral, petróleo, gás natural, energia nuclear, hidrelétrica, entre outras (Fig. 1). Esta situação conduziu a um incremento nas concentrações de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera (DAWOOD; ANDA; SHAFIULLAH, 2020), o que acelerou o aquecimento global.

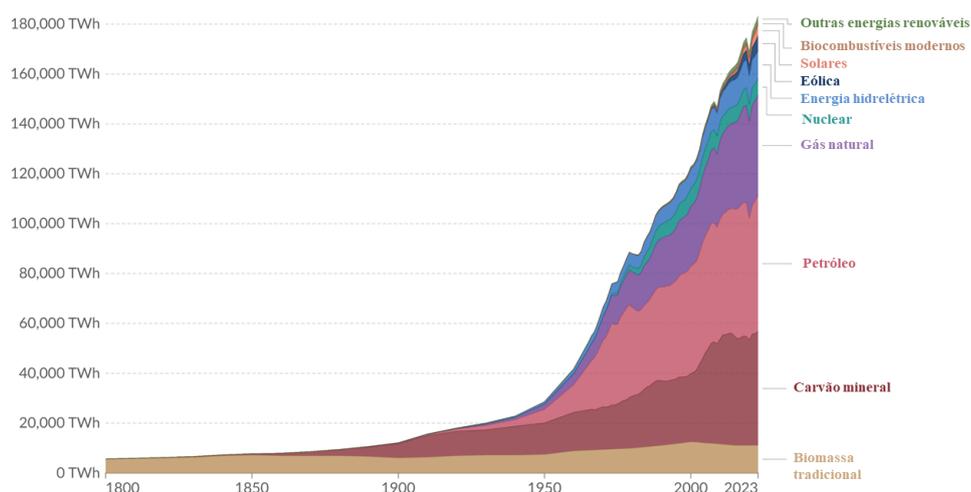


Figura 1. Consumo global de energia primária por fonte medida em terawatts-hora. Fonte: ((SMIL, 2017), (ENERGY INSTITUTE, 2024) – com processamento principal pelo Our World in Data).

Os GEE são os gases que absorvem ou retêm quase 70% da radiação solar que atinge a superfície da Terra e remetem para o exterior como radiação infravermelha. Este fenômeno é denominado efeito estufa e desempenha um papel importante na conservação da temperatura da Terra, onde uma quantidade natural mantém o planeta habitável. Entre os GEE encontram-se o dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), vapor de água e clorofluorocarbonos (EPSTEIN; GUPTA, 2010), (CASPER, 2010).

A temperatura da Terra tem aumentado progressivamente ao longo dos anos, isto pelo uso a nível mundial e em grande escala, de combustíveis fósseis que resultaram em uma enorme emissão de GEE, particularmente de CO₂ (OKKEN; SWART; ZWERVER, 2012). Conforme descrito no projeto “*Our World In Data*” do “*Global Change Data Lab*”, no ano 2022, os níveis per capita de emissões de CO₂ no mundo atingiram valores de 4,7 toneladas por pessoa (Fig. 2) (RITCHIE; ROSADO; ROSER, 2023). Esses dados são preocupantes considerando que, no mesmo ano, o CO₂ representou 71,6% do total das emissões de GEE, e os principais setores que contribuíram foram o setor de energia (46,6%), a combustão industrial (23,9%) e o transporte (6,9%). Da mesma forma, é importante ressaltar que a China, os Estados Unidos, a Índia, os 27 países da União Europeia, a Rússia e o Brasil foram os seis maiores emissores mundiais de GEE em 2022 e que juntos, representaram 63,4% do consumo global de combustíveis fósseis e 61,6% das emissões globais de GEE (CRIPPA et al., 2023).

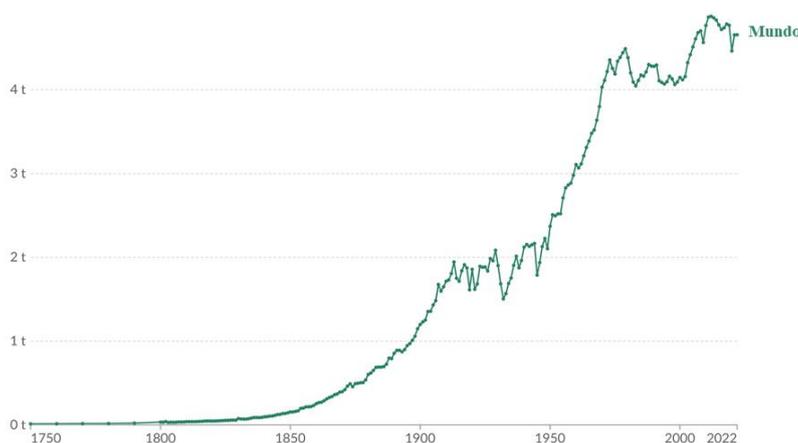


Figura 2. Emissões per capita de CO₂ no mundo até o ano 2022. Fonte: (RITCHIE; ROSADO; ROSER, 2023).

Os efeitos negativos do aumento dos GEE têm sido evidentes no aquecimento global, gerando mudanças climáticas como ondas de calor, precipitações intensas, secas e ciclones tropicais. Além de causar danos substanciais nos ecossistemas terrestres e aquáticos, reduzir a segurança alimentar, afetar a segurança hídrica, causar impactos adversos sobre saúde humana, qualidade de vida, e igualmente, dificultando os esforços para cumprir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (IPCC, 2023).

A fim de diminuir esses efeitos, entidades governamentais, instituições públicas e privadas e pesquisadores, começaram a gerar alternativas para obter energia de fontes diferentes aos combustíveis fósseis. No ano 2000, o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento

apresentou um novo paradigma de desenvolvimento em seu relatório de *Avaliação Energética Mundial*. Neste relatório, o conceito de desenvolvimento de energia sustentável foi introduzido. Em 2015, foi ainda mais reconhecido com a introdução do objetivo sete dos ODS das Nações Unidas (ODS7), que indica “Garantir o acesso à energia acessível, fiável, sustentável e moderna para todos” (GUNNARSDOTTIR et al., 2021).

A energia sustentável pode ser definida como o fornecimento de energia que atenda às necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender às suas necessidades. De forma mais clara, refere-se a energia que tem condições de ser reabastecida sem causar danos a longo prazo ao meio ambiente (HOLLAWAY, 2013). A energia sustentável inclui todas as fontes de energia renováveis, por exemplo, energia eólica, das ondas, das marés e hidrelétrica; energia solar (incluindo fotovoltaica), solar térmica, geotérmica e tecnologias de biomassa e biocombustível (LUND, 2014). Além das diversas vantagens que as energias renováveis oferecem, como oportunidades para diversificação das matrizes energéticas, diminuição do impacto ambiental, e a restauração da economia de forma sustentável. Elas também apresentam certas desvantagens e limitações em seu uso diário, como sua disponibilidade e instabilidade devido às suas características naturais, uma vez que as fontes renováveis são dependentes da localização geográfica e das condições climáticas (MARADIN, 2021). Portanto, surgiram outras alternativas para a geração de energias sustentáveis, entre as quais se destaca o Hidrogênio (H_2), como uma solução promissora para os problemas ambientais, sociais e econômicos causados pelo uso descontrolado de combustíveis fósseis. Entidades governamentais a nível mundial vêm desenvolvendo políticas e acordos para aproveitar o potencial do H_2 como energia limpa, segura e acessível para o futuro (IEA, 2019).

A Fig. 3 apresenta o esquema do estado da arte relacionado com a pesquisa. Classifica os quatro principais tópicos a serem abordados a seguir, como as características e a importância do H_2 como gerador de energia, processos de produção, armazenamento e transporte do H_2 , bem como a aplicação dos hidretos e do borohidreto de sódio ($NaBH_4$) como armazenadores do H_2 . Além do desenvolvimento dos nanomateriais como os nanocatalisadores, especialmente os nanomateriais 2D. O esquema mostra que será dada ênfase aos óxidos de metais de transição, a base dos nanomateriais sintetizados e os titanoniobatos de metais de transição.

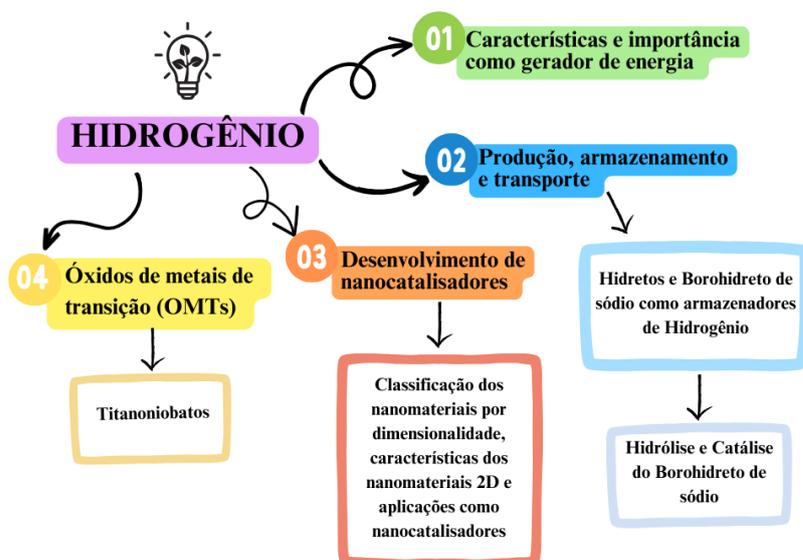


Figura 3. Esquema do estado da arte da pesquisa. Fonte: Próprio autor.

1.1.1 Hidrogênio: Características e importância como gerador de energia.

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo e o terceiro mais abundante na Terra, constituindo 75% da massa conhecida do universo. O hidrogênio atômico é o menor e mais leve elemento, composto por um elétron e um próton, possui um ponto crítico muito baixo, $T_c = -240,01 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_c = 12,96 \text{ bar}$, sendo difícil de condensar em um líquido (MØLLER et al., 2017). Devido à sua alta reatividade, o hidrogênio na natureza é quase sempre combinado com outros elementos, principalmente carbono e oxigênio (MAZLOOMI; GOMES, 2012).

Adicionalmente, o H_2 é um gás não tóxico, incolor, inodoro e inflamável. Quando é liberado ao ambiente, dissipa-se rapidamente. O conteúdo de energia do H_2 no maior valor calorífico é $141,8 \text{ MJ/kg}$ a 298 K e o menor valor corresponde a 120 MJ/kg à mesma temperatura, sendo muito maior do que da maioria dos combustíveis (por exemplo, a gasolina 44 MJ/kg a 298 K) (DAWOOD; ANDA; SHAFIULLAH, 2020). As opções de produção atuais e futuras do H_2 podem ser classificadas seguindo o código de cores, dependendo da fonte utilizada. Por exemplo, o H_2 marrom é produzido por meio da gaseificação do carvão. O H_2 cinza é produzido a partir da reforma de metano com vapor (RMV). A produção de H_2 azul segue os mesmos processos do H_2 marrom e cinza, mas o uso de captura, utilização e armazenamento de CO_2 limita as emissões de GEE. Por último, há o H_2 verde produzido por

meio da eletrólise da água com combustível renovável (IRENA; BLUERISK; INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY., 2023).

Algumas vantagens da energia do H₂ incluem seu papel como transportador de energia limpa, e seu uso como matéria-prima nas indústrias alimentícias e de microeletrônica. O H₂ também é utilizado em diversos setores da economia, como combustível para automóveis e para geração de eletricidade por meio de células de combustível. Além disso, H₂ produz emissões de escape não tóxicas, exceto em algumas proporções de equivalência (onde sua alta temperatura de chama pode resultar em níveis significativos de NO_x nos produtos de escape), onde recebe o nome de H₂ de baixa emissão (MIDILLI et al., 2005).

Embora a energia do H₂ proporcione diversos benefícios, apresenta alguns desafios a serem superados, como a redução dos custos de produção, distribuição e armazenamento. Devido à sua baixa densidade, o H₂ precisa de ser armazenado e transportado sob alta pressão, o que não o torna a fonte de energia mais segura e dificulta sua mobilidade em escala global (ZOHURI, 2018). Em vista disso, qual é o motivo do interesse e da expectativa mundial em relação ao H₂ como fonte de energia? A resposta está no fato de que o H₂ surgiu como uma opção para descarbonizar setores nos quais as emissões são difíceis de serem reduzidas e a recente crise energética global impulsionou ao H₂ como meio de reforçar a segurança energética.

Nesse contexto, o interesse dos governos pelo H₂ é evidente. Segundo a projeção realizada no Cenário de Emissões Líquidas Zero (Cenário NZE) 2023 pela IEA, até 2030, mais de 20% da demanda por H₂ comercial e combustíveis a base de H₂ será comercializada internacionalmente. Além disso, no ano 2023, um total de 41 governos já tinham uma estratégia de H₂ em vigor, alguns dos pioneiros estavam atualizando suas estratégias originais, aumentando suas ambições, e mostrando que o impulso político por trás do H₂ de baixa emissão continua forte (IEA, 2023).

O Brasil também demonstrou interesse no desenvolvimento do H₂. Em 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) lançou o Programa Brasileiro de H₂ e Sistemas de Células a Combustível (inicialmente chamado de PROCAC). Posteriormente, em 2005, esse programa foi renomeado para “Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia de H₂”, com a sigla PROH₂ (MME, 2021b). Vários projetos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) associados ao H₂ foram desenvolvidos como, por exemplo, o projeto CEMIG-Clamper

da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) com a Fundação para o Incremento da Pesquisa e do Aperfeiçoamento Industrial (FIPAI-EESC-USP), o projeto Itaipu Binacional Parque Tecnológico de Itaipu (Binacional-PTI) em parceria com a Universidade Federal do Paraná (UFPR) e o Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) por meio do Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO), entre outros (MME, 2021b). Igualmente foram desenvolvidos projetos na indústria, em particular no âmbito do projeto *Energy Big Push*, uma parceria entre a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Ministério de Minas e Energia (MME), Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), Comissão Econômica para América Latina e o Caribe (CEPAL) e vários parceiros nacionais e internacionais, especialmente a IEA (CHANTRE et al., 2022).

Na Fig. 4 pode-se observar a linha do tempo identificando as principais iniciativas brasileiras no desenvolvimento de H₂, deve-se ressaltar que, no ano 2020, o Plano Nacional de Energia – PNE 2050 aprovado pelo MME incluiu pela primeira vez o H₂ como parte da estratégia energética brasileira, como estratégia disruptiva para a descarbonização, em especial para a eletrificação do setor de transportes e mistura em redes de gás natural (EPE EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020). Além disso, em 2021, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) publicou a Resolução CNPE N° 06 de 2021, que envolve a formulação de diretrizes para o Programa Nacional do Hidrogênio (PNH₂). O programa está estruturado em seis eixos fundamentais: i) fortalecimento das bases tecnológicas; ii) capacitação e recursos humanos; iii) planejamento energético; iv) estrutura legal e regulatória; v) crescimento do mercado e competitividade; e vi) cooperação internacional, todos direcionados para alcançar o ODS7 (MME, 2021a).

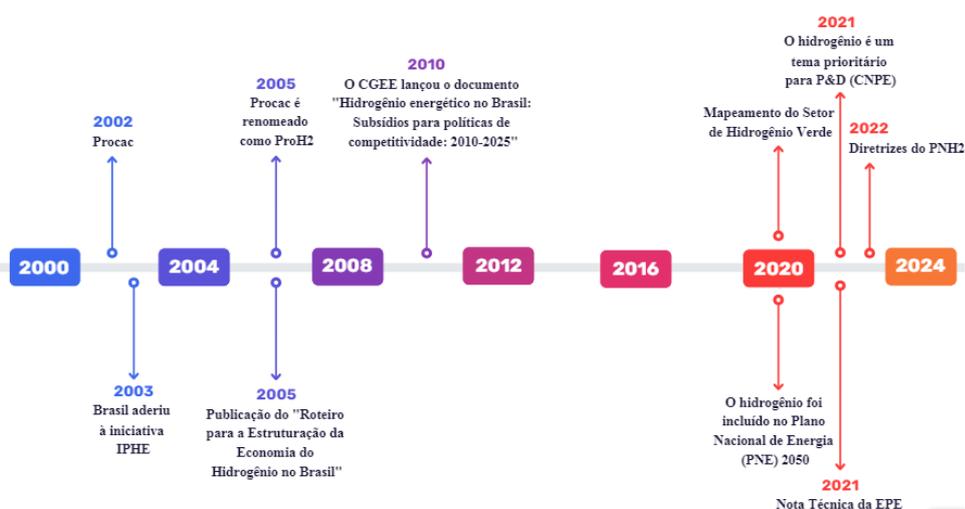


Figura 4. Linha do tempo identificando as principais iniciativas brasileiras de H₂. Fonte: Adaptado de (CHANTRE et al., 2022).

Desta forma, o Brasil possui uma vantagem competitiva em relação a outros países, sendo um dos países melhor posicionados para a produção de H₂ verde. A matriz energética do Brasil inclui 85% de fontes renováveis, e é o terceiro país no mundo que mais gera energia renovável (CEBRI, 2022). Uma pesquisa da *McKinsey & Company* (2021) confirma a posição competitiva do Brasil. De acordo com este estudo, o custo nivelado do H₂ verde brasileiro (LCOH, por suas siglas em inglês) giraria em torno de 1,50 USD/kg H₂ em 2030 e 1,25 USD/kg H₂ em 2040, comparável aos melhores locais nos EUA, Austrália, Espanha e Arábia Saudita (GURLIT et al., 2021).

1.1.2 Produção, armazenamento e transporte de H₂ verde.

As tecnologias de separação de água são processos a partir dos quais o H₂ verde pode ser obtido. A eletrólise da água é um dos métodos mais básicos de geração de H₂, a partir do movimento de elétrons que circulam continuamente em um circuito externo. Nesse processo, a água é dividida em H₂ e O₂ sob a influência da eletricidade, onde a energia usada é renovável, como a solar e a eólica, tendo como resultados zero emissão de carbono. Além da eletrólise da água, há também outros métodos, como a termólise ou a divisão termoquímica da água. Esse processo envolve a aplicação direta de energia térmica para desencadear uma série de reações químicas interativas que quebram as moléculas de água. Outro tipo de tecnologia é a fotoeletrólise, que usa a luz solar para gerar H₂ a partir da água em uma célula fotoeletroquímica

(SHIVA KUMAR; LIM, 2022), (ZAINAL et al., 2024). A hidrólise de hidretos, como a solução aquosa alcalina de borohidreto de sódio (NaBH_4), é outra estratégia atraente para geração de H_2 . A hidrólise de hidretos possui vantagens, como alto teor de H_2 (10,8% em peso) e não inflamável sob condições ambientais. (YUAN et al., 2021).

O H_2 pode ser utilizado como um meio de armazenamento de energia química. A energia capturada de fontes renováveis (por exemplo, células solares, eólicas e fotovoltaicas) pode ser armazenada como H_2 para produzir eletricidade e/ou calor, sob demanda, em locais fora da rede. A principal vantagem do armazenamento de H_2 é seu potencial de armazenamento em períodos temporais e de longo prazo (ABDIN et al., 2020). Vários transportadores de H_2 foram estudados para fins de fornecimento de H_2 em larga escala. Isso inclui amônia, H_2 liquefeito (LH_2) e transportadores de H_2 orgânico líquido (LOHCs) (RESTELLI et al., 2024). Além do armazenamento físico de H_2 , por exemplo, armazenamento de H_2 gasoso sob alta pressão (AKHTAR; DICKSON; LIU, 2021). Contudo, na implementação desses sistemas de armazenamento, surgem dificuldades, como a perda das propriedades mecânicas dos tanques de armazenamento de H_2 , especialmente a perda de ductilidade, devido às condições de alta pressão e temperatura, às quais são submetidos. Isso leva à fragilização dos tanques. Igualmente, o processo de liquefação requer grandes quantidades de energia, aumentando significativamente os custos operacionais. Os hidretos metálicos ou complexos surgem como uma tecnologia de abordagem mais viável para armazenar e transportar H_2 (DOS SANTOS; MACIEL; COSTA DE SANTANA, 2022), (NIVEDHITHA et al., 2024).

1.1.2.1 Hidretos e Borohidreto de sódio como armazenadores de H_2 .

Os hidretos formam-se a partir da reação do H_2 com metais de transição e seus ligantes em temperaturas elevadas. Eles podem ser metálicos ou complexos. Os hidretos metálicos (HM) são hidretos binários de metais de transição, têm caráter predominantemente metálico, são bons condutores, e têm uma aparência metálica ou semelhante à do grafite. Os hidretos complexos (HC) estão compostos de metais leves dos grupos 1, 2, 3, como Li, B e Al, e dão origem a uma grande variedade de complexos metal-hidrogênio. Eles são interessantes devido ao seu peso leve e ao número de átomos de hidrogênio por átomo de metal. A principal diferença entre os HM e os HC é a transição para um composto iônico ou covalente após a absorção do hidrogênio. O hidrogênio nos HC está geralmente localizado nas bordas de um tetraedro com B ou Al no centro. A carga negativa do ânion $[\text{BH}_4]^-$ e $[\text{AlH}_4]^-$, é compensada por um cátion, por exemplo,

Li ou Na. Esses compostos são conhecidos por serem estáveis e se decompõem apenas em temperaturas elevadas, normalmente acima do ponto de fusão deles (ZÜTTEL, 2003).

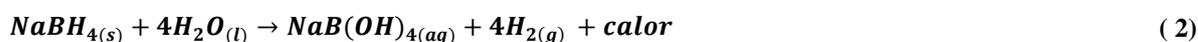
Entre os HC, o NaBH₄ é amplamente estudado e promissor para geração de H₂ via hidrólise, pirólise ou metanólise (ABDELHAMID, 2021), (WANG et al., 2022). Já na década de 1950, Schlesinger propôs pela primeira vez o uso de NaBH₄ para produzir H₂ em condições ambientais (SCHLESINGER et al., 1953). Em 2000, os pesquisadores da *Millennium Cell* publicaram dois artigos abordando seu protótipo de gerador de gás H₂ usando solução aquosa de borohidreto e catalisador de Ru (XU; ZHANG; GUO, 2022). Assim, o NaBH₄ se tornou uma alternativa para geração de H₂ verde.

1.1.2.2 Hidrólise e Catálise do NaBH₄.

A hidrólise é um método ótimo para a produção de H₂ diretamente no local onde ele é necessário. O NaBH₄ é um material que libera H₂ na reação com água, conforme descrito pela Eq. (1). Essa reação é denominada hidrólise do NaBH₄ e tem a característica de ser exotérmica ($\Delta H = -210 \text{ kJ mol}^{-1}$) e irreversível. O NaBH₄ pode ser considerado um agente de “divisão de água” porque 50% do H₂ gerado é produzido a partir da água (SANTOS; SEQUEIRA, 2011), (DEMIRCI, 2015).



A reação também pode ser escrita considerando o fato de que o NaBO₂ é sempre dissolvido em água na forma de NaB(OH)₄ ou NaBO₂·2H₂O, conforme mostrado na Eq. (2) (ZHANG et al., 2006).



O H₂ gerado pela hidrólise pode ser usado para aplicações baseadas em energia (ABDELHAMID, 2021). No entanto, o uso veicular do NaBH₄ para geração de H₂ foi rebaixado pelo Departamento de Energia dos EUA em 2007, devido a desvantagens, incluindo a reação exotérmica e a precipitação de produtos de metaborato estáveis. Apesar de tudo, soluções alcalinas aquosas de NaBH₄ são consideradas atrativas para aplicações móveis/portáteis (YU; MATTHEWS, 2011), (DEMIRCI; MIELE, 2014).

As principais vantagens da geração de H₂ cataliticamente a partir do NaBH₄ são: as soluções do NaBH₄ não são inflamáveis, os produtos de reação não são ambientalmente

tóxicos, a velocidade de geração de H_2 é facilmente controlada, o produto de reação $NaBO_2$ pode ser reciclado e o H_2 pode ser gerado mesmo em baixas temperaturas (LIU; LI, 2009).

Um dos principais tipos de catalisadores usados na hidrólise do $NaBH_4$ são os catalisadores heterogêneos, geralmente são definidos como um catalisador que tem uma fase diferente em termos de reagente ou produto (BASHIR et al., 2022). Tipicamente são materiais extremamente porosos com uma área de superfície grande (NORSKOV et al., 2014). O uso de catalisadores suportados é preferível, já que não há problema de separação do catalisador do meio de reação (SIMAGINA et al., 2008). Assim, eles podem ser usados por vários ciclos após lavagem ou tratamento.

Na maioria das publicações científicas sobre a hidrólise do $NaBH_4$, são utilizados catalisadores suportados de composição química variada, portanto, a seleção do suporte na síntese do catalisador pode afetar a atividade catalítica na reação. Além disso, o rendimento de carregamento do metal e sua dispersão podem ser aprimoradas considerando-se características como a área de superfície específica, a distribuição de tamanho de poro e o ponto isoelétrico do suporte escolhido (MÄKI-ARVELA; MURZIN, 2013).

Adicionalmente, os catalisadores com um tamanho de partícula pequeno (escala de nanopartículas) apresentam propriedades estruturais, espectroscópicas, eletrônicas, térmicas, magnéticas e químicas distintas em relação aos materiais em massa. Devido à sua elevada relação superfície-volume e ao grande número de átomos na superfície, os nanomateriais têm um desempenho eficiente como catalisadores (HUANG et al., 2020), (ABDELHAMID, 2021), (MEKUYE; ABERA, 2023).

1.1.3 Desenvolvimento de nanocatalisadores: Classificação dos nanomateriais por dimensionalidade, características dos nanomateriais 2D e aplicações.

Nos últimos anos, a nanotecnologia tem se tornado o caminho para resolver os problemas ambientais, energéticos, tecnológicos e de segurança enfrentados pela humanidade e pelos ecossistemas. Isso é resultado de que as propriedades dos materiais com dimensões nanométricas são significativamente diferentes daquelas dos materiais em massa (RAO; CHEETHAM, 2001). Do ponto de vista do tamanho, a nanotecnologia tem como foco o estudo

dos materiais em dimensões que variam aproximadamente de 1 a 100 nm (BRATOVCIC, 2019).

Com base em sua dimensionalidade, os nanomateriais podem ser classificados em dimensão zero, um, dois e três (DOLEZ, 2015), como apresentado na Fig.5. Os nanomateriais com todas as dimensões externas na nanoescala, ou seja, entre 1 e 100 nm, podem ser classificados como dimensão zero (0D), entre os quais se encontram os nanoclusters e os pontos quânticos. As nanoestruturas que possuem duas dimensões características entre 1 e 100 nm e uma dimensão não nanométrica são categorizadas como nanoestruturas unidimensionais (1D), como os nanotubos, as nanofibras e os nanofios. Quando existem nanomateriais compostos de camadas finas que podem ter uma espessura de pelo menos uma camada atômica, tendo muitos átomos na sua superfície, os materiais são categorizados como bidimensionais (2D) (SANNINO, 2021).

Os materiais que apresentam três dimensões fora da escala nanométrica acima de 100 nm e têm características de tamanho nanométrico em todas as direções, são chamados de nanoestruturas tridimensionais (3D) (SANNINO, 2021).

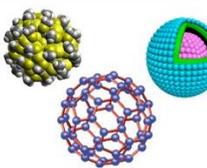
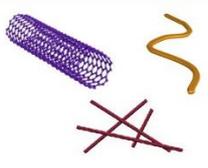
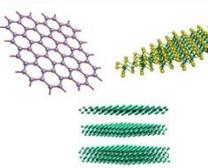
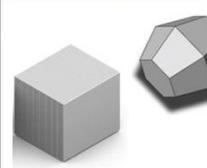
0D	1D	2D	3D
			
Nanoclusters Nanoesfera Pontos quânticos	Nanotubos Nanofibras Nanofios	Nanofolhas Nanoplacas Folhas nanoporosas	Assemblagem de nanoestruturas

Figura 5. Classificação de nanomateriais com base na dimensionalidade. (Adaptado de (ABDEL-SALAM et al., 2020), (GHOSH et al., 2014), (SCHIROWSKI, 2021), (INSUASTY et al., 2015), (HWANG et al., 2016), (KURAPATI et al., 2017), (BALLESTAR, 2014), (ONG et al., 2017), (ABD EL MONEIM et al., 2021)).

Dentro das categorias de nanomateriais, os 2D (NM2D) surgiram como uma das classes mais interessantes com características promissoras (BAIG, 2023). Em 2004, o grafeno foi descoberto por Konstantin Novoselov, Andre Geim e colaboradores a partir de grafite por esfoliação mecânica usando fita adesiva (ZHANG; CHHOWALLA; LIU, 2018). O grafeno é característico por ter estruturas em camadas, assim mesmo, está formado por uma película de carbono cristalina com espessura de um único átomo (ZHANG, 2015), com várias propriedades como excelente transparência, condutividade elétrica/térmica, grande área de superfície específica e propriedades mecânicas extraordinárias (HU et al., 2019). Embora o grafeno e os

materiais a base de grafeno não sejam o foco principal desta pesquisa, é importante ressaltar que a enorme quantidade de pesquisas na área de grafeno propiciou o desenvolvimento de novos NM2D (DERAKHSHI et al., 2022).

Os NM2D podem ser categorizados como NM2D em camadas ou sem camadas (HU et al., 2019). Os NM2D em camadas possuem uma estrutura com fortes ligações covalentes no plano e fracas forças de van der Waals (vdW) entre as camadas (AMEEN; AKHTAR; SHIN, 2020). Esses nanomateriais ultrafinos podem ser produzidos a partir de precursores laminados de maiores tamanhos. Por outro lado, os NM2D sem camadas são característicos por terem fortes ligações químicas na terceira dimensão, e também oferecem algumas propriedades eletrônicas novas devido à abundância de ligações pendentes na superfície e à óbvia distorção estrutural (DOU et al., 2017). Uma comparação detalhada entre nanomateriais em camadas e sem camadas em termos de suas propriedades estruturais, assim como alguns exemplos de cada classificação, são mostrados na Fig. 6.

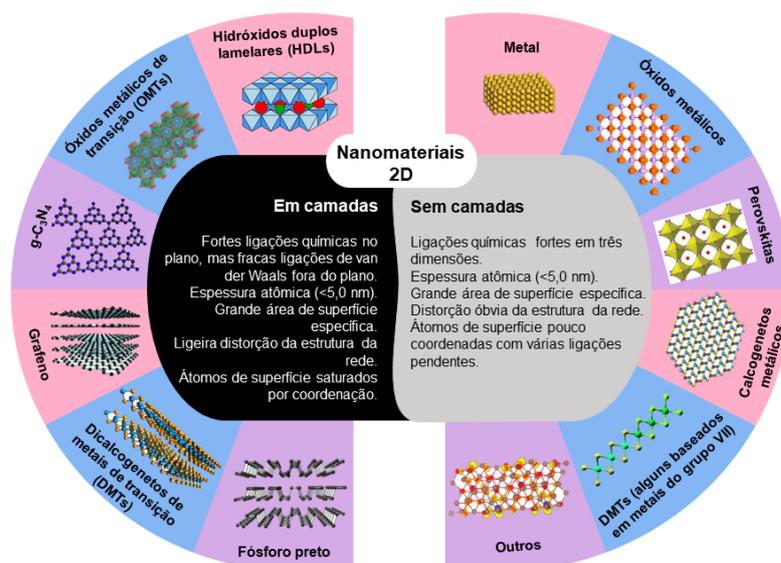


Figura 6. Comparações estruturais entre NM2D em camadas atômicas finas e sem camadas. (Adaptado de (DOU et al., 2017), (ZHOU; YANG; ZHAI, 2019), (QIAN; GU; CHEN, 2017), (KALANTAR-ZADEH et al., 2016)(YANG et al., 2019), (HUANG et al., 2011), (LI et al., 2019), (KIRUBASANKAR et al., 2022), (COTRUFO et al., 2019), (BUKHTIYAROVA, 2019), (HAYAT et al., 2022), (BAIG, 2023), (IQBAL et al., 2020), (XIE et al., 2022)).

Exemplos de materiais que se encontram entre os NM2D em camadas incluem Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), Óxidos Metálicos de Transição (OMTs), $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs), fósforo preto, entre outros (DOU et al., 2017),

(YANG et al., 2019)(KHAN et al., 2019). Dentro desse grupo, os OMTs têm sido amplamente investigados devido ao seu enorme potencial em aplicações fotocatalíticas (ZHAI et al., 2011), (PARK et al., 2014), conversão de energia eletroquímica (BROWNE; SOFER; PUMERA, 2019), armazenamento de energia (MU et al., 2015), tratamento de águas (BAI et al., 2019), além de aplicações em sistemas fotovoltaicos (GASONOO et al., 2021), proporcionando soluções para variadas problemáticas ambientais e energéticas.

1.1.4 Óxidos de Metais de Transição (OMTs).

Os OMTs são óxidos compostos por metais de transição, que possuem uma subcamada d parcialmente preenchida ou se ioniza para formar cátions com um orbital d incompleto. O que resulta em distribuições de cargas grandes dentro de suas redes, levando à separação eletrostática em escalas de comprimento de 1 a 100 nm, que geram propriedades superficiais e interfaciais locais excepcionais (KALANTAR-ZADEH et al., 2016). Os OMTs apresentam vantagens, como a capacidade de alterar sua estrutura de ligação e, portanto, seus estados de oxidação. Além de permitir facilmente sua esfoliação em estruturas 2D por várias técnicas (BROWNE; SOFER; PUMERA, 2019).

Os OMTs 2D apresentam excelente desempenho em aplicações de energia, isso se deve a que suas morfologias 2D com camadas ultrafinas fornecem grandes áreas superficiais e alta fração de átomos superficiais expostos. Ao contrário de outros NM2D, os OMTs 2D possuem uma variedade de estruturas cristalinas, que apresentam propriedades físico-químicas melhoradas, incluindo estabilidade térmica, estrutura de band gap adequada, resistência mecânica e atividade catalítica (LEI et al., 2021). Igualmente são adequados para transformações químicas a baixa temperatura sem interromper a ligação covalente nas camadas (UPPULURI et al., 2018).

1.1.4.1 Titanoniobatos.

As estruturas de muitos óxidos metálicos binários e ternários dos grupos IV, V e VI da tabela periódica contêm redes de octaedros em ziguezague, que podem consistir em um, dois, ou três octaedros que compartilham bordas em um determinado plano e, quando unidos a grupos idênticos acima e abaixo, estendem-se por todo o cristal em uma direção que geralmente é um eixo de simetria (WADSLEY, 1964). Os titanoniobatos são compostos que possuem este tipo

de estrutura e contêm átomos de titânio (Ti) e nióbio (Nb) no centro das redes de seus octaedros. O Ti é segundo metal de transição mais abundante, após do ferro (Fe), e o nono elemento mais abundante na crosta terrestre. O composto mais importante é o óxido de titânio (TiO_2). As fontes minerais de Ti incluem anatase, rutilo e brookita, cada uma abrangendo cerca de 95% de TiO_2 (LYU et al., 2017). Além disso, o TiO_2 tem sido objeto de estudo nas últimas décadas devido ao seu baixo custo, estabilidade química, não toxicidade e, mais importante, multifuncionalidade em aplicações de catálise, fotocatálise, eletrônica, fotovoltaica e biomédica (WANG; SASAKI, 2014). Entretanto, a presença de Nb na natureza está associada ao pegmatito na forma de columbita, tantalita ou massa de carbonatitos alcalinos, constituindo o mineral denominado pirocloro (ALVES; DOS REIS COUTINHO, 2015). O Nb é conhecido por sua excelente resistência à corrosão, alto ponto de fusão e propriedades supercondutoras (MCCAFFREY et al., 2023). Cabe ressaltar que o Brasil é o principal produtor mundial de Nb, respondendo por aproximadamente 89% da produção global, seguido pela Canadá, com cerca de 8%. Segundo as estatísticas de comércio internacional sob a Tabela Tarifária Harmonizada dos Estados Unidos, as exportações totais de ferronióbio do Brasil foram 56700 toneladas de janeiro a agosto de 2022. A maior parte das exportações do Brasil foram enviadas para a China, seguida por Holanda e Singapura (FRIEDLINE, 2023). Assim, é importante destacar o futuro promissor para o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em Nb no Brasil, graças às abundantes reservas do país. Como o desenvolvimento de materiais como os titanoniobatos que podem ser usados em diversas aplicações.

O titanoniobato de potássio (KTiNbO_5) como mostrado na Fig. 7, é um material com essas características estruturais em camadas e foi descrito pela primeira vez por A.D. Wadsley em 1963. Esse material foi preparado mediante uma reação em estado sólido a uma temperatura de 1150°C . Conforme os resultados cristalográficos reportados por A.D. Wadsley, o KTiNbO_5 foi definido com uma simetria octaédrica e pertencendo ao grupo espacial $Pnma$.

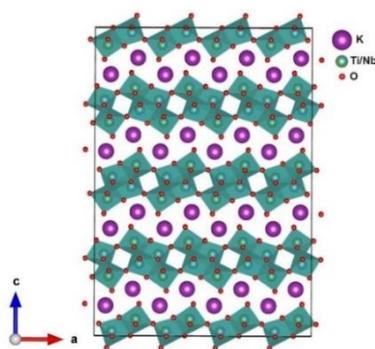


Figura 7. Estrutura do KTiNbO_5 visualizada e modificada usando o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). Fonte: Próprio autor.

O KTiNbO_5 é um importante composto semiconductor e possui atividade fotocatalítica para evolução de H_2 (DU et al., 2003). Além disso, sua alta eficiência fotocatalítica é atribuída à utilização de seu espaço entre camadas como sítios de reação (LI; HAKUTA; HAYASHI, 2005).

Essa estrutura é suscetível a reações topotáticas; por exemplo, em soluções fortemente ácidas, os prótons deslocam estequiometricamente os íons K^+ e estabilizam a estrutura por meio da ligação de hidrogênio. Os materiais intercalados resultantes podem ser estudados por seu próprio interesse ou usados como uma etapa intermediária na preparação da estrutura para outras reações (LAMBERT et al., 1989). O Titanoniobato protonado (HTiNbO_5) é um material resultante da troca iônica de íons K^+ no KTiNbO_5 por íons H^+ usando ácido, sintetizado pela primeira vez por H. Rebbah e outros, em 1979, sua estrutura é mostrada na Fig. 8 (H. REBBAH, 1979). Como um material multifuncional, o HTiNbO_5 tem sido amplamente investigado em muitos campos devido às suas características, como a fotoluminescência e propriedades dielétricas (YUAN et al., 2019).

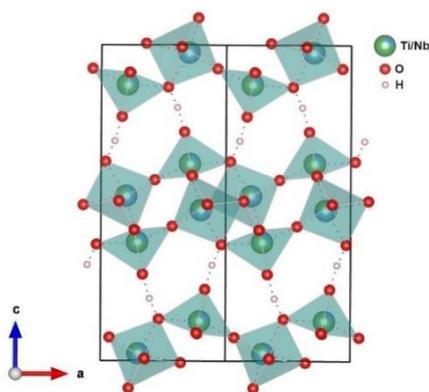


Figura 8. Estrutura do HTiNbO₅ visualizada e modificada usando o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). Fonte: Próprio autor.

Após a protonação, as estruturas em camadas protonadas apresentam uma acidez sólida distinta, na qual o espaçamento entre camadas e a densidade de carga são parâmetros importantes que afetam os processos de intercalação e esfoliação.

Os titanoniobatos têm a característica de serem compostos em camadas, que têm a possibilidade de serem esfoliados, ou seja, sua estrutura 3D pode ser fragmentada em folhas individuais de camadas hospedeiras, obtendo grandes áreas de superfície. As nanofolhas resultantes são derivadas do processo de esfoliação química por via úmida. Esses materiais mantêm uma cristalinidade única muito alta dentro das nanofolhas individuais e apresentam cargas de superfície que proporcionam uma excelente dispersão coloidal (WANG et al., 2018b). Para obter uma boa esfoliação, é necessário usar espécies volumosas que substituam os prótons entre camadas e reduzam a interação hospedeiro-hóspede, como os íons de tetrabutylamônio (Bu₄N⁺). Esses íons, do tipo amônio quaternário orgânico, têm cadeias de butil que se estendem em quatro direções, de modo que seu tamanho é bastante grande (~1,2 nm), além de que eles têm baixa densidade de carga superficial (WANG; SASAKI, 2014).

Nos últimos anos, o interesse pelos titanoniobatos aumentou significativamente. Diferentes pesquisas têm feito modificações em sua estrutura gerando novos compostos como, por exemplo, a síntese de ânodos nanohíbridos HTiNbO₅/H-Ti₃C₂T_x 2D para aplicação em baterias de íons de lítio ultrarrápidas (ZHENG et al., 2021), nanocompósito FeTMPyP/Ti₅NbO₁₄ sintetizado para detecção de ácido úrico (WANG et al., 2021b), a síntese de fotocatalisadores nanocompósitos de CdS/HTiNbO₅ com aplicação na região de luz visível (ZHU et al., 2020), a preparação de nanofolhas de titanoniobatos modificadas com

polidopamina (TNO@PDA_nss) como material promissor para obter capacitores de alta densidade de energia (HU et al., 2022), a síntese de um nanocompósito em camadas CoTMPyP/Ti₅NbO₁₄, que apresentou excelentes resultados na eletrocatalise de ácido ascórbico (WU et al., 2020), entre outros.

Embora os titanoniobatos sejam conhecidos há bastante tempo, sua potencialidade como material de partida para a obtenção de titanoniobatos de complexos metais de transição para aplicações de evolução de H₂ foi pouco explorada nas últimas décadas. Assim, a presente pesquisa teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição de manganês (II), cobre (II), cobalto (II) e rutênio (II) para o desenvolvimento de reações catalíticas de evolução de H₂ com NaBH₄.

1.2 Objetivo geral

O principal objetivo desta pesquisa foi sintetizar e caracterizar nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Ru^{2+}), utilizando 2,2'-bipiridina como ligante e depositando nanopartículas de platina (NPs Pt), para serem testados e estudados em reações catalíticas de evolução de H_2 com NaBH_4 .

1.2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Ru^{2+}), utilizando 2,2'-bipiridina como ligante e depositando nanopartículas de platina (NPs Pt).
- Realizar testes de evolução de H_2 usando NaBH_4 .
- Avaliar os parâmetros da reação de NaBH_4 para evolução de H_2 com o nanocompósito que apresente a maior taxa de geração de H_2 (HGR).
- Realizar um estudo sobre o estado de desenvolvimento e a prospecção tecnológica dos compostos de titanoniobatos na área de catálise para produção de H_2 por meio de uma análise bibliométrica e patentométrica.

CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, apresenta-se a metodologia utilizada, que será dividida em duas partes principais. Inicialmente são descritos os reagentes, os equipamentos e a metodologia usada na síntese dos materiais. Em seguida, detalha-se a metodologia dos testes de evolução de H₂ via reação NaBH₄.

2.1 Reagentes e solventes

K₂CO₃ (Synth, P.A., M.M. 138,21 g mol⁻¹), TiO₂ (M.M. 79,86 g mol⁻¹), e Nb₂O₅ (Merck, P.A., M.M. 256,81 g mol⁻¹), HNO₃ (Qhemis, P.A., 65%, M.M. 63,01 g mol⁻¹), Bu₄NOH·30H₂O (Sigma Aldrich, 98%, M.M. 799,93 g mol⁻¹), C₁₀H₈N₂ (Aldrich Chemical Company INC, P.A., M.M. 156,19 g mol⁻¹), Álcool etílico absoluto (Synth, P.A., M.M. 46,07 g mol⁻¹), MnCl₂ anidrido (Strem Chemicals, 98%, M.M. 125,84 g mol⁻¹), CuCl₂·2H₂O (Sigma Aldrich, P.A., M.M. 170,48 g mol⁻¹), Tetrahidrofurano (QUIMEX, P.A., M.M. 72,11 g mol⁻¹), CoCl₂·6H₂O (VETEC, P.A., M.M. 273,93 g mol⁻¹), RuCl₃·xH₂O (Strem Chemicals, M.M. 207,43, CAS# 14898-67-0), NaH₂PO₂·H₂O (M.M. 105,99 g mol⁻¹), KCl (Reagen, P.A., M.M. 74,56 g mol⁻¹), Éter Etílico (CRQ, P.A., M.M. 74,12 g mol⁻¹), H₂PtCl₆·6H₂O (Sigma Aldrich, ≥ 37,5% Pt, M.M. 517,89 g mol⁻¹, CAS# 18497-13-7) e o NaBH₄ (Sigma Aldrich, ≥98,0%, M.M. 37,83 g mol⁻¹, CAS# 16940-99-2).

2.2 Equipamentos

2.2.1 Difração de raios X (DRX).

A difração de raios X em pó (DRX) foi realizada em um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV do Laboratório de Difração de Raios X do Serviço de Nanotecnologia (SENAN) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), operado a uma tensão de 40 kV e 30 mA de corrente, com uma faixa angular de 2° a 90° (2θ), a uma velocidade de varredura de 0,5° min⁻¹. Utilizando uma fonte de cobre monocromatizada (Kα1, λ= 1,54 Å).

Para calcular a distância interlamelar entre as camadas (d), foi usada a equação de Bragg Eq.(3), que estabelece a condição principal que deve ser cumprida para que ocorra a difração (CULLITY, 1978), conforme descrito a seguir:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

Onde n é a ordem de interferência, neste caso correspondente a 1, ou seja, uma reflexão de primeira ordem. λ é o comprimento de onda dos raios X, que corresponde à fonte de cobre monocromatizada usada ($K\alpha_1$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). θ é o ângulo entre o feixe refletido e o plano formado pela superfície do composto (SINGH, 2016).

Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados por meio da equação de Debye-Scherrer Eq.(4), que permite estimar o tamanho das partículas de cristais muito pequenos a partir da largura medida de suas curvas de difração (CULLITY, 1978), conforme detalhado a seguir:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Onde t é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda do raio X, k é uma constante relacionada com a forma cristalina na faixa de 0,87-1,0 (PABISCH et al., 2013), e para esferas o valor é 0,9. β é expressado como a largura total à média altura (*FWHM- Full Width at Half Maximum*) do pico mais intenso em radianos. θ representa o ângulo de Bragg em radianos. Assim, um tamanho de cristal decrescente leva a um alargamento dos picos, pois a largura do pico é inversamente proporcional ao comprimento médio do cristalito. A largura do pico de maior intensidade dos difratogramas é ajustada usando a função Lorentziana (MUNIZ et al., 2016).

Além de isso, dois componentes contribuem para o alargamento β , o alargamento do cristalito β_M e o alargamento instrumental β_S Eq. (5), que corresponde ao padrão de difração do monocristal de referência do equipamento. O cálculo do alargamento médio do cristalito é, portanto, escrito como:

$$\beta = \sqrt{\beta_M^2 - \beta_S^2} \quad (5)$$

O valor obtido para o alargamento médio do padrão instrumental (β_S) foi de $0,12082^\circ$.

2.2.2 Análise termogravimétrica.

O comportamento térmico das amostras foi analisado por Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), e os resultados foram obtidos na termobalança DTG60H Shimadzu em atmosfera inerte de nitrogênio sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹ de 30 a 800 °C. Utilizou-se um cadinho de alumina aberto. Durante o ciclo de aquecimento, a temperatura foi aumentando a uma taxa de 10°C min⁻¹. As curvas TG foram derivadas em 1ª ordem para a confirmação dos fenômenos térmicos.

2.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os experimentos usando a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados num espectrômetro Frontier PerkinElmer, com uma faixa de medição de 550 a 4000 cm⁻¹. Foram realizados 16 scans para cada amostra.

2.2.4 Espectroscopia de Raman.

Os experimentos usando a Espectroscopia Raman foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw 16 InVia) equipado com um Nd-YAG ($\lambda_0 = 514$ nm) e uma lente objetiva 50x (Olympus B x 17 41). O tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10 s.

2.2.1 Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.

A espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi empregada para investigar a estrutura das bandas eletrônicas do sólido. As medidas de UV-Vis das amostras foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro modelo UV-2600 SHIMADZU, configurado no modo de reflectância difusa. Foram utilizados comprimentos de

onda na faixa de 190 nm e 1400 nm para obtenção dos espectros. As análises foram feitas na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) sob a coordenação do Professor Fabrício Vieira de Andrade.

Os resultados de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis foram analisados pela teoria desenvolvida por Kubelka e Munk (KORTUM; BRAUN; HERZOG, 1963), usando a Eq. (6).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (6)$$

Onde K é o coeficiente de absorção (duas vezes o coeficiente de absorção da lei de Beer), S é duas vezes o coeficiente de dispersão da amostra e R é o valor da reflectância.

Adicionalmente, o método de Tauc relaciona o coeficiente de absorção óptica (α) de um semicondutor com a energia ($h\nu$), o que permite estimar a energia de banda proibida óptica (E_g) dos materiais sintetizados (JUBU et al., 2022), a Eq. (7) descreve o método mencionado.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad (7)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, C é uma constante e n é um coeficiente que depende do tipo de transição eletrônica, sendo $n=1/2$ para transição direta permitida, $n=3/2$ para transição direta proibida, $n=2$ para transição indireta permitida e $n=3$ para transição indireta proibida (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019). Relacionando a Eq. (6) e Eq. (7), origina-se a Eq. (8).

$$(F(R_{\infty})h\nu)^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad (8)$$

O gráfico de $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ é plotado para determinar o E_g , que é obtido extrapolando a região do espectro que mostra um aumento linear na absorção de luz, também chamada linha de Tauc, é ajustada na região mais linear para interceptar o eixo horizontal e assim obter o valor E_g (JUBU et al., 2022).

2.2.2 Potencial Zeta.

A carga superficial e a estabilidade da suspensão de nanopartículas foram determinadas usando um equipamento Zetasiser ZS Nanoseries, Malvem instruments, do laboratório LEMB, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os materiais foram dispersos com um ultrassom de ponta a uma amplitude de 35% durante 5 min e depositadas em cubetas de poliestireno (DTS 0112) para as análises.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio FEI Quanta 200 FEG, com tensão de aceleração de 2 kV a 30 kV do Centro de Microscopia da UFMG, a fim de estudar a morfologia dos materiais. Os materiais foram previamente dispersos por ultrassom em álcool isopropílico, as amostras KTiNbO_5 e HTiNbO_5 foram depositadas sobre grades com filme de carbono, e as outras amostras (material nanoparticulado) foram depositadas sobre grades, usando pedaços de silício como suporte.

A técnica de espectroscopia de Raios-X por dispersão de elétrons (EDS) foi realizada utilizando um microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-6010LA, com tensão de aceleração de 20 kV, que conta com um detector EDS. As análises foram realizadas no Departamento de Física da UFV. Os materiais foram depositados sobre grades com filme de carbono, além de fazer uma deposição de ouro sobre a amostra.

Para a amostra NPs Pt/CoTiNb a microanálise por EDS foi feita em um microscópio FEI Tecnai G2-20 SuperTwin 60-200 kV do Centro de Microscopia da UFMG. A amostra foi previamente dispersa por ultrassom em álcool isopropílico e depositada em grids de cobre e carbono.

2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Imagem de alta resolução (HRTEM) e padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, as imagens alta resolução (HRTEM) e a análise de fase cristalográfica e amorfa por difração de elétrons (SAED) foram feitas em um microscópio FEI Tecnai G2-20 SuperTwin 60-200 kV do Centro de Microscopia da UFMG. Os materiais foram previamente dispersas por ultrassom em álcool isopropílico e depositadas em grids de cobre e carbono.

2.3 Síntese dos compostos.

Para obter os compostos de interesse, o material de partida foi sintetizado em três etapas: reação em estado sólido, troca iônica ácida e esfoliação para a formação de nanofolhas de $TiNbO_5$, conforme descrito na Fig. 9. Além disso, os quatro complexos de metais de transição de Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Ru^{2+} foram sintetizados usando 2,2'-bipiridina como ligante. Cada um desses complexos reagiu com o material esfoliado para dar origem aos nanocompósitos desejados.

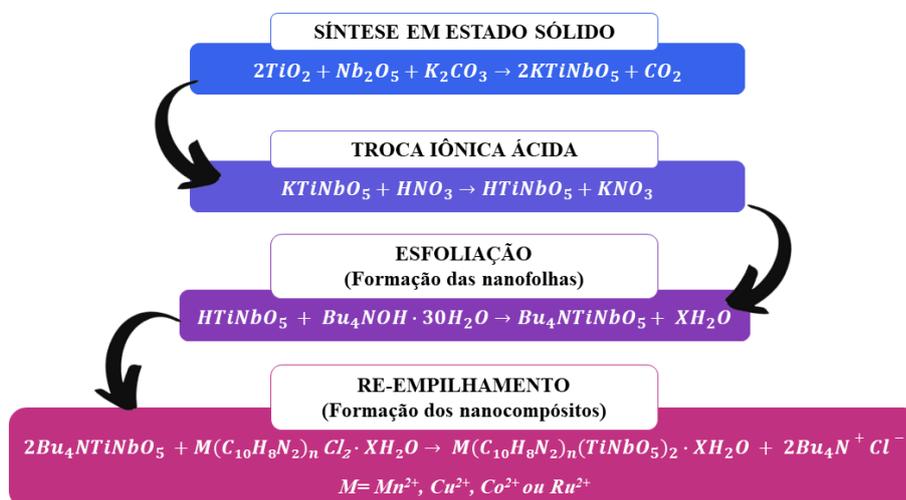


Figura 9. Esquema de síntese dos nanocompósitos de titanoniobatos de complexos de metais de transição.

2.3.1 Síntese em estado sólido do KTiNbO_5 .

O KTiNbO_5 foi sintetizado pelo método de estado sólido em alta temperatura, conforme descrito por (MIN et al., 2015), (THOMAS; KARPPINEN, 2017) e (WEI; GUO; LI, 2019) com algumas modificações. Foram moídas quantidades estequiométricas de K_2CO_3 , TiO_2 e Nb_2O_5 (2:1:1), e em seguida a mistura resultante foi comprimida na forma de pastilhas. Foram colocadas em um cadinho de alumina e aquecidas em um forno elétrico de alta temperatura em ar, marca Nabertherm GmbH 12kW-220V do Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC) da UFMG. Foi usada a seguinte rampa de aquecimento: a temperatura foi elevada de 20 a 1100°C a uma taxa de 5°C min⁻¹ e mantida a 1100°C por 12h. Em seguida, o forno foi resfriado a 20°C com uma taxa de 5°C min⁻¹. A reação é mostrada na Eq. (9). Depois do aquecimento, as pastilhas foram moídas, misturadas usando um almofariz e depois refeitas. Seguiu-se o mesmo processo de aquecimento e resfriamento. O KTiNbO_5 resultando foi moído novamente, lavado com água destilada quente e secado a 110°C por 8 h. Na Fig. 10, apresenta-se o esquema do procedimento descrito anteriormente.

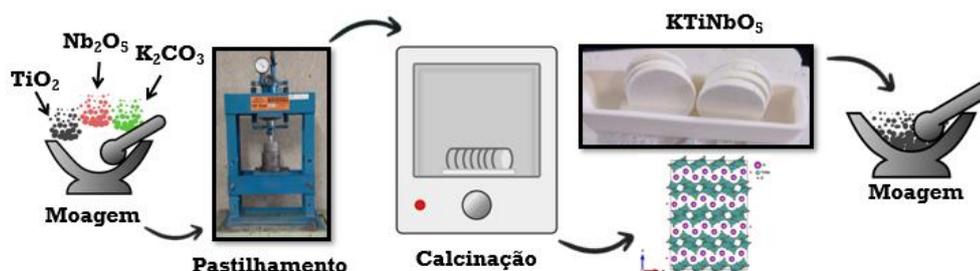


Figura 10. Esquema para de sínteses do KTiNbO_5 . Fonte: Próprio autor.

2.3.2 Reação de troca iônica do KTiNbO_5 em meio ácido para obter o HTiNbO_5 .

O HTiNbO_5 foi preparado seguindo as metodologias estabelecidas por (ZHANG et al., 2016) e (LIU et al., 2021) com algumas modificações. 10 gramas de KTiNbO_5 moído foi imerso em 100 mL de HNO_3 4 mol L⁻¹ durante 20 h em refluxo e agitação a 100°C. A reação é apresentada na Eq. (10). A cada 5 h o sólido foi filtrado e lavado com água destilada quente

para remover o excesso de ácido, seguido da substituição da solução de HNO_3 por uma nova. O sólido foi secado no forno a 110°C por 8 h. O procedimento está ilustrado na Fig.11.

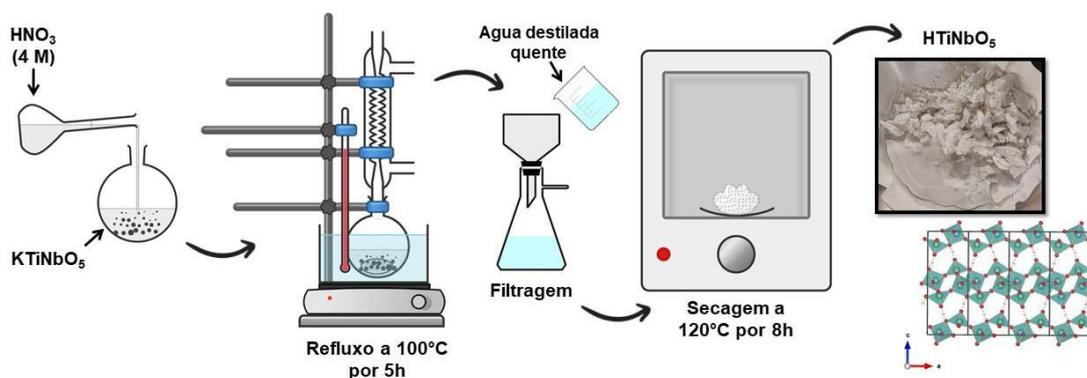
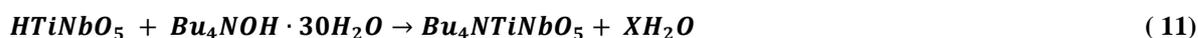


Figura 11. Esquema para preparação do HTiNbO_5 . Fonte: Próprio autor.

2.3.3 Esfoliação do HTiNbO_5 .

O Titanoniobato tetrabutilamônio ($\text{Bu}_4\text{NTiNbO}_5$) foi preparado a partir da esfoliação do HTiNbO_5 usando a metodologia estabelecida por (WEI; GUO; LI, 2019), (ZHU et al., 2020) e (WU et al., 2020) com algumas modificações. Três gramas de HTiNbO_5 foram misturadas com 250 mL de água destilada em um balão de 500 mL. Em seguida, foram adicionados gota a gota 50 mL de uma solução de $\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($0,297 \text{ mol L}^{-1}$). A solução foi tampada para evitar a contaminação com CO_2 atmosférico e foi mantida sob agitação constante por 7 dias. A reação está descrita na Eq. (11). Após esse período, foi realizada a diálise da solução para remover o excesso de $\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, trocando-se a água destilada diariamente e monitorando o pH. A diálise foi feita durante 3 dias até a obtenção de um pH próximo a 7,0. A seguir, a solução coloidal obtida foi centrifugada a 12000 rpm por 25 min. A concentração da solução coloidal foi determinada pela adição de HNO_3 em uma proporção molar de 1:1 a 20 mL de $\text{Bu}_4\text{NTiNbO}_5$. A concentração média obtida foi de $1,4\% \text{ m v}^{-1}$. Na Fig. 12, pode-se observar o esquema do procedimento realizado.



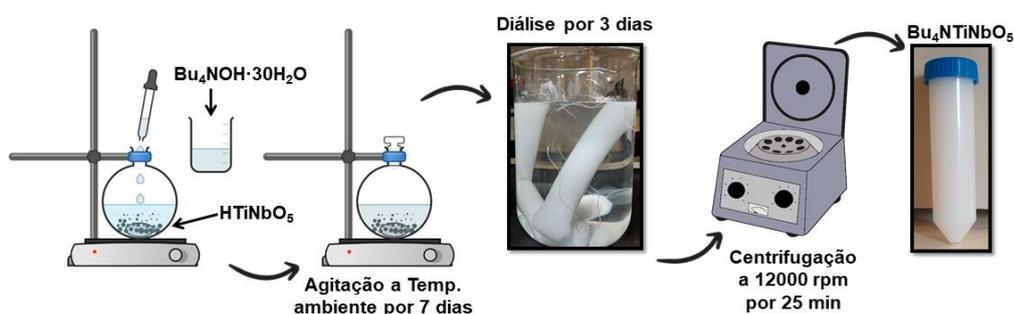


Figura 12. Esquema do procedimento de síntese do $Bu_4NTiNbO_5$. Fonte: Próprio autor.

2.3.4 Re-empilhamento das nanofolhas de $TiNbO_5$ com HNO_3 .

As nanofolhas de $HTiNbO_5$ -NS foram obtidas utilizando o procedimento adotado por (TAKAGAKI et al., 2003), (ZHU et al., 2020) e (LIU et al., 2021) com algumas modificações. A adição de uma solução aquosa de HNO_3 ($1,2 \text{ mol L}^{-1}$, 25 mL) a 134 mL da solução coloidal resultou na agregação imediata das nanofolhas como precipitado. O sólido foi filtrado e lavado com água destilada até que o pH do filtrado atingisse um valor de 7,0. Finalmente o $HTiNbO_5$ -NS foi secado a 110°C durante 8h. Na Eq. (12) mostra-se a reação correspondente.



2.3.5 Síntese dos complexos de metais de transição.

2.3.5.1 Síntese do dicloreto de bis(2,2'-bipiridina) manganês (II).

Para a preparação do dicloreto de bis(2,2'-bipiridina) manganês (II) ($Mn(bpy)_2Cl_2$), a metodologia utilizada foi a descrita por (MCCANN et al., 1998) com algumas modificações. Foi preparada uma solução de 0,984 g de 2,2'-bipiridina ($C_{10}H_8N_2$) (bpy) em 30 mL de álcool etílico. A solução foi adicionada a um balão de 100 mL sob agitação. Em seguida, 0,396 g de $MnCl_2$ foram cuidadosamente adicionados à solução sob agitação em uma proporção molar 2:1. Após isso, foi aquecida suavemente (sem ferver) e agitada por 30 min. A solução foi filtrada e o precipitado amarelo foi obtido lavado com pequenas porções de álcool etílico. O complexo

foi secado a 100°C por 3 h para remover o excesso de solvente. Na Eq. (13) apresenta-se a reação.



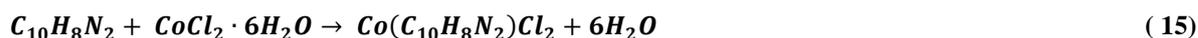
2.3.5.2 Síntese do dicloreto de (2,2'-bipiridina) cobre (II).

O dicloreto de (2,2'-bipiridina) cobre (II) (Cu(bpy)Cl₂) foi preparado de acordo com a metodologia descrita por (MOHR et al., 2005) com algumas modificações. Foi preparada uma solução contendo 0,542 g (3,17 mmol) de CuCl₂·2H₂O em 15 mL de tetrahidrofurano (THF) e outra solução contendo 0,577 g (3,69 mmol) de bpy em 10 mL de THF. A solução de cloreto de cobre foi transferida para um balão de 100 mL sob agitação. Ao se adicionar lentamente a solução de bpy ao balão anterior, ocorreu a imediata formação de um sólido azul turquesa. O sólido foi filtrado e secado a 70°C por 6 h. Na Eq. (14) pode-se observar a reação correspondente.



2.3.5.3 Síntese do dicloreto de (2,2'-bipiridina) cobalto (II).

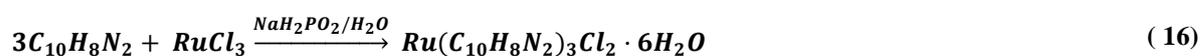
Para a síntese do dicloreto de (2,2'-bipiridina) cobalto (II) (Co(bpy)Cl₂), empregou-se o método publicado na literatura (KHRIZANFOROV et al., 2018) com algumas modificações. Duas soluções foram preparadas: uma contendo 2,85 g (18,3 mmol) de bpy em 50 mL de álcool etílico, e a outra contendo 4,354 g (18,3 mmol) de CoCl₂·6H₂O em 100 mL de álcool etílico. A solução de cloreto de cobalto foi introduzida em um balão de 250 mL sob agitação. Posteriormente, a solução contendo bpy foi adicionada gota a gota. A mistura foi mantida sob agitação por 1 h, resultando na formação de um sólido azul escuro. Este sólido foi filtrado e posterior lavado com pequenas porções de álcool etílico. O sólido obtido foi deixado à temperatura ambiente para a evaporação do solvente. A reação realizada é mostrada na Eq. (15).



2.3.5.4 Síntese do dicloreto de tris(2,2'-bipiridina) rutênio (II).

O dicloreto de tris(2,2'-bipiridina) rutênio (II) foi feito de acordo com a literatura (BROOMHEAD; YOUNG, 1982) com algumas modificações. O RuCl₃ foi seco na estufa a 120°C por 3 h. Em seguida, foi moído em um almofariz e colocado novamente na estufa a

120°C por mais 1 h. Foram pesados 0,403 g (1,93 mmol) de RuCl_3 seco e 0,907 g (5,76 mmol) de bpy. Todos os reagentes foram transferidos para um balão de 100 mL com 40 mL de água destilada e 2 mL de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A solução resultante foi refluxada por 40 min. Posteriormente, a mistura foi filtrada para separar o material não dissolvido remanescente. A fase líquida resultante foi colocada em um béquer de 100 mL, ao qual foram adicionados 12,6 g de KCl, e aquecida em seguida até a ebulição. Quando uma solução vermelho-escura foi formada, deixou-se esfriar à temperatura ambiente, e cristais vermelhos foram produzidos. O sólido cristalino vermelho foi separado por filtração, lavado com éter etílico e secado à temperatura ambiente. Na Eq. (16) pode-se observar a reação correspondente.



2.3.6 Síntese de nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição por re-empilhamento de nanofolhas pelo método de floculação.

Os nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição foram preparados de acordo com o procedimento descrito por (AKTER; SAUPE, 2018) com algumas modificações. Na Fig. 13, pode-se observar a montagem das reações e os nanocompósitos obtidos.

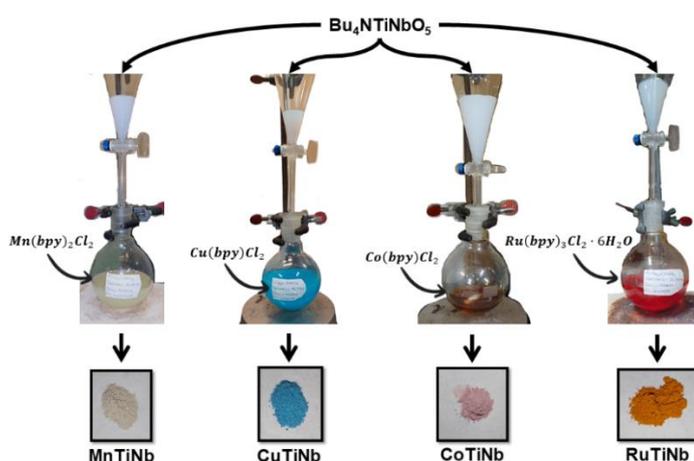


Figura 13. Síntese de nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição. Fonte: Próprio autor.

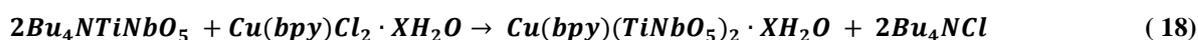
2.3.6.1 Síntese do $Mn(bpy)_2(TiNbO_5)_2 \cdot XH_2O$.

Foi preparada uma solução diluindo-se 1,352 g do $Mn(bpy)_2Cl_2$ (o complexo foi adicionado em excesso, 5 vezes sua massa) em 50 mL de água destilada. Em seguida, foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL, ao qual adicionou-se posteriormente gota a gota, 40 mL de $Bu_4NTiNbO_5$ (1,42% $m v^{-1}$). A solução foi tampada e deixada em agitação durante 72 h. O produto obtido foi filtrado e lavado com água destilada quente até que o filtrado ficasse incolor. O sólido branco separado por filtração foi lavado com álcool etílico e seco a 70°C por 7 h. A possível reação pode ser observada na Eq. (17). O produto proposto $Mn(bpy)_2(TiNbO_5)_2 \cdot XH_2O$ foi denominado MnTiNb.



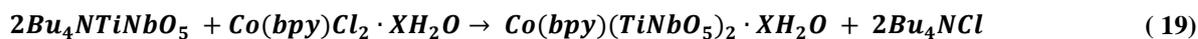
2.3.6.2 Síntese do $Cu(bpy)(TiNbO_5)_2 \cdot XH_2O$.

Uma solução do $Cu(bpy)Cl_2$ foi preparada pela dissolução de 1,098 g do complexo (o complexo foi adicionado em excesso, 5 vezes sua massa) em 100 mL de água destilada. Esta solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL, ao qual foram adicionados, gota a gota, 49 mL de $Bu_4NTiNbO_5$ (1,42% $m v^{-1}$). A solução foi tampada e mantida sob agitação durante 72 h. O produto resultante foi filtrado e lavado com água destilada fervente até que o filtrado se apresentasse incolor. Posteriormente, foi lavado com álcool etílico. O sólido foi seco a 70°C durante 7 h, resultando em um sólido azul. A Eq. (18) mostra a possível reação correspondente. O produto proposto $Cu(bpy)(TiNbO_5)_2 \cdot XH_2O$ foi designado como CuTiNb.



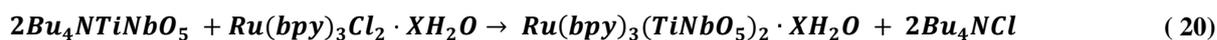
2.3.6.3 Síntese do $Co(bpy)(TiNbO_5)_2 \cdot XH_2O$.

Preparou-se uma solução do $Co(bpy)Cl_2$, diluindo 1,09 g do complexo (utilizando em excesso, com uma quantidade cinco vezes superior) em 25 mL de água destilada. Esta solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, 50 mL de $Bu_4NTiNbO_5$ (1,42% $m v^{-1}$). A solução foi tampada e mantida sob agitação contínua por 72 h. O produto formado foi filtrado e lavado com água destilada fervente até que o filtrado se tornasse incolor. Após isso, o produto foi lavado com álcool etílico e secado a 70°C durante 7 h. Foi obtido um sólido rosa. Na Eq. (19) observa-se a possível reação. O produto proposto $Co(bpy)(TiNbO_5)_2 \cdot XH_2O$ foi denominado CoTiNb.



2.3.6.4 Síntese do $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{TiNbO}_5)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$.

Foi preparada uma solução do complexo de rutênio pela dissolução de 1,480 g do complexo (adicionado em excesso, quatro vezes sua massa), em 75 mL de água destilada. A solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL, ao qual foram adicionados 32 mL de $\text{Bu}_4\text{NTiNbO}_5$ (1,42% m v^{-1}), gota a gota. A mistura foi tampada e mantida sob agitação constante por 72 h. Após esse período, o produto formado foi filtrado e lavado com água destilada fervente até que o filtrado estivesse incolor. O produto foi lavado com álcool etílico e seco a 70°C por 7h. O resultado foi um sólido vermelho. Na Eq. (20) pode-se observar a possível reação. O produto proposto $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{TiNbO}_5)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ foi denominado RuTiNb.



2.3.7 Deposição de nanopartículas de platina (NPs Pt) nos materiais de partida e nos nanocompósitos de titanoniobatos.

A deposição de NPs Pt e os testes de evolução de H_2 foram feitos em colaboração com as alunas de doutorado Noemí Cristina Silva de Souza e Gessica do Carmo Dias, e a aluna de iniciação científica Verônica Evangelista Machado no Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental LaNaQua do Departamento de Química da UFV sob a coordenação da Professora Renata Pereira Lopes Moreira.

As NPs Pt foram depositadas nos materiais de partida e nos nanocompósitos de titanoniobatos seguindo o procedimento descrito por (JUNIOR; SPERANDIO; LOPES, 2024) com algumas modificações. 10 mg do material foram pesados e misturados em 5 mL de água tipo II. Após 10 min de agitação, foram adicionados 120 μL de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol% (0,0417 mol L^{-1}). Novamente, a solução foi deixada em agitação por 10 min. Foi adicionado 1 mmol de NaBH_4 (concentração 3,8%). Subsequentemente o material foi agitado por 10 min e centrifugado a 4000 rpm durante 10 min, o sobrenadante foi descartado e o material foi lavado com água tipo II. O processo de lavagem foi repetido três vezes. Na Fig. 14 mostra-se o esquema do procedimento.

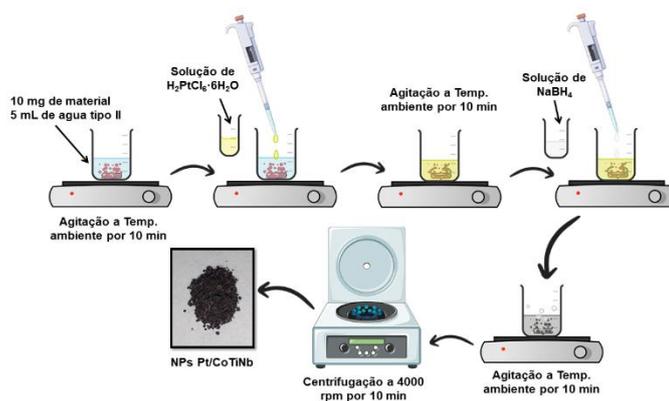


Figura 14. Esquema do procedimento de deposição das NPs Pt nos nanocompósitos de titanoniobatos. Fonte: Próprio autor.

2.4 Testes de evolução de H₂.

O sistema de reação foi composto por um tubo Rettberg Schlenk e um banho com temperatura controlada (28,4 °C) e sistema de agitação, no qual foi adicionado o material, contendo um volume de 2 mL de água. A entrada de reagentes foi fechada imediatamente após a adição do material com um septo de borracha. A segunda entrada foi conectada com uma mangueira ligada a uma bureta de 25 mL cheia de água. Após nivelar o volume da bureta em zero, foi injetado 1,0 mL de uma solução de NaBH₄ de 0,5 mol L⁻¹. Na Fig. 15, pode-se observar o esquema do reator de evolução de H₂.

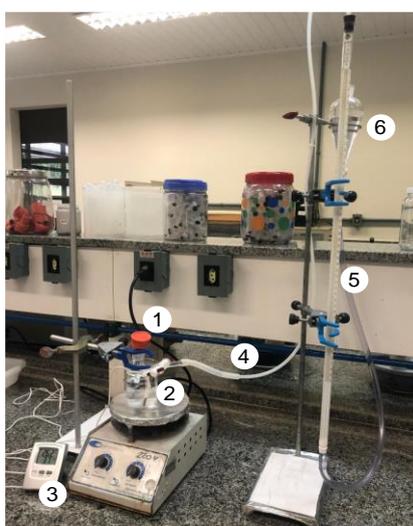


Figura 15. Reator de evolução de H₂: (1) Tubo Schlenk selado com septo de borracha; (2) banho com temperatura controlada e sistema de agitação; (3) termômetro digital; (4) conexão entre o reator e a bureta; (5) bureta e (6) armazenador de água para nivelamento da água no sistema de medição de volume. Fonte: Próprio autor.

A quantidade de H₂ formado foi calculado de acordo com Eq. (21), através do volume de água deslocado. O sistema adotado foi similar ao (VERNEKAR; BUGDE; TILVE, 2012), (ZOU et al., 2015) e (NETSKINA et al., 2021).

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V}{RT} \quad (21)$$

Onde P_{H_2} (Pa) é a pressão que o gás exerce no recipiente, V (m³) é o volume de gás produzido, n_{H_2} é a quantidade de gás (mol), T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases (8,145 J mol⁻¹ K⁻¹).

A pressão parcial de H₂ P_{H_2} foi determinada de acordo com a Eq. (22).

$$P_{H_2} = P_{atm} + \rho g \Delta V \quad (22)$$

Onde P_{atm} se refere à pressão atmosférica local (0,93 atm), ρ à densidade da água e ΔV é o volume de água deslocado na bureta.

A HGR foi determinada de acordo com a Eq. (23).

$$HGR(mL \min^{-1} g_{cat}^{-1}) = \frac{V}{m * t} \quad (23)$$

Onde V (mL) é o volume de H₂ produzido, t (min) é o tempo de reação e m (g) é a massa do catalisador.

2.4.1 Testes preliminares de evolução de H₂.

Os testes preliminares de evolução de H₂ foram feitos com cada um dos seguintes materiais: KTiNbO₅, HTiNbO₅, HTiNbO₅-NS e nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição sem e com deposição de NPs Pt. Foram comparados os valores de HGR e o material com maior HGR foi escolhido para estudar a cinética da reação de evolução de H₂.

2.4.2 Testes de evolução de H₂ com NPs Pt/CoTiNb.

A avaliação dos parâmetros da cinética da reação de evolução de H₂ envolveu a variação de diferentes fatores, incluindo: Concentração das NPs Pt, do NaBH₄, do NaOH, a temperatura e avaliação do reuso do material.

2.4.2.1 Variação da concentração das NPs Pt.

O efeito da dose de NPs Pt foi avaliado na hidrólise do NaBH₄. Foram avaliadas as doses de 0,1, 1,0, 5,0 e 10,0 mmol% em relação ao NaBH₄, que foram depositadas em 10 mg de suporte de CoTiNb. Os materiais recém-preparados foram dispersos em 2,0 mL de água tipo II. Em cada experimento, foi injetado 1,0 mL da solução de NaBH₄ (0,5 mol L⁻¹) preparada com água tipo II. Todos os experimentos foram realizados a 28,4°C. A velocidade de reação é representada de acordo com a Eq. (24).

$$r_{H_2} = k[NPs Pt]^a \quad (24)$$

2.4.2.2 Variação da concentração do NaBH₄.

Também foi avaliado o efeito da concentração de NaBH₄ na hidrólise. As concentrações avaliadas foram 0,19, 0,24, 0,37, 0,5 mol L⁻¹, e as soluções foram preparadas utilizando água tipo II. Inicialmente, 10 mg de NPs Pt/CoTiNb, preparadas recentemente contendo 5 mmol% das NPs Pt em relação ao NaBH₄, foram dispersas em 2,0 mL de água tipo II. Em seguida, em cada experimento, foi injetado 1,0 mL da solução de NaBH₄ na concentração desejada. Todos os experimentos foram feitos a 28,4°C. A velocidade de reação é representada de acordo com a Eq. (25).

$$r_{H_2} = k[NaBH_4]^b \quad (25)$$

2.4.2.3 Variação da concentração do NaOH.

O efeito da concentração de NaOH na hidrólise catalítica de NaBH₄ foi avaliado. Diferentes soluções de NaBH₄ (0,5 mol L⁻¹) foram preparadas a várias concentrações de NaOH (0,01, 0,025, 0,05 e 0,075 mol L⁻¹). Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes, como no item anterior. A velocidade de reação é representada de acordo com a Eq. (26).

$$r_{H_2} = k[NaOH]^c \quad (26)$$

2.4.2.4 Variação da temperatura.

O efeito da temperatura, a 20,0, 25,0, 28,4, 45,0 e 50,0°C, na cinética da hidrólise de NaBH₄ catalisada por NPs Pt/CoTiNb também foi avaliado. Os demais parâmetros foram mantidos constantes, com uma dose de catalisador de 5 mmol% em relação ao NaBH₄ (0,5 mol L⁻¹). A partir dos dados obtidos para cada temperatura, a constante cinética foi determinada. Os dados foram plotados de acordo com a equação de Arrhenius (27), expressado como: ln k versus 1/T.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (27)$$

Onde *k* se refere à constante de velocidade da reação, *A* é o fator pré-exponencial, *E_a* é a energia de ativação da reação (J mol⁻¹), *T* é a temperatura absoluta (K) e *R* é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹).

2.4.2.5 Avaliação do reuso do material.

Nos testes de avaliação do reuso do material, 10 mg de NPs Pt/CoTiNb contendo uma dose de 5mmol% do catalisador em relação ao NaBH₄, preparados recentemente, foram dispersos em 2,0 mL de água tipo II. Foram injetados 1,0 mL de solução de NaBH₄ (0,5 mol L⁻¹). A temperatura foi controlada (28,4 °C). Após o primeiro ciclo catalítico, foi feita uma nova injeção de 1,0 mL de solução de NaBH₄ (0,5 mol L⁻¹). O processo foi repetido até o 10° ciclo catalítico.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais

3.1.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi usada para verificar a estrutura em camadas e a cristalinidade dos materiais sintetizados. Pode-se observar na linha preta o padrão de DRX do KTiNbO_5 preparado (Fig. 16) e seus picos de difração que são estreitos e nítidos, reflexo da alta cristalinidade do material de partida e indica que o composto foi obtido como uma fase única. A estrutura cristalina do KTiNbO_5 original foi descrita por Wadsley em 1964 (THOMAS; KARPPINEN, 2017). Esta estrutura em camadas do KTiNbO_5 pertence ao grupo ortorrômbico $Pnma$ (62) com parâmetros de célula $a=6,44 \text{ \AA}$, $b=3,79 \text{ \AA}$, e $c=18,43 \text{ \AA}$, e está composta por unidades de $[B_2O_5]_n^-$ (onde, o átomo “híbrido” $\frac{1}{2}(\text{Ti}+\text{Nb})$ é denotado como B), correspondendo a uma distribuição aleatória dos átomos metálicos nos octaedros, embora os requisitos do grupo espacial possam ser atendidos colocando-se o Ti e o Nb em locais separados (WADSLEY, 1964). No padrão de DRX do KTiNbO_5 se podem observar picos de difração característicos de uma fase ortorrômbica como (002), (101), (102), (011), (200), (113), (106) a $9,39^\circ$, $14,35^\circ$, $16,58^\circ$, $23,75^\circ$, $27,46^\circ$, $30,78^\circ$, $32,06^\circ$, respectivamente, indicando a síntese efetiva do KTiNbO_5 . Os dados resultantes estão conforme com a biblioteca ICDD (PDF-2 No. 01-071-1747).

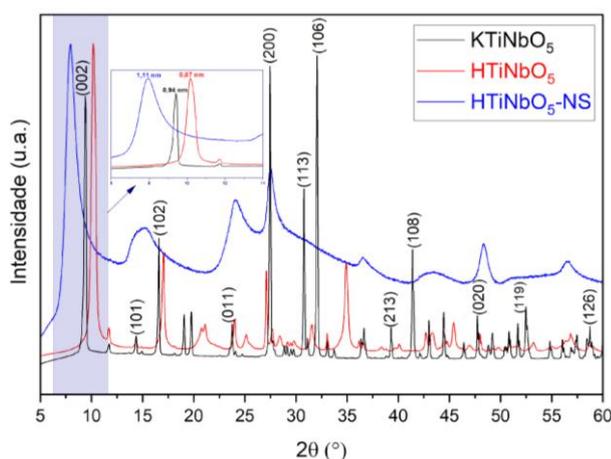


Figura 16. Difratograma de raios X obtidos para os materiais KTiNbO_5 , HTiNbO_5 e $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$.

Depois do tratamento com HNO_3 , todos os picos característicos do material de partida permaneceram praticamente inalterados, como é possível perceber na linha vermelha da Fig. 16. Para o HTiNbO_5 , o padrão de DRX apresentou um pico característico intenso e nítido correspondente ao plano cristalino (002) em $2\theta=10,19^\circ$ e os outros picos que concordam bem com os dados publicados na biblioteca (PDF-2 ICDD 01-075-2062), indicando uma estrutura típica do HTiNbO_5 em camadas. Os planos cristalinos obtidos tanto para o KTiNbO_5 quanto para o HTiNbO_5 são comparáveis aos valores publicados por (MA et al., 2008), (MA et al., 2011) e (ZHANG et al., 2013).

Em comparação com o KTiNbO_5 , o pico (002) do HTiNbO_5 é deslocado em um ângulo maior $2\theta=10,19^\circ$, o que mostra que os íons K^+ foram substituídos por os íons H^+ . Portanto, reafirmando que à medida que θ aumenta, reflexões em ângulos altos envolvem planos de baixo valor de distância interlaminar (d) (CULLITY, 1978).

Após a esfoliação do HTiNbO_5 com $\text{Bu}_4\text{NOH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ e do rearranjo com íons H^+ , o padrão de DRX das nanocamadas de $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ resultantes (Fig. 16), mostra um pico de difração do plano cristalino (002) muito menos intenso e mais amplo indicando que o $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ possui uma estrutura em camadas periódica mais desordenada em comparação com o HTiNbO_5 original. Também, o pico de difração característico (002) foi deslocado para um ângulo 2θ menor correspondente a $8,08^\circ$, e o espaçamento interlamelar aumentou de 0,87 nm para 1,11 nm. O que indica um rearranjo irregular das nanocamadas do $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$. Estas características do material esfoliado favorecem a entrada de moléculas volumosas entre as camadas.

A Fig. 17 apresenta os difratogramas de raios X obtidos a partir das sínteses dos titanoniobatos com complexos de metais de transição, evidenciando compostos com picos semelhantes ao $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, mostrando que a estrutura bidimensional do material de partida é preservada após da adição dos complexos de metais de transição. O MnTiNbO_5 , CuTiNbO_5 , CoTiNbO_5 e RuTiNbO_5 apresentam um pico de difração de menor intensidade em ângulo baixo ($2\theta < 12,5^\circ$), e picos de difração pertencentes aos planos (002), (102), (011), (200) e (020) que são retidos após a agregação.

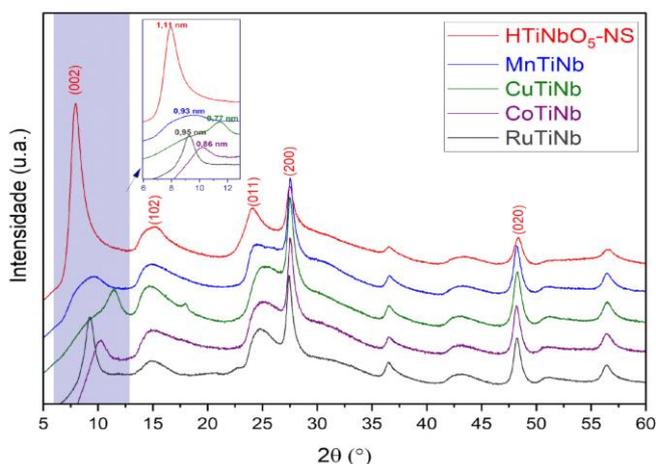


Figura 17. Difratoograma de raios X obtidos para os materiais HTiNbO₅-NS, MnTiNb, CuTiNb, CoTiNb e RuTiNb.

Na tabela 1, observa-se que a protonação do KTiNbO₅ fez com que o espaçamento entre camadas para d_{002} calculado com a equação de Bragg (Eq. 3) (Ver Pag. 42), fosse reduzido para 0,87 nm, ou seja, 0,07 nm menos em comparação com o material de partida KTiNbO₅ ($d_{002}=0,94$ nm). Tendo em conta que o raio iônico de Pauling para o K⁺ é de 0,13 nm (GOKEL, 2001), pode-se estimar um diâmetro aproximado de 0,26 nm para esse cátion, tendo como resultado a espessura da camada do TiNbO₅⁻ (0,68 nm). Ao subtrair a espessura da camada do TiNbO₅⁻, a altura interlamelar (Δd^a) do HTiNbO₅ e HTiNbO₅-NS são de 0,19 e 0,43 nm, respectivamente. Como a incorporação de íons volumosos nos espaços interlamelares dos titanoniobatos é difícil devido às altas densidades de carga das camadas de TiNbO₅⁻, foi utilizado o método hospedeiro-hospedeiro (MA et al., 2011), para realizar a troca de íons entre as camadas do TiNbO₅⁻.

Tabela 1. Distância interlamelar ($d_{(hkl)}$) e tamanho médio do cristalito dos materiais sintetizados.

Composto	2θ (002)	$d_{(002)}$ (nm)	Δd^a (nm)	Tamanho médio do cristalito (nm)
	°			
KTiNbO ₅	9,39	0,94	0,26	111,77
HTiNbO ₅	10,19	0,87	0,19	17,73
HTiNbO ₅ -NS	8,08	1,11	0,43	7,05
MnTiNbO ₅	9,51	0,93	0,25	13,13
CuTiNbO ₅	11,49	0,77	0,09	11,60
CoTiNbO ₅	10,23	0,86	0,18	13,07
RuTiNbO ₅	9,26	0,95	0,27	13,55

Usando a equação de Deybe-Scherrer (Eq. 4) (Ver Pag. 42), o tamanho médio do cristalito das amostras sintetizadas foi determinado, conforme detalhado na tabela 1. O

KTiNbO₅, sendo o material de partida, apresentou o maior tamanho de cristalito do que os outros materiais sintetizados, mostrando que é um material altamente cristalino com um tamanho de cristalito de 111,77 nm. Os difratogramas dos materiais esfoliados revelaram picos com maiores alargamentos β e intensidades menores, características de materiais com tamanhos de cristalito menores, o que confirma sua classificação como nanomateriais.

3.1.2 Resultados de Análises Termogravimétrica (TG).

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) para avaliar a estabilidade térmica e o comportamento de decomposição dos materiais sintetizados. No estudo de TG, a variação de massa é determinada pelo aquecimento das amostras em uma atmosfera controlada, neste caso em nitrogênio sintético, a fim de observar as transformações físico-químicas dos materiais (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1973) .

Para a amostra de KTiNbO₅, Apêndice A - Fig. A1 (a) (Ver Pag. 119), observa-se uma perda de massa total de 6,87% entre 32,16°C e 800°C, correspondente a água adsorvida na superfície e possivelmente a uma pequena quantidade de água estrutural. Dessa forma a amostra de KTiNbO₅ é termicamente estável. Os resultados da curva de TG da amostra HTiNbO₅, Apêndice A - Fig. A1 (b) (Ver Pag. 119), indicam uma perda de massa de 3,33% até 366,71°C. Nesse ponto, ocorre a fase de desidratação bem conhecida do HTiNbO₅, onde tem lugar a formação de uma molécula de H₂O e de Ti₂Nb₂O₉ (THOMAS; KARPPINEN, 2017). Segundo as análises, foi obtida uma taxa de conversão de 82% com relação à molécula de água produzida. Esses resultados coincidem com aqueles descrito por (THOMAS et al., 2021) e (CALVEZ et al., 2023).

Como pode ser visto na curva de DTA, Apêndice A - Fig. A1 (b) (Ver Pag. 119), aconteceram duas reações, uma reação endotérmica com uma perda de massa a 323,33°C e outra com uma diminuição gradual da massa entre 366,71°C e 800°C, equivalente a 3,33%, indicando assim a relativa estabilidade dos óxidos sintetizados. Os dados evidenciam que a decomposição dos óxidos de HTiNbO₅ é de fato topotática, o que significa que as folhas de $(TiNbO_5)_n^-$ do arranjo atômico no cristal muda muito pouco durante o curso da análise, sendo observado apenas um deslizamento das camadas durante a liberação da H₂O, o que permite a conexão das camadas por meio dos vértices dos octaedros (H. REBBAH, 1979) e (AKTER;

SAUPE, 2018). Assim, é possível inferir que os materiais de KTiNbO_5 e HTiNbO_5 foram sintetizadas com sucesso, considerando os resultados da análise termogravimétrica, além dos resultados de DRX.

No Apêndice A - Fig. A1 (c) (Ver Pag. 119), apresenta as curvas de TG e DTA da amostra $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$. Pode-se inferir que a primeira perda de massa abaixo de $121,90^\circ\text{C}$, corresponde à perda de H_2O adsorvida, o que é respaldado pela observação do pico endotérmico fraco de DTA. A segunda perda de massa de 11,70% pode ser atribuída à desidratação de uma parte dos grupos hidroxila estruturais e das moléculas de H_2O estreitamente associadas com as ligações de H^+ (LV et al., 2017).

Em geral, os materiais sintetizados com os complexos apresentaram uma desidratação inicial entre 100°C e 150°C , que se evidencia pela perda de água adsorvida na superfície. Em temperaturas mais elevadas, os materiais perdem massa gradualmente, portanto, isso pode ser resultado da perda de água estrutural e da decomposição dos ligantes bipyridínicos dos complexos. Assim, em cada amostra, observou-se uma perda de massa total de 24,86%, 29,11%, 27,98% e 32,58%, respectivamente para MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb , como ilustrado no Apêndice A – Fig. A2 (Ver Pag. 119).

Também foram realizados os estudos de análise de TG e DTA para cada os complexos de metais de transição sintetizados, os resultados destas análises se mostram no Apêndice A – Fig. A3 (Ver Pag. 120).

3.1.3 Resultados espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Experimentos utilizando FTIR foram feitos com a finalidade de estudar as estruturas resultantes dos materiais obtidos. Os espectros resultantes da FTIR representam a intensidade da luz infravermelha medida em relação a uma propriedade da luz, criando uma impressão digital molecular das amostras com picos de absorção, emissão e/ou reflexão que correspondem às frequências de vibrações entre ligações dos átomos que compõem os materiais, e que estão relacionadas a transições de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1973), (SMITH, 2011).

Para os óxidos compostos à base de nióbio e titânio em camadas, os elementos Nb e Ti estão presentes na forma de unidades octaédricas de NbO_6 e TiO_6 . Na Fig.18, na faixa de 1000 e 550 cm^{-1} , foram observadas bandas características das vibrações de estiramento das ligações Ti-O e Nb-O, essas ligações são significativamente influenciadas pelos elementos metálicos adjacentes e são sensíveis aos cátions da camada intermediária (TAGUSAGAWA et al., 2009). Para o KTiNbO_5 , as bandas observadas em 893 e 624 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação do Nb-O terminal e da ligação Ti-O-Ti, respectivamente (CAI et al., 2012). Quando os cátions da camada intermediária (K^+) em KTiNbO_5 foram trocados por íons H^+ , a banda de absorção em 893 cm^{-1} mudou para números de onda maiores 945 e 910 cm^{-1} para HTiNbO_5 e $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, respectivamente. Portanto, é possível perceber que a troca dos cátions nas camadas dos titanoniobatos influenciam nas vibrações de estiramento da ligação do Nb-O terminal.

Além disso, o resultado do espectro do HTiNbO_5 tem duas bandas de absorção fracas adicionais, em 866 e 779 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a vibrações de dobramento Metal-O-H, onde podem existir dois tipos de íons de hidrogênio (H^+ e H_3O^+) na camada intermediária (TAGUSAGAWA et al., 2009). Os resultados previamente reportados são consistentes com a literatura, conforme mencionado por (WANG et al., 2021a), (THOMAS et al., 2021) e (LIU et al., 2023).

Na Fig. 18, observa-se nas amostras HTiNbO_5 e $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ uma grande banda de absorção entre 3635 e 2186 cm^{-1} , correspondente aos estiramentos simétricos e antissimétricos da água. As bandas de absorção medianamente fracas em 1592 e 1621 cm^{-1} do HTiNbO_5 e $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, respectivamente, são atribuídas aos modos de vibração de deformação (dobramento) tanto da água estrutural como dos íons de hidrônio (SHIGUIHARA; BIZETO; CONSTANTINO, 2010), (KANG et al., 2020).

tanto a estrutura dos complexos de metais de transição quanto das camadas do TiNbO_5^- , dando origem a compostos na forma $[\text{M}(\text{bpy})_n(\text{TiNbO}_5)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$. Ainda assim, os resultados exibem variações em seus valores e intensidades, mas preservam o perfil espectral característico dos materiais de partida.

O material de NPs Pt/CoTiNb foi analisado por FTIR para identificar alguma modificação estrutural depois da deposição das NPs Pt. Somente esse material com as NPs de Pt foi caracterizado, ao apresentar o maior HGR nos testes preliminares de H_2 . A Fig. 20 mostra as bandas características das vibrações de estiramento das ligações Ti-O e Nb-O, bem como as bandas correspondentes ao ligante 2,2'-bipiridina do complexo de Co (II), que são de menor intensidade. Uma banda larga característica da H_2O também é observada. Esses resultados sugerem que, quando as NPs Pt são depositadas, o suporte mantém sua estrutura principal.

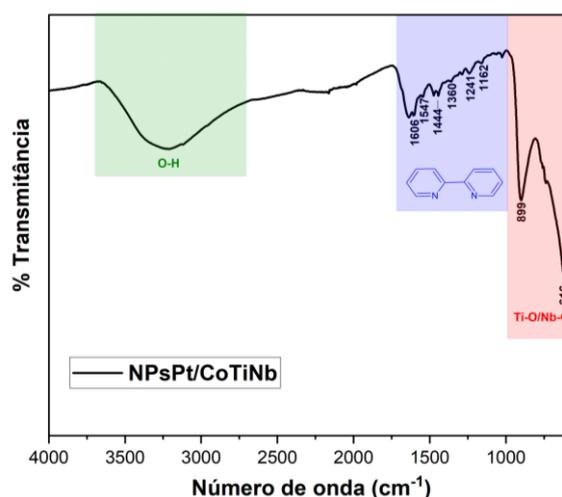


Figura 20. Espectros de absorção na região do infravermelho do NPs Pt/CoTiNb.

3.1.4 Espectroscopia Raman.

Nessa técnica, pequenas porções de fótons são espalhadas de forma inelástica. Um espectro Raman é obtido ao detectar esses fótons espalhados, sendo que a diferença de energia entre a fonte de laser e os fótons espalhados corresponde aos modos vibracionais característicos da molécula. Vale ressaltar que a espectroscopia Raman detecta vibrações envolvendo uma mudança na polarizabilidade, enquanto a FTIR detecta vibrações envolvendo uma mudança no momento dipolar (TRANTER, 2017), (LE PEVELEN, 2017). A técnica foi utilizada para

detectar os modos vibracionais característicos dos titanoniobatos na faixa de 550 cm^{-1} e 150 cm^{-1} .

A Fig. 21 mostra os resultados obtidos da análise de espectroscopia Raman. Foi feita uma comparação entre o $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ e os nanocompósitos com complexos de metais de transição. O espectro de Raman do $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ apresenta picos característicos das vibrações de estiramento e flexão dos octaedros de TiO_6 em torno de 175 cm^{-1} , 257 cm^{-1} e 345 cm^{-1} . O pico em 659 cm^{-1} pertence aos modos vibracionais dos octaedros de NbO_6 . Os picos em 455 cm^{-1} e 537 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento Ti-O-Ti dos octaedros de TiO_6 com bordas compartilhadas e às vibrações de estiramento Nb-O-Nb em NbO_6 com bordas compartilhadas, respectivamente. O pico característico mais forte localizado em 884 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento do grupo terminal Ti=O e o pico em torno de 939 cm^{-1} atribui-se à vibração de estiramento das ligações Nb=O terminais. Os valores anteriormente mencionados são comparáveis aos valores publicados por (WEI; GUO; LI, 2019) e (ZHU et al., 2020).

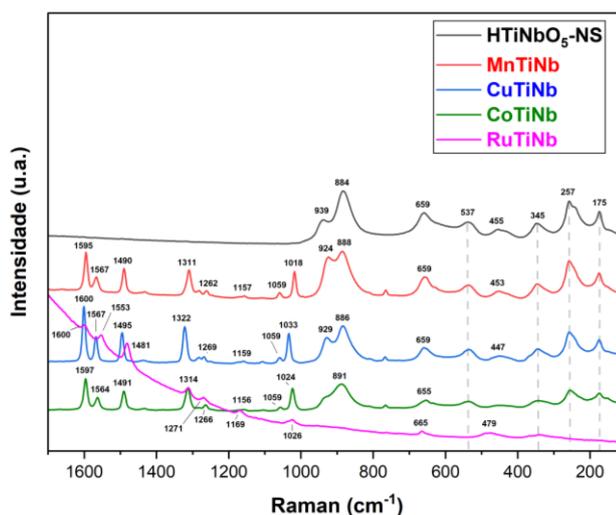


Figura 21. Espectros de Raman obtidos para os nanocompósitos de $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb .

Conforme ao apresentado na Fig. 21 e no Apêndice C – Tabela C1 (Ver Pag. 123), os nanocompósitos com complexos de metais de transição também apresentam picos característicos dos titanoniobatos. As intensidades dos picos na faixa entre 1000 cm^{-1} e 150 cm^{-1} nos espectros Raman do MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb diminuíram conforme às mudanças estruturais, pois cada complexo de metal de transição tem tamanho e carga diferentes. Essas alterações originam-se da reação de troca iônica, indicando a introdução de distorções

nas camadas dos octaedros de TiO_6 e NbO_6 após da troca de íons, o que se reflete no deslocamento e na diminuição da intensidade dos picos característicos dos titanoniobatos nos nanocompósitos. Observa-se que os picos correspondentes às ligações terminais $\text{Nb}=\text{O}$ e $\text{Ti}=\text{O}$ deslocam-se em relação ao $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$. Pode-se deduzir que as ligações terminais são altamente sensíveis aos cátions trocados. Portanto, os cátions entre camadas podem ocupar vários tipos de locais de coordenação entre as nanofolhas, dependendo de suas propriedades físico-químicas (DONG et al., 2014). No caso do composto RuTiNb , os picos característicos dos titanoniobatos diminuem sua intensidade devido ao tamanho e à alta carga do complexo de rutênio, impedindo a observação dos modos vibracionais das camadas de titanoniobatos no espectro Raman.

Observa-se para MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb as vibrações correspondentes ao ligante 2,2'-bipiridina, conforme detalhado no Apêndice C – Tabela C2 (Ver Pag. 123), o que confirma que os nanocompósitos de fato contêm o complexo de metal de transição em sua estrutura. Os resultados obtidos estão em conformidade com aqueles relatados por (CASTELLUCCI et al., 1979).

3.1.5 Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa UV-VIS.

A espectroscopia eletrônica de reflectância difusa é comum na determinação das propriedades ópticas. Um dos principais parâmetros que determina é a energia da banda proibida óptica (E_g). O E_g descreve a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (POMBEIRO; MAHMUDOV; DE FATIMA COSTA GUEDES DA SILVA, 2024). Para os materiais sintetizados é importante medir a E_g porque permite determinar as características ópticas dos materiais para possíveis aplicações em fotocatalise.

Os espectros de reflectância obtidos na análise da radiação eletromagnética refletida pela superfície em função da frequência das amostras sintetizadas são mostrados na Fig. 22.

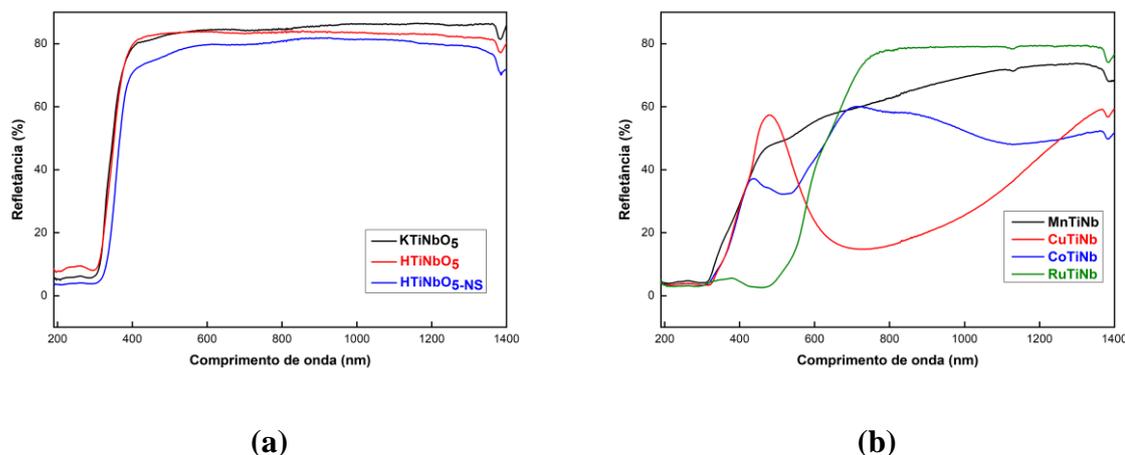


Figura 22. (a) Espectro de reflectância difusa do KTiNbO₅, HTiNbO₅ e HTiNbO₅-NS. (b) Espectro de reflectância difusa do MnTiNb, CuTiNb, CoTiNb e RuTiNb.

A Fig. 22 (a) mostra os espectros de reflectância dos materiais de partida, indicando que em maiores comprimentos de onda, as porcentagens de reflectância aumentam quase ao 80%. Isso pode ser explicado pelo fato de que esses materiais possuem partículas de maior tamanho e não apresentam cor, o que reduz a interação com a radiação, resultando em um aumento na porcentagem de reflectância. Na Fig. 22 (b) os materiais apresentam diferentes comportamentos de reflectância, isso significa que a esfoliação dos materiais pode melhorar a absorção em na região UV-Vis diminuindo a porcentagem de reflectância (ZHAI et al., 2011). Como é o caso dos materiais CuTiNb e CoTiNb, linha vermelha e azul, respectivamente. As porcentagens de reflectância para o MnTiNb e o RuTiNb atingem valores de reflectância maiores que 60%, entretanto menores do que os revelados pelos materiais de partida.

Utilizando os dados da porcentagem de reflectância e os comprimentos de onda, foi possível calcular os valores de E_g mediante a Eq. (8) (Ver Pag.44). A Fig. 23 apresenta os gráficos resultantes com o valor de E_g para cada um dos materiais sintetizados. Os valores de E_g mostraram diferenças significativas em relação aos materiais lamelares e aos nanomateriais. Já que, os valores diminuíram devido às modificações estruturais dos materiais nas sínteses e os complexos de metais de transição utilizados. Os valores obtidos para os materiais de partida estão em torno dos relatados na literatura (FAN et al., 2013).

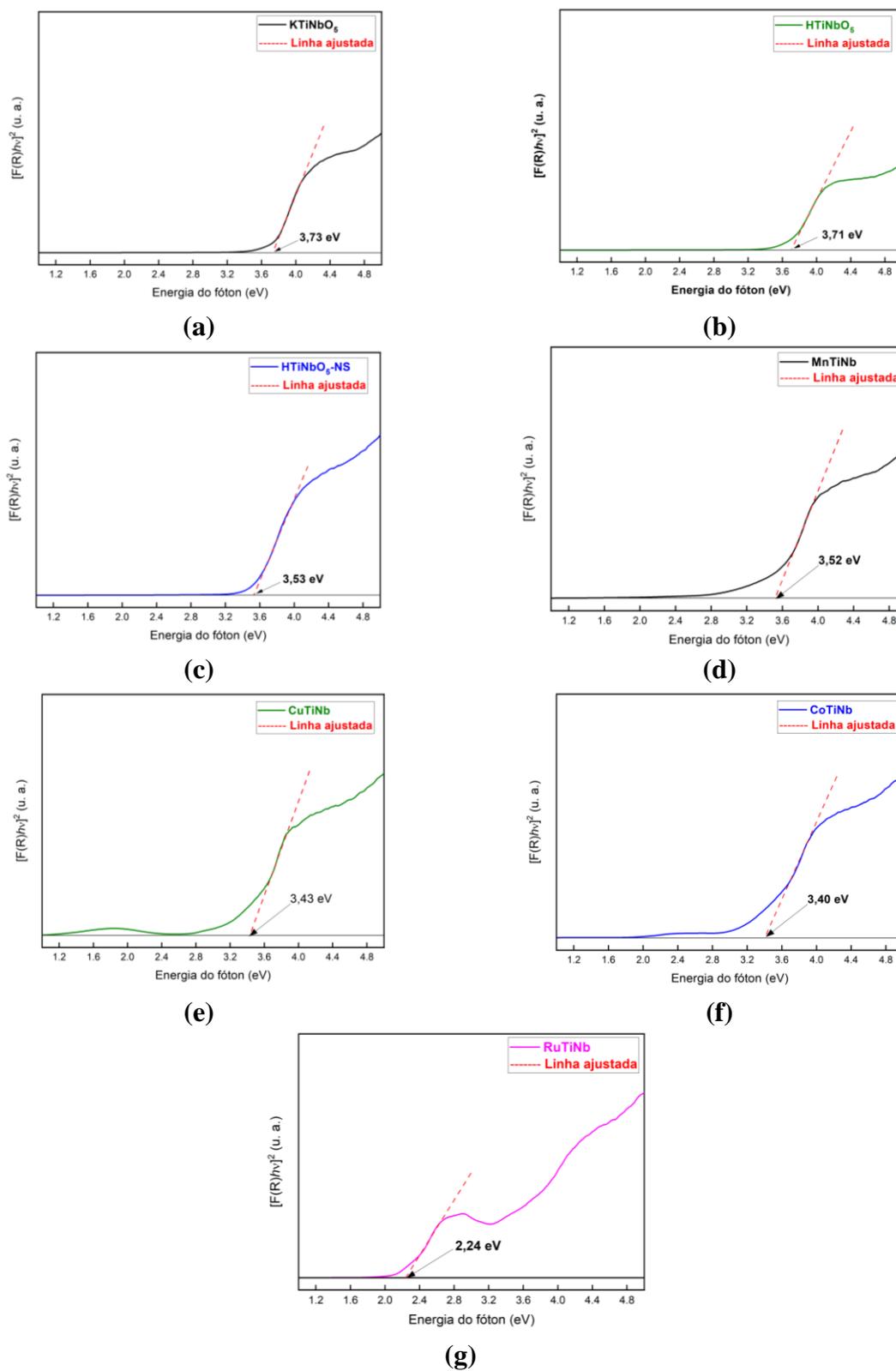


Figura 23. Gráfico de Tauc e valores de E_g para os materiais sintetizados: (a) KTiNbO_5 , (b) HTiNbO_5 , (c) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, (d) MnTiNb , (e) CuTiNb , (f) CoTiNb e (g) RuTiNb .

As nanofolhas derivadas de titanoniobatos com as composições de TiNbO_5^- , $\text{Ti}_2\text{NbO}_7^-$ e $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}^{3-}$, descritos por Wang e Sasaki (2014), exibem espectros de absorção óptica semelhantes na faixa UV, confirmando que o gap de energia das nanofolhas está em torno de 3,6-3,8 eV. No entanto, o $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, MnTiNb , CuTiNb , CoTiNb e RuTiNb apresentaram valores de E_g menores 3,53, 3,52, 3,43, 3,40 e 2,24 eV, respectivamente. Esses resultados mostram que os nanomateriais sintetizados são promissores para aplicações fotocatalíticas.

3.1.6 Potencial Zeta

No estudo das nanopartículas, é de grande interesse investigar sua carga superficial, ao serem frequentemente aplicadas em atmosferas úmidas, o que pode gerar mudanças físico-químicas, como a alteração de seu tamanho e carga superficial devido à agregação e às reações superficiais (WANG et al., 2013). Quando as nanopartículas são carregadas em uma solução iônica, uma camada elétrica dupla é formada, consistindo em uma camada de íons de carga oposta fortemente ligados à superfície da partícula (camada de Stern) e uma segunda camada de íons fracamente associados que compreende a camada difusa externa. O potencial eletrostático nesse limite depende da carga superficial da nanopartícula, sendo conhecido como potencial zeta (PATRAVALE; DANDEKAR; JAIN, 2012). Esta medida é importante para determinar a natureza eletrostática dos nanocatalisadores sintetizados e a estabilidade da solução coloidal de $\text{Bu}_4\text{NTiNbO}_5$.

Em geral, a linha divisória entre suspensões estáveis e instáveis está em um potencial zeta entre +30 e -30 mV. As partículas com potenciais zetas mais positivos do que +30 mV ou mais negativos do que -30 mV são geralmente consideradas estáveis (LIN et al., 2010). Quando o HTiNbO_5 é tratado com $\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, os cátions Bu_4N^+ tendem a ocupar posições intermediárias, resultando em um processo de clivagem (FANG et al., 2017). Para fins desta pesquisa, esse processo é chamado de esfoliação. Na solução coloidal $\text{Bu}_4\text{NTiNbO}_5$, foi obtido um potencial zeta de -48 mV, sugerindo que a dispersão é estável a longo prazo e as nanofolhas carregadas negativamente estão bem dispersas devido à repulsão eletrostática. O valor apresentado é mostrado na Fig. 24 e é comparável aos valores reportados na literatura (LI et al., 2016), (ZHENG et al., 2021) e (ZHOU et al., 2021).

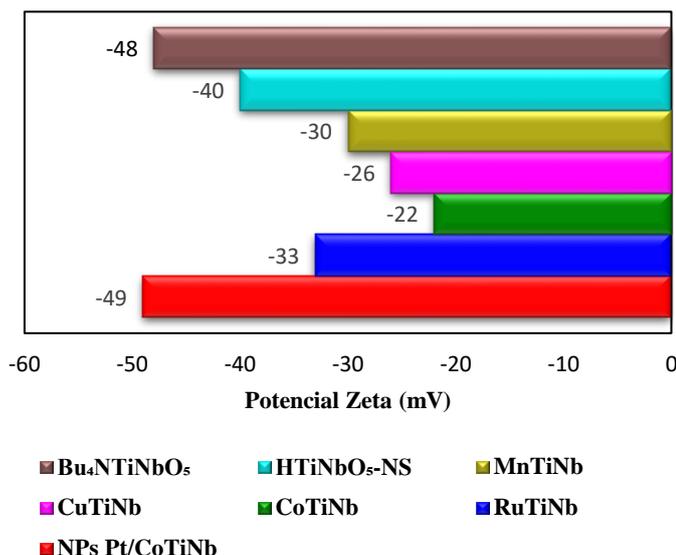


Figura 24. Valores de potencial zeta para Bu₄NTiNbO₅, HTiNbO₅-NS, MnTiNb, CuTiNb, CoTiNb, RuTiNb e NPs Pt/CoTiNb.

Também são observados os resultados do potencial zeta dos nanocompósitos HTiNbO₅-NS, MnTiNb, CuTiNb, CoTiNb e RuTiNb sendo de -40, -30, -26, -22 e 33 mV, respectivamente. No processo de co-floculação, a introdução dos cátions do complexo de metal de transição nas nanofolhas coloidais produzidas sugere um processo de reempilhamento e uma redução da carga negativa dos nanomateriais em solução aquosa. No caso do NPs Pt/CoTiNb, foi observado um potencial zeta de -49 mV devido à deposição das nanopartículas de platina.

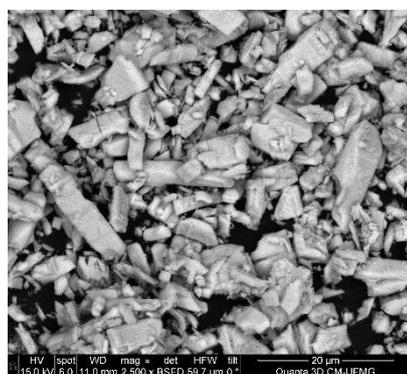
3.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).

A MEV é a técnica mais comum para observar a morfologia das amostras. Funciona direcionando um feixe de elétrons que incide sobre a superfície da amostra, formando uma imagem ampliada da estrutura. Quando os elétrons interagem com a amostra, uma série de sinais é gerada, como os elétrons secundários (ES) ou retroespalhados (ER) (SOUTHWORTH, 1975). Os ER são elétrons do feixe que escapam da amostra. Esse sinal de ER pode transmitir informações sobre a composição da amostra, a espessura e a cristalografia. Na Fig. 25 (a), os cristais de KTiNbO₅ de diferentes tamanhos podem ser observados com uma superfície lisa e um contraste Z homogêneo (contraste de número atômico) (JOY, 2023). Após a protonação,

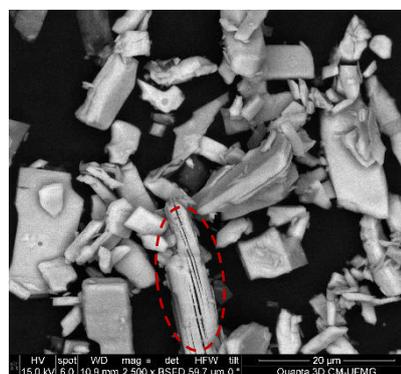
observa-se também na amostra HTiNbO_5 um contraste Z homogêneo e uma estrutura em camadas, conforme mostrado na Fig. 25 (b).

A Fig. 25 (c) foi obtida com ES, que fornece informações sobre a topografia da superfície da amostra (ZHU et al., 2009). Nessa figura, nota-se as camadas de KTiNbO_5 empilhadas de forma regular e ordenada. Na Fig. 25 (d), é possível observar a separação das camadas em alguns cristais pela troca iônica do K^+ por H^+ .

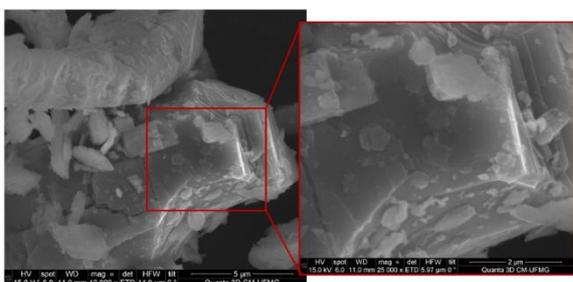
Após a esfoliação e a co-floculação com ácido, foi obtido $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ (Fig. 25 (e)), que tem uma estrutura empacotada em uma série de nanofolhas empilhadas irregularmente, resultando em uma morfologia em camadas 2D (ZHENG et al., 2021).



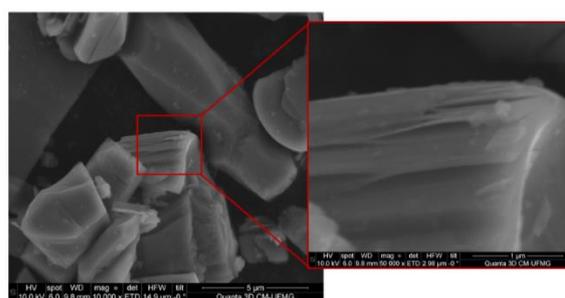
(a)



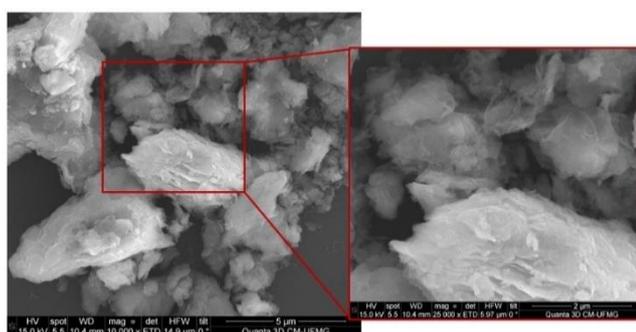
(b)



(c)



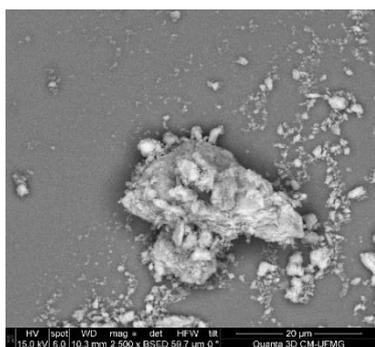
(d)



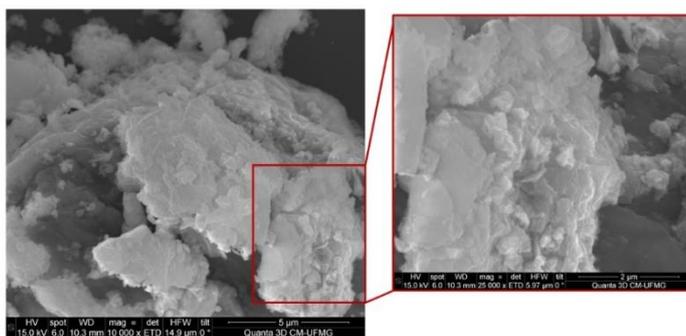
(e)

Figura 25. Imagens de MEV dos materiais de partida: (a) KTiNbO_5 e (b) HTiNbO_5 obtidas com ER, (c) KTiNbO_5 , (d) HTiNbO_5 e (e) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ obtidas com ES.

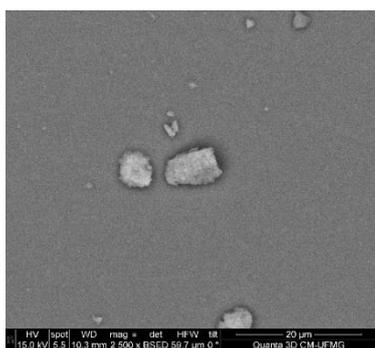
De maneira semelhante, segundo a Fig. 26, todos os nanocompósitos de complexos de metais de transição formaram aglomerados de pequenas nanofolhas homogêneas de alto contraste Z e empilhadas de forma irregular.



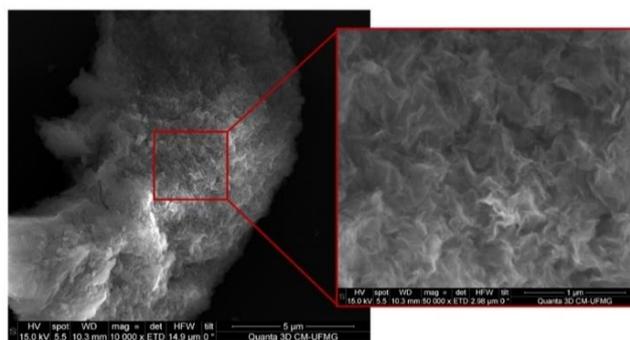
(a)



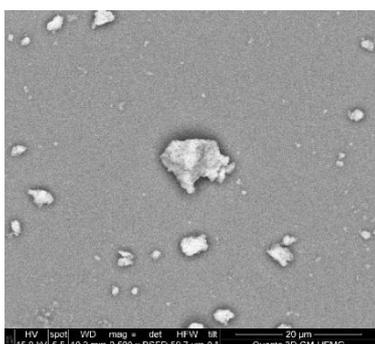
(b)



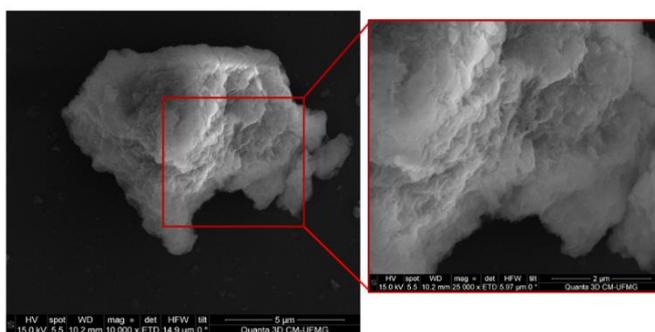
(c)



(d)



(e)



(f)

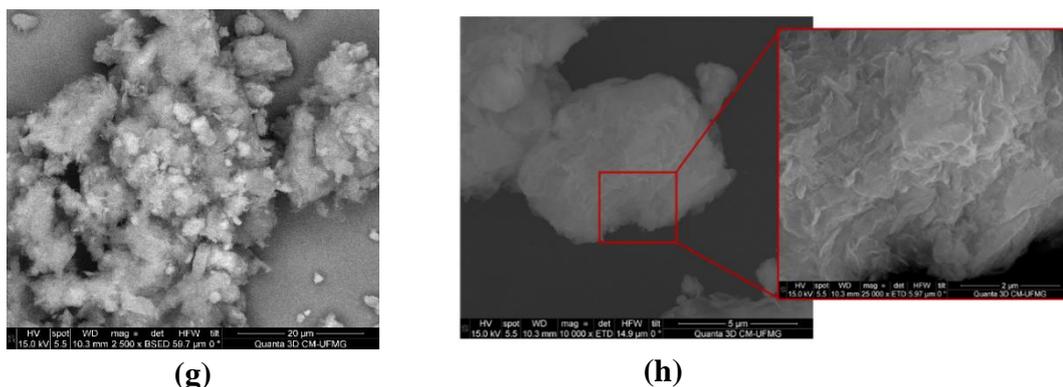


Figura 26. Imagens de MEV dos Titanoniobatos com complexos de metais de transição: (a) MnTiNb obtida com ER, (b) MnTiNb obtida com ES, (c) CuTiNb obtida com ER, (d) CuTiNb obtida com ES, (e) CoTiNb obtida com ER, (f) CoTiNb obtida com ES, (g) RuTiNb obtida com ER, (h) RuTiNb obtida com ES.

A EDS foi usada para realizar uma análise semiquantitativa dos materiais sintetizados. Consiste em uma análise elementar que mede a distribuição de energia e intensidade dos sinais de raios X gerados pelo feixe de elétrons incidente na superfície da amostra, o que permite obter informações sobre a composição da amostra (SOUTHWORTH, 1975).

As medições de EDS revelaram que os cristais lamelares do composto KTiNbO_5 de fato apresentavam todos os elementos de sua composição, como pode ser visto na Fig. 27 (a), correspondendo às suas fórmulas químicas estabelecidas. Na Fig. 27 (b), verifica-se a troca iônica do K^+ por H^+ , dado que o espectro de EDS do HTiNbO_5 não indica a presença de potássio. Para cada um dos nanocompósitos com metais de transição, foram obtidos sinais de seus metais correspondentes, como apresentado na Fig. 27 (d), (e), (f) e (g). A análise de EDS também foi realizada na amostra de NPs de Pt/CoTiNb, indicada na Fig. 27 (h), onde é possível observar a presença dos elementos Ti, Nb, O, Co e Pt. Segundo os resultados, pode-se inferir que os nanocompósitos sintetizados têm em sua estrutura os complexos de metais de transição e as nanofolhas de titanoniobatos.

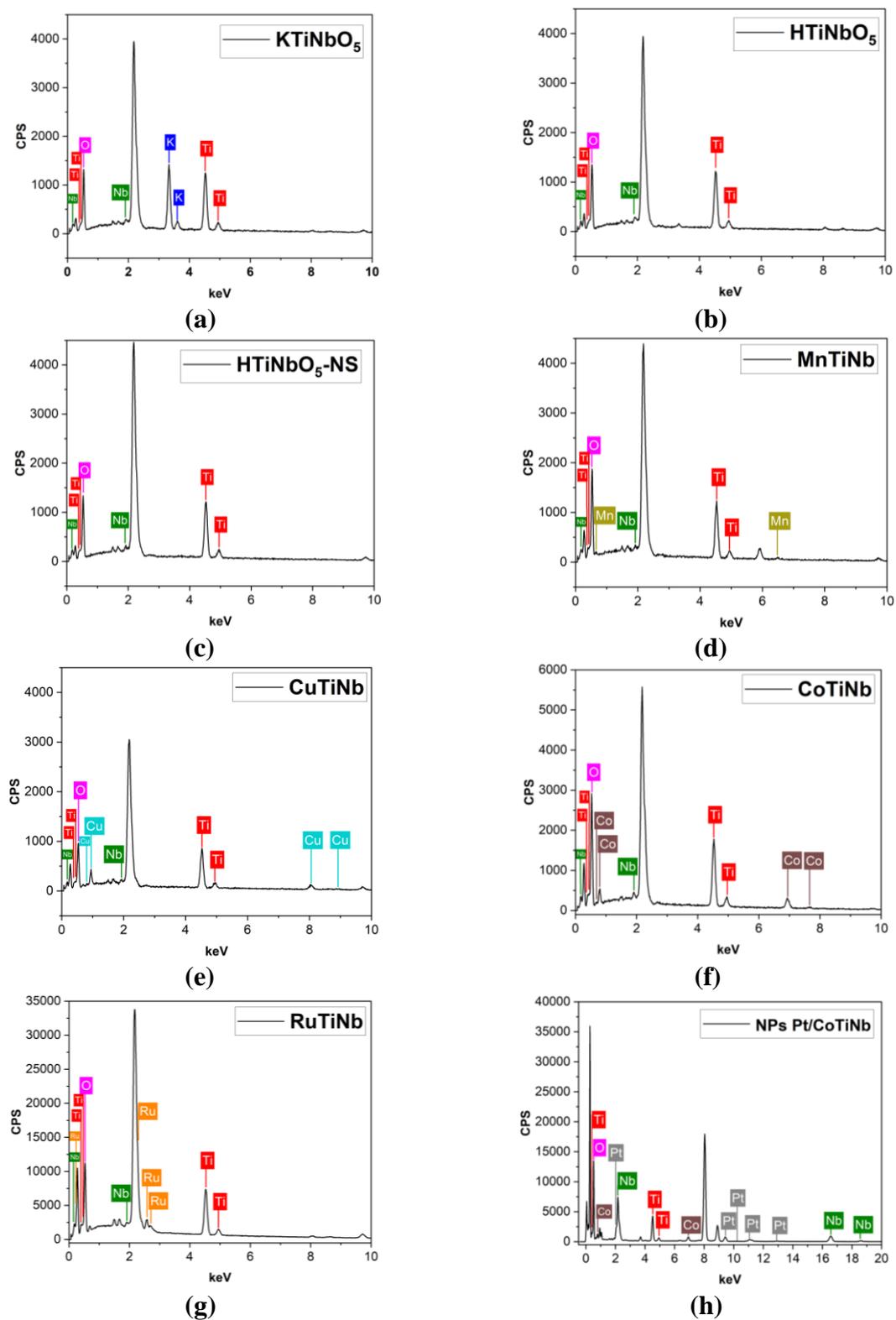


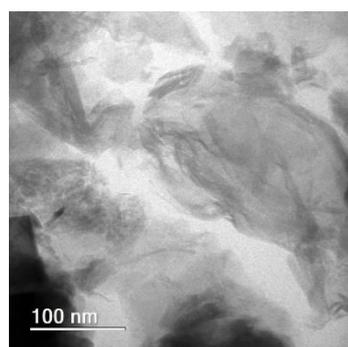
Figura 27. Espectros de EDS das amostras: (a) KTiNbO_5 , (b) HTiNbO_5 , (c) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$, (d) MnTiNb , (e) CuTiNb , (f) CoTiNb , (g) RuTiNb e (h) NPs Pt/CoTiNb .

3.1.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Imagem de alta resolução (HRTEM) e padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED).

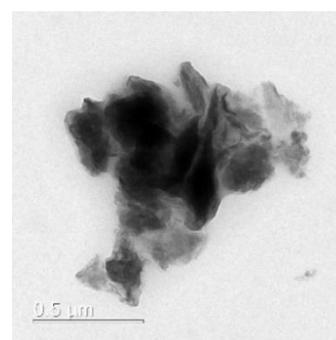
Para investigar em detalhe as características estruturais dos nanocompósitos que obtiveram maiores valores de HGR, foi realizada a análise de MET. Utilizando o HTiNbO₅-NS como material de referência, o CoTiNb como suporte e o NPs Pt/CoTiNb como nanocatalisador. A técnica envolve um feixe de elétrons que passa por uma amostra ultrafina, onde essa interação gera uma imagem. Dependendo da amplificação utilizada se pode determinar diferentes características estruturais da amostra. Em ampliações menores, é observado um contraste nas imagens MET causado pela espessura e composição da amostra. Em ampliações maiores se obtém uma imagem de alta resolução (HRTEM), o que permite que detalhes finos da amostra da ordem de uma única coluna de átomos sejam analisados (MAAZ, 2012).

Nas imagens da Fig. 28 (a) HTiNbO₅-NS e (b) CoTiNb é possível ver as nanofolhas ultrafinas empilhadas aleatoriamente, devido ao contraste massa-espessura. Com relação à Fig. 28 (c), observa-se o compósito NPs Pt/CoTiNb, em que, além das nanofolhas do CoTiNb, também é possível distinguir pequenos pontos pretos acima das nanofolhas, característicos das NPs de Pt. Dessa forma, confirmando que foi obtido um nanomaterial 2D heterogêneo, onde o CoTiNb foi utilizado como suporte para estabilizar as NPs Pt (1,25-5,76 nm).

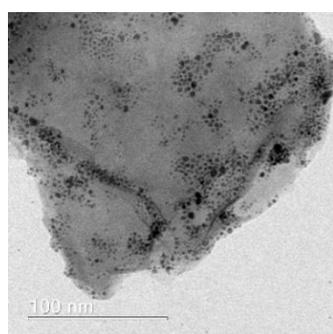
Nas Fig. 28 (d), (e) e (f) é possível identificar as franjas geradas pela estrutura dos nanocompósitos, o que dá origem a uma imagem do tipo HRTEM. Usando o software DigitalMicrograph (DM) Versão 3.60.4441.0, foram determinadas as distâncias interlamelar nas imagens HRTEM. Para a amostra HTiNbO₅-NS, foi obtida uma distância de 1,041 nm, consistente com os resultados da análise DRX para o plano (002). Nessa área da amostra do CoTiNb, foi obtida uma distância interlamelar de 1,6 nm e, no caso da amostra do NPs/CoTiNb, foi observada uma distância de 1,12 nm. Usando o software ImageJ 1.54f, foi determinado o tamanho médio das NPs Pt com um resultado de 2,35 nm, conforme mostrado na Fig. 28 (g). Onde, os tamanhos das NPs Pt podem ser influenciados pela densidade de empacotamento do complexo de cobalto (II) no suporte (MÄKI-ARVELA; MURZIN, 2013).



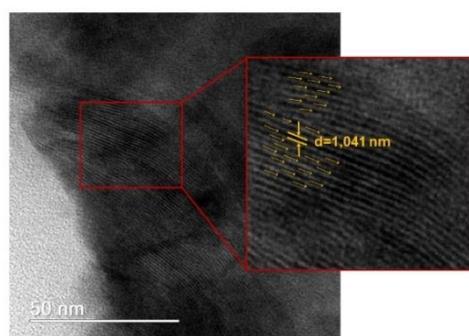
(a)



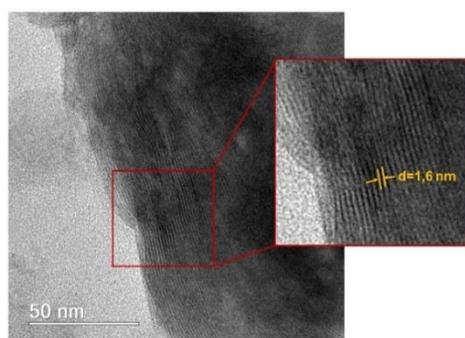
(b)



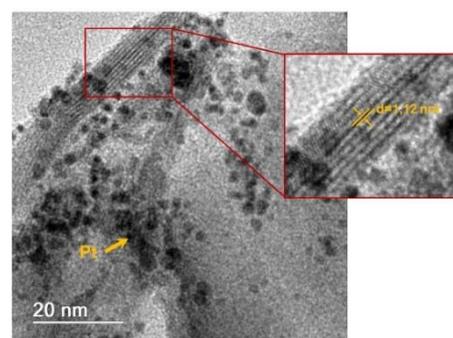
(c)



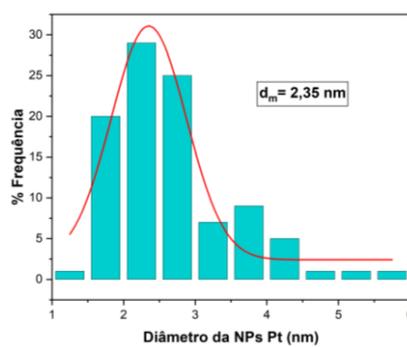
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 28. Imagens MET do: (a) HTiNbO₅-NS, (b) CoTiNb e (c) NPs Pt/CoTiNb. Imagens HRTEM do: (d) HTiNbO₅-NS, (e) CoTiNb e (f) NPs Pt/CoTiNb, (g) diâmetro das NPs de Pt suportadas em CoTiNb.

A análise SAED foi feita para corroborar a presença dos planos cristalográficos característicos dos titanoniobatos nas amostras HTiNbO₅-NS, CoTiNb e NPs Pt/CoTiNb. A técnica SAED é fundamental para identificar a fase cristalina dos nanocompósitos com precisão, fornecendo informações detalhadas sobre a orientação e o espaçamento dos planos cristalográficos (LÁBÁR, 2005). Em cada uma das imagens da Fig. 29, são identificados dois anéis atribuídos às reflexões de Bragg da área selecionada, uma característica que confirma a natureza policristalina das nanopartículas. O SAED foi indexado em termos de reflexões dos planos do HTiNbO₅.

Para realizar a análise desses padrões, foi usado um script de micrografia digital para realizar a análise da transformada circular de Hough (CHT, na sigla em inglês) para materiais policristalinos disponíveis para o software DM (MITCHELL, 2008). Um total de dois picos de Bragg foram identificados para cada amostra durante a análise de CHT. Os planos interplanares obtidos podem ser vistos na Fig. 29.

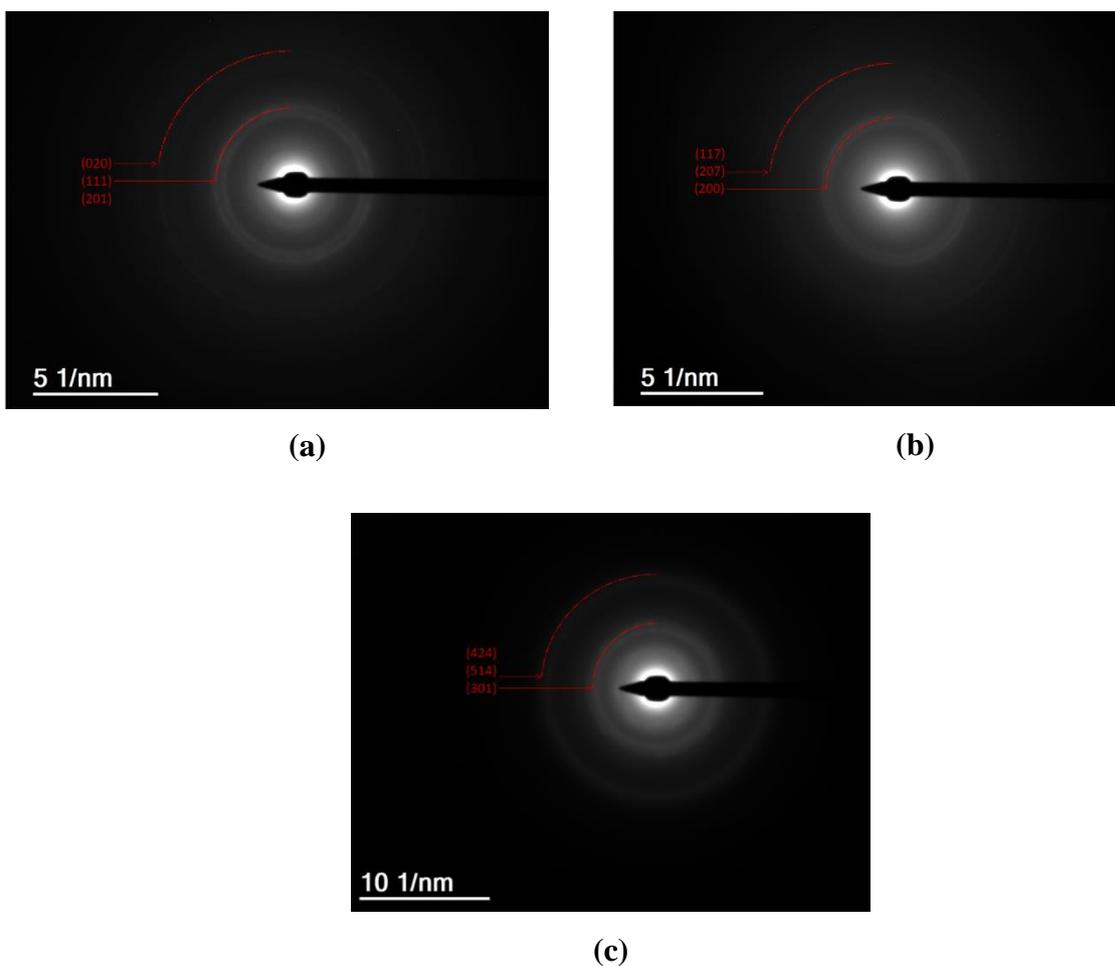


Figura 29. SAED do (a) HTiNbO₅-NS, (b) CoTiNb e (c) NPs Pt/CoTiNb.

A distância interlamelar atribuída ao anel menor do HTiNbO₅-NS foi de 0,320 nm, correspondendo aos planos (111) e (201), como apresentado na Fig. 29 (a). Observa-se que dois planos foram atribuídos a essa distância porque correspondiam a uma linha indexada dupla, ou seja, esses dois conjuntos de planos têm distâncias interplanares muito semelhantes. Para o anel maior, foi obtida uma distância de 0,186 nm, correspondente ao plano (020), que também é observado nos resultados de DRX. Na amostra de CoTiNb, foram identificadas distâncias interplanares características do HTiNbO₅, como indicado na tabela 2. Os planos observados correspondem a (200), (117) e (207). Na amostra de NPs de Pt/CoTiNb, também foram evidenciadas distâncias interlamelares características dos titanoniobatos, como (301), (424) e (514).

Os planos mostrados nos padrões dependem da orientação da amostra, de modo que são observados planos diferentes daqueles da análise de DRX. As distâncias interlamelares resultantes foram comparadas com os dados de difração da estrutura cristalográfica de referência HTiNbO₅ do banco de dados ICDD (PDF-2 # 00-075-2061), como pode ser visto na tabela 2. Pode dizer-se que os materiais sintetizados mantêm os planos característicos dos titanoniobatos.

Tabela 2. Comparação dos dados obtidos pela análise CHT com os dados teóricos.

Amostra		d _{Experimental} (nm)	d _{Teórico} (nm)	hkl
HTiNbO ₅ -NS	Anel 1	0,320	0,321	111
			0,321	201
	Anel 2	0,186	0,189	020
CoTiNb	Anel 1	0,331	0,326	200
			0,192	117
	Anel 2	0,192	0,192	207
NPs/CoTiNb	Anel 1	0,216	0,216	301
			0,118	424
	Anel 2	0,118	0,118	514

3.2 Testes de evolução de H₂ mediante hidrólise do NaBH₄.

Foram feitos experimentos preliminares de evolução de H₂ com todos os materiais sintetizados. No primeiro experimento foram utilizando os materiais sem a deposição das NPs de Pt. Na Fig. 30 (a), mostra-se a proporção molar entre H₂ e NaBH₄ versus o tempo e usando a Eq. 23 (Ver Pag.55), foram calculados os valores de HGR, mostrados na tabela 3. Os materiais

sintetizados sem deposição de NPs de Pt apresentaram baixos rendimentos de HGR, na faixa de 34,38 a 73,90 mL min⁻¹ g⁻¹. Os materiais sintetizados, por si só, não apresentaram um desempenho destacado como catalisadores para os experimentos de evolução de H₂ usando NaBH₄.

Conforme os resultados obtidos por KOJIMA e outros (2004), o rendimento da reação de hidrólise do NaBH₄ sem uso de catalisador a 22,85 °C sob pressão atmosférica foi de apenas 2,4%. Eles observaram que, com o aumento da temperatura, o rendimento de H₂ atingiu um valor máximo de 37% a 199,85 °C. Portanto, a velocidade de produção de H₂ na reação do NaBH₄ depende do uso de catalisador, sua estrutura e seu método de preparação (EKINCI et al., 2020). A reação também é afetada pelo pH, a variação dos reagentes, da temperatura e do método de medição do volume de H₂ produzido (ABDELHAMID, 2021).

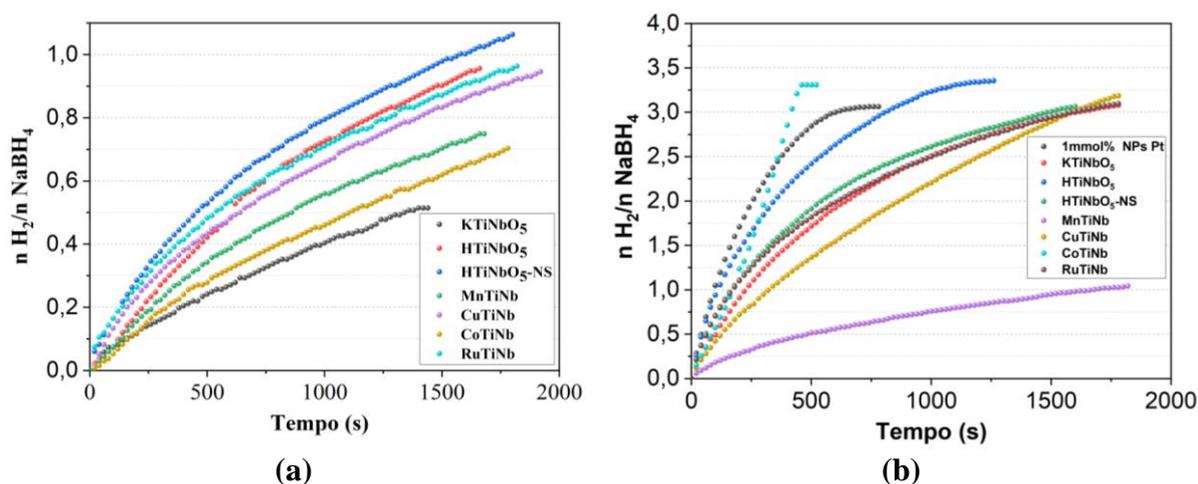


Figura 30. Evolução de H₂ utilizando (a) os materiais sintetizados sem deposição de NPs Pt e (b) evolução de H₂ utilizando os materiais sintetizados com 1mmol% de NPs Pt.

Nos materiais com 1mmol% de NPs Pt, observa-se um aumento significativo nos valores de HGR, como descrito na tabela 3. As duas amostras que apresentaram maiores valores de HGR foram o HTiNbO₅ e o CoTiNb correspondentes a 3113,84 e 5552,89 mL min⁻¹ g⁻¹, respectivamente.

Tabela 3. Resultados de HGR dos materiais sem e com deposição de 1mmol% de NPs Pt.

Amostra	HGR (mL min ⁻¹ g ⁻¹)	
	Sem deposição de NPs Pt	Com deposição de 1mmol % NPs Pt
KTiNbO₅	34,38	2448,59
HTiNbO₅	65,81	3113,84
HTiNbO₅-NS	73,90	2415,68
MnTiNb	51,76	700,11
CuTiNb	61,09	1948,19

CoTiNb	44,90	5552,89
RuTiNb	72,34	2356,52
NPs Pt	---	3657,81

Foi realizado um experimento apenas com 1mmol% de NPs Pt, sem usar nenhum material como suporte. Comparando o valor obtido de 3657,81 mL min⁻¹ g⁻¹ com os dados da tabela 3, ao utilizar CoTiNb como suporte, os resultados evidenciaram uma melhora significativa no rendimento do HGR, em comparação com os outros suportes. Isso pode ser atribuído à presença do orbital d parcialmente preenchido (3d⁷) do Co (GUPTA et al., 2023). Além das características estruturais do suporte, que permitem que os sítios ativos sejam mais acessíveis (YAN et al., 2015), e à interação eletrostática em solução do CoTiNb, conforme evidenciado pelo potencial zeta. Com um valor de -22 mV, as repulsões entre as NPs Pt e o CoTiNb diminuíram, em comparação com os outros suportes. O que aumento a concentração das NPs Pt no suporte e maximizo a exposição dos sítios ativos. Considerando o exposto, foi determinado que o suporte a ser utilizado no estudo da cinética das NPs Pt nos experimentos de evolução de H₂ era o CoTiNb.

Para fins do estudo da cinética química neste trabalho a equação geral da velocidade de evolução de H₂ foi proposta como:

$$r_{H_2} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) [NPs Pt]^a [NaBH_4]^b [NaOH]^c \quad (28)$$

Onde r_{H₂} a velocidade da reação de H₂, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e a, b e c, são as ordens de reação em relação à concentração de NPs Pt, NaBH₄ e NaOH, respectivamente. A seguir, serão apresentados os resultados dos experimentos feitos para determinar as ordens de reação e a E_a da equação geral da velocidade de evolução de H₂ utilizando como catalisador NPs Pt/CoTiNb.

3.2.1 Testes de evolução de H₂ com NPs Pt/CoTiNb

3.2.1.1 Variação da concentração das NPs Pt

Foram avaliadas diferentes concentrações das NPs Pt entre 0,1, 1,0, 5,0 e 10,0 mmol%, com valores de HGR resultantes de 5366,92, 5552,89, 22009 e 10788,20 mL min⁻¹ g⁻¹. Na Fig. 31 (a) mostra-se a proporção molar entre H₂ e NaBH₄ versus tempo (s).

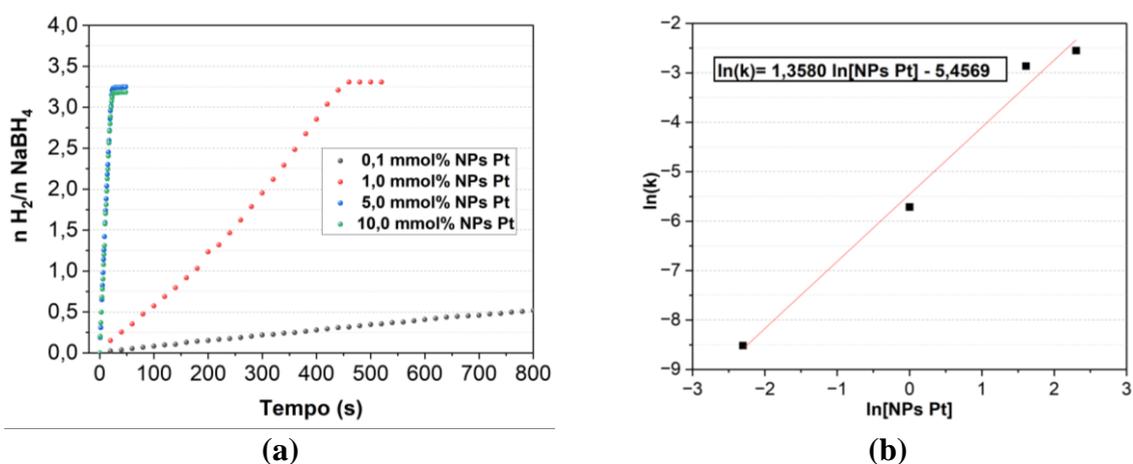


Figura 31. (a) Efeito da concentração de NPs Pt na quantidade de H₂ produzido. (b) Relação entre a taxa de geração de hidrogênio e a dose do catalisador para determinação da ordem de reação da concentração das NPs Pt.

As concentrações de 5,0 e 10,0 mmol% apresentaram tempos de reação aproximados de 48 s. Como esperado, à medida que a quantidade de catalisador aumenta, a reação atinge rapidamente o rendimento estimado de HGR (PATEL; FERNANDES; MIOTELLO, 2009). No entanto, o valor de HGR a 10,0 mmol % de NPs Pt diminuiu. Isso pode ser atribuído ao fato de que, em altas concentrações de NPs Pt, o suporte foi saturado, comprometendo a catalise da reação. A uma concentração de 5,0 mmol% foi obtido o melhor resultado de HGR. O gráfico $\ln(k)$ versus $\ln[NPs Pt]$ permitiu obter uma linha reta do ajuste de regressão linear dos dados como visto na Fig. 31 (b), com uma inclinação de 1,36 e um coeficiente de correlação de 0,98. A ordem de reação para $[NPs Pt]^a$, corresponde à inclinação da reta.

O resultado indica que a hidrólise de NaBH₄ tem uma cinética de primeira ordem com relação à concentração do NPs Pt/CoTiNb. Portanto, a velocidade de geração de H₂ depende da dose das NPs Pt. Quando uma determinada massa é subdividida em partículas menores, no caso das NPs Pt, aumenta disponibilidade de sítios catalíticos na área da superfície e, porém, a velocidade da reação (TYAGI, 2006).

3.2.1.2 Variação da concentração do NaBH₄

Foram realizados quatro experimentos variando as concentrações de NaBH₄ a 0,19, 0,24, 0,37 e 0,50 mol L⁻¹ para determinar a ordem da reação da concentração de NaBH₄. Na Fig. 32 (a), é apresentada a proporção molar entre H₂ e NaBH₄ versus tempo. Os valores de HGR para 0,19, 0,24, 0,37 e 0,50 mol L⁻¹ foram 16444,8, 14334,7, 17932,8 e 22009 mL min⁻¹ g⁻¹, respectivamente.

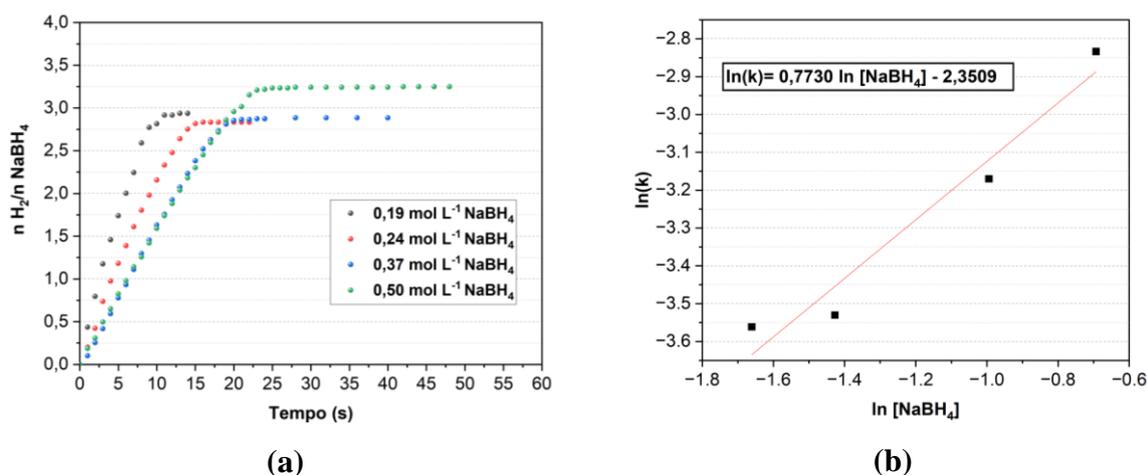


Figura 32. (a) Efeito da concentração de NaBH₄ na quantidade de H₂ produzido. (b) Relação entre a taxa de geração de hidrogênio e a concentração de NaBH₄ para determinar a ordem de reação.

A uma concentração de 0,5 mol L⁻¹ NaBH₄ a produção do subproduto NaBO₂ também aumenta, o que pode diminuir a velocidade da reação, já que a quantidade de sítios ativos diminui e aumenta a viscosidade da reação dificultando o transporte de massa, que impossibilita o contacto do NaBH₄ com o catalisador (ZOU et al., 2011). A Fig. 32 (b) apresenta uma linha reta obtida do ajuste de regressão linear dos dados, com uma inclinação de 0,77 e um coeficiente de correlação de 0,93. Segundo os resultados obtidos a ordem da reação com relação à concentração do NaBH₄, depende da quantidade de NaBH₄ presente na reação. A ordem de reação para [NaBH₄]^b, corresponde à inclinação da reta.

3.2.1.3 Variação da concentração de NaOH.

O NaOH é utilizado para reduzir auto-hidrólise de NaBH₄ e estabilizar o meio da reação (ABDELHAMID, 2021). As concentrações avaliadas foram 0,01, 0,025, 0,05 e 0,075 mol L⁻¹ e os resultados de HGR foram 21623,5, 18255,52, 13281,00 e 14495,29 mL min⁻¹ g⁻¹.

Na Fig. 33 (a) observa-se uma proporção molar entre H₂ e NaBH₄ de 3,24 a uma concentração de 0,025 mol L⁻¹ NaOH. No entanto, usando concentrações maiores 0,050 e 0,075 mol L⁻¹ de NaOH a proporção molar diminui a 3,01 e 3,11, respectivamente. Assim, a adição de NaOH na reação de evolução de H₂ usando NPs Pt/ CoTiNb pode não ser suficiente para garantir um aumento significativo no HGR. Este comportamento também foi evidenciado por ZOU e outros (2011), que usaram catalisadores de rutênio suportados em carbono. Na Fig. 33 (b), mostra-se o gráfico de ln (k) vs ln [NaOH], foi obtido com uma linha reta, com inclinação

de -0,38 e um coeficiente de correlação de 0,92. A ordem de reação para $[NaOH]^c$, corresponde à inclinação da reta.

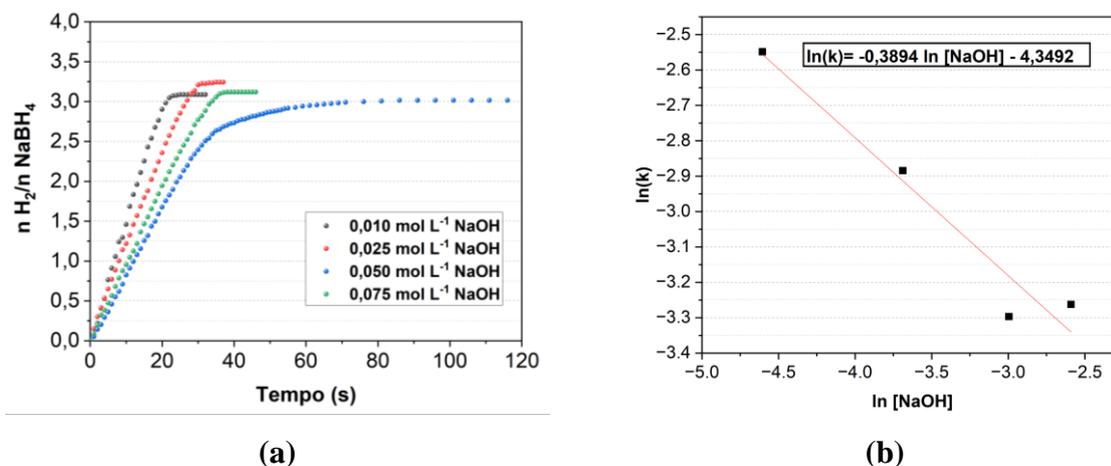


Figura 33. (a) Efeito da concentração de NaOH na quantidade de H₂ produzido. (b) Relação entre a taxa de geração de hidrogênio e a concentração de NaOH para determinar a ordem da reação.

Pode-se inferir que a concentração de NaOH tem um efeito negativo no HGR a concentrações maiores de 0,010 mol L⁻¹ de NaOH utilizando NPs Pt/CoTiNb. Esse efeito pode ser gerado pela redução da atividade da água na reação. O resultado da concentração de NaOH na hidrólise de NaBH₄ depende muito do tipo de catalisador usado na reação. Como o relatado por PATEL; FERNANDES; MIOTELLO (2009), onde utilizando catalisadores de Co-P-B obtiveram um efeito positivo do NaOH.

3.2.1.4 Variação da temperatura.

Os testes de variação de temperatura foram feitos para calcular a Energia de ativação (E_a). A Fig. 34 (a) mostra a proporção molar entre H₂ e NaBH₄ versus o tempo (s). Como é de esperar à medida que a temperatura aumenta, o tempo de reação diminui. O logaritmo natural das constantes de velocidade e o inverso das temperaturas foram plotados, como mostra o gráfico da Fig. 34 (b). Foi obtida a equação de uma linha reta, com inclinação -4242,84, ordenada à origem de 11,19 correspondente ao Ln A e um coeficiente de correlação de 0,97.

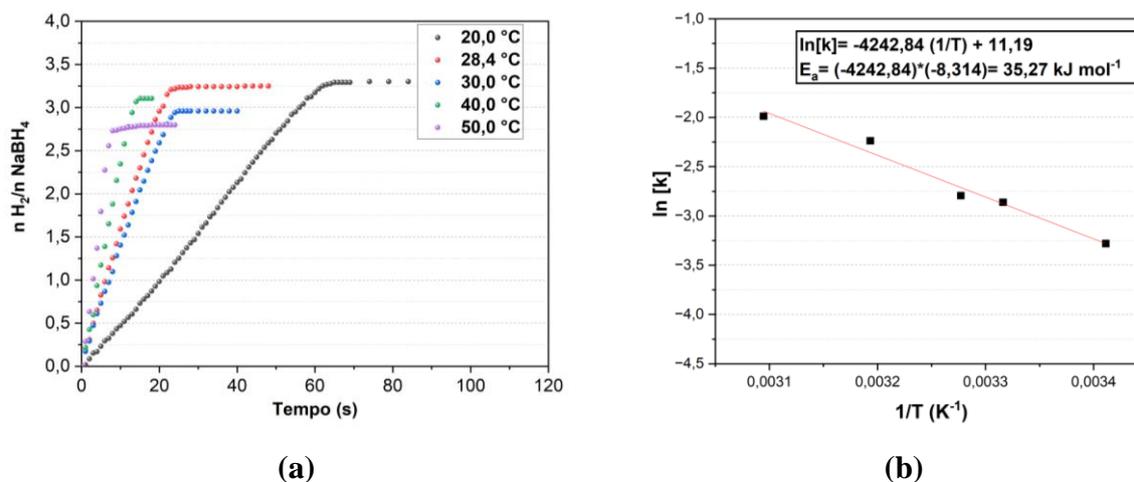


Figura 34. (a) Efeito da temperatura na quantidade de H₂ produzido. (b) Gráfico de Arrhenius para determinação da Energia de ativação.

A E_a foi calculada segundo a Eq. (27) (Ver Pag. 57), onde a inclinação é igual a E_a/R . O resultado obtido foi 35, 27 kJ mol⁻¹. Comparando o resultado obtido com valores reportados por ZHANG e outros, (2007) e ZOU e outros, (2011), correspondente a 51,7 kJ/mol⁻¹ e 50,74 kJ/mol⁻¹, respectivamente. Observa-se que o valor encontrado neste estudo é inferior. O valor favorável da E_a no presente trabalho é uma evidência dos efeitos sinérgicos da deposição de NPs de Pt no suporte CoTiNb que melhorou os rendimentos da reação catalítica.

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com outros trabalhos da literatura, cujos dados são apresentados na Tabela 4. A comparação dos resultados mostra que a maioria dos catalisadores contém Co na sua estrutura e que o material sintetizado neste trabalho tem um HGR maior do que os outros catalisadores.

Tabela 4. Comparação da taxa de geração de hidrogênio de vários catalisadores.

Catalisador	Condições de reação	E_a (kJ mol ⁻¹)	HRG (mL min ⁻¹ g ⁻¹)	Ref.
NPs Pt/CoTiNb	0,5 mol L ⁻¹ NaBH ₄ , 5 mmol% de NPs Pt, 10 mg CoTiNb, 0 wt% NaOH, 28,4°C	35,27	22009	Este trabalho
Co/HTNT	25 mg NaBH ₄ , 50 mg Co/HTNT, 12,5 wt% NaOH, 30°C	29,68	1040	(LI et al., 2022)
PtNi/PTOC	1,5 wt% NaBH ₄ , 0,1 g PtNi/PTOC, 5 wt% NaOH, 25 °C	28,7	10164,3	(YU et al., 2022)
Co/CNA	50 mg catalisador, 5 wt% NaBH ₄ e 5 wt% NaOH, 25°C	31,59	2067,2	(ERAT; BOZKURT; ÖZER, 2022)

Ni2/Pt8 NPs-Nb-CP	50 mg de suporte, 11 mmol% de catalizador, 0,5 mol L ⁻¹ de NaBH ₄ e 0,01 mol L ⁻¹ de NaOH, 23°C	23,1	1782	(SPERANDIO et al., 2024)
Co-Basil-500	0,025 wt% catalizador, 1 wt% NaBH ₄ , sem NaOH, 35°C	52,4	1821	(ABU-ZIED; ALAMRY, 2019)

Incorporando todos os parâmetros obtidos experimentalmente na Eq. (28), o modelo para determinar a velocidade de geração de H₂ (r_{H_2}) por NPs Pt/CoTiNb pode ser expresso pela Eq. (29).

$$r_{H_2} = 72402,78 \exp\left(\frac{-35,27 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) [NPs Pt]^{1,36} [NaBH_4]^{0,77} [NaOH]^{-0,39} \quad (29)$$

Os resultados demonstram que a velocidade da reação é modificada pelas mudanças na temperatura e nas concentrações dos reagentes. As condições ideais para a utilização do catalisador NPs Pt/CoTiNb na evolução de H₂ a partir de NaBH₄ atingindo um HGR de 22009 mL min⁻¹ g⁻¹ foram 10 mg de suporte (CoTiNb), 5 mmol % de NPs Pt e 0,5 mol L⁻¹ de NaBH₄ utilizando uma temperatura de 28,4 °C.

3.2.1.5 Avaliação do reuso do material

O reuso do catalisador é um fator importante a considerar antes de avançar para as aplicações. Com a finalidade de determinar quantos ciclos catalíticos o NPs Pt/CoTiNb poderia levar a cabo e determinar o rendimento da reação, foram feitos 10 experimentos usando o mesmo catalisador, mostram-se os resultados na Fig. 35.

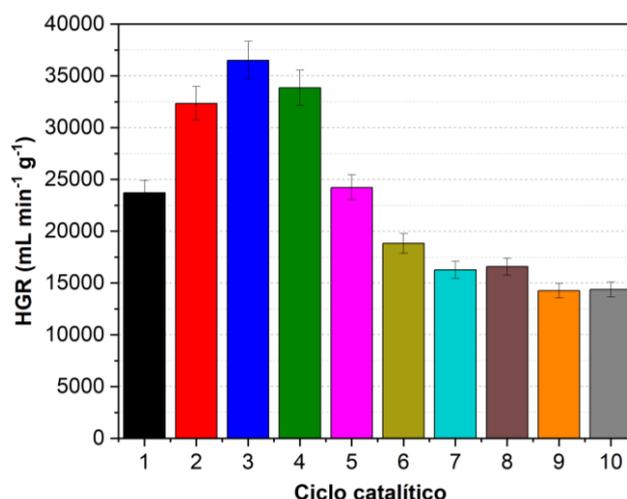


Figura 35. Reuso do catalisador NPs Pt/CoTiNb durante 10 ciclos catalíticos.

Encontrou-se que inicialmente os valores alcançam um valor máximo de $36503 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ até ciclo catalítico 3, mas a partir desse ponto o rendimento foi diminuindo até um valor de $14374 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Ao realizar a análise desde o primeiro até o último ciclo, com um valor de HGR no primeiro ciclo de $23705 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$. O valor de HGR foi conservado em 61% desde seu valor inicial até o último ciclo. A diminuição no rendimento pode ser devida à inativação parcial causada na superfície do catalisador pela formação de NaBO_2 durante a reação (PATEL; FERNANDES; MIOTELLO, 2009). Além de que os valores de HGR diminuíram em um 39% depois de 10 ciclos catalíticos, os dados obtidos são promissores para o uso do NPs Pt/CoTiNb na evolução de H_2 usando NaBH_4 .

CAPÍTULO 4: ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E PATENTOMETRIA

4.1 Análise bibliométrica.

A análise bibliométrica é útil para mapear e interpretar o conhecimento científico cumulativo, processando grandes volumes de dados de maneiras rigorosas. Isso possibilita obter uma visão geral da área, identificar lacunas de conhecimento e originar novas ideias para o desenvolvimento de pesquisas (DONTHU et al., 2021).

A análise bibliométrica fornece diferentes tipos de análise de dados, como número de publicações, citações, análise de coautoria por países e instituições, análise de co-ocorrência utilizando palavras-chave de autores, entre outros (WANG; LV; DENG, 2020). Com a finalidade de identificar as principais tendências e tópicos no campo desta pesquisa, foi feita uma análise bibliométrica das palavras-chave na literatura relacionadas à geração de H₂ mediante processos catalíticos e utilizando OMTs. Foram propostas duas equações de busca para usar em bancos de dados reconhecidos como LENS.ORG, SCOPUS e WEB OF SCIENCE.

A primeira equação foi realizada com uma abordagem geral para determinar os tópicos relacionados ao uso de OMTs na área da nanotecnologia e da catálise para a produção de H₂. Para a elaboração da equação de busca foram utilizados os operadores booleanos AND, OR e NOT. As palavras que foram incluídas usando o operador booleano NOT foram utilizadas para restringir a pesquisa apenas aos processos de geração de H₂. Também foi usado o truncamento (*), para ampliar a faixa de palavras relacionadas à pesquisa referentes aos processos de catálise. A equação de busca (1) feita apresenta-se a continuação:

(*catalysis OR catalyst OR photocata* OR cataly*) AND ("H₂ production" OR "H₂ evolution" OR "H₂ generation" OR "water splitting") AND (nano* OR *nano) AND ("Layered oxide" OR "metal oxide" OR "Transition Metal Oxides") NOT ("hydrogenation") NOT ("H₂ oxidation").

Equação de busca (1)

Na busca feita em 07 de setembro de 2024 com a equação de busca (1), foram encontrados 1238, 906 e 1025 documentos nos bancos de dados LENS.ORG, SCOPUS e WEB OF SCIENCE, respectivamente. As quantidades de dados obtidas podem ser explicadas pelo fato de que os bancos de dados SCOPUS e WEB OF SCIENCE são mais restritivos na seleção

de seus documentos, visto que abrangem periódicos de alto impacto. Em contrapartida, o LENS.ORG que é um banco de dados mais inclusivo (SMU, 2022).

Os termos “catalysis, catalyst, photocata e cataly” fazem referência ao processo. Para abranger a aplicação de produção de H₂ foram utilizadas as palavras "H₂ production", “H₂ evolution”, “H₂ generation” e “water splitting”. Usando a palavra “Hydrogen” em conjunto com “production”, “evolution” ou “generation”, os resultados na busca não mudaram. Portanto, foi escolhido o termo “H₂”, que, segundo revisões prévias na literatura, foi o termo mais comum. Para centrar a pesquisa na área da nanotecnologia, foi utilizado o termo “nano”, e com a finalidade de delimitar mais a pesquisa, foram acrescentadas as palavras "Layered oxide", "metal oxide", e "Transition Metal Oxides", referentes à classificação dos materiais precursores usados nesta pesquisa.

A equação de busca (2) foi elaborada para identificar outras aplicações, diferentes à produção de H₂, nas quais os titanoniobatos estão sendo usados pelos pesquisadores.

(*titanoniobate OR titanoniobate* OR KTiNbO₅ OR HTiNbO₅ OR "titanium niobate" OR TiNbO₅).

Equação de busca (2)

A pesquisa foi realizada nos mesmos bancos de dados. Foram encontrados 385, 236 e 264 documentos em LENS.ORG, SCOPUS e WEB OF SCIENCE, respectivamente. Os dados encontrados foram relativamente baixos, de modo que esses resultados podem ser considerados um aspecto positivo. Isso sugere que os titanoniobatos ainda não foram amplamente pesquisados, mostrando uma oportunidade de explorar novas propriedades e aplicações.

O software VOSviewer foi empregado para realizar a análise bibliométrica por co-ocorrência de palavras-chave. O VOSviewer é uma ferramenta para construir e visualizar as informações de redes de documentos, fontes, autores, organizações ou países. Esse software permite visualizar redes bibliométricas baseadas em distância, onde a distância entre dois itens representa a relação entre eles (AHMI, 2022).

Depois da contagem de palavras-chave pelo VOSviewer e utilizando 3 como número mínimo de ocorrências para a equação de busca (1), resultaram 749 palavras-chave, das quais 82 apareceram pelo menos três vezes nos resultados em LENS.ORG. No banco de dados de SCOPUS foram 1828 palavras-chave, das quais 168 apareceram pelo menos três vezes. No caso do banco de dados de WEB OF SCIENCE foram 1912 palavras-chave, onde 203 apareceram

pelo menos três vezes. Após essa análise, realizou-se uma remoção de palavras que não estavam relacionadas ao tópico e a visualização da rede de palavras-chave de cada um dos bancos de dados foi gerada, conforme mostrado na Fig. 36.

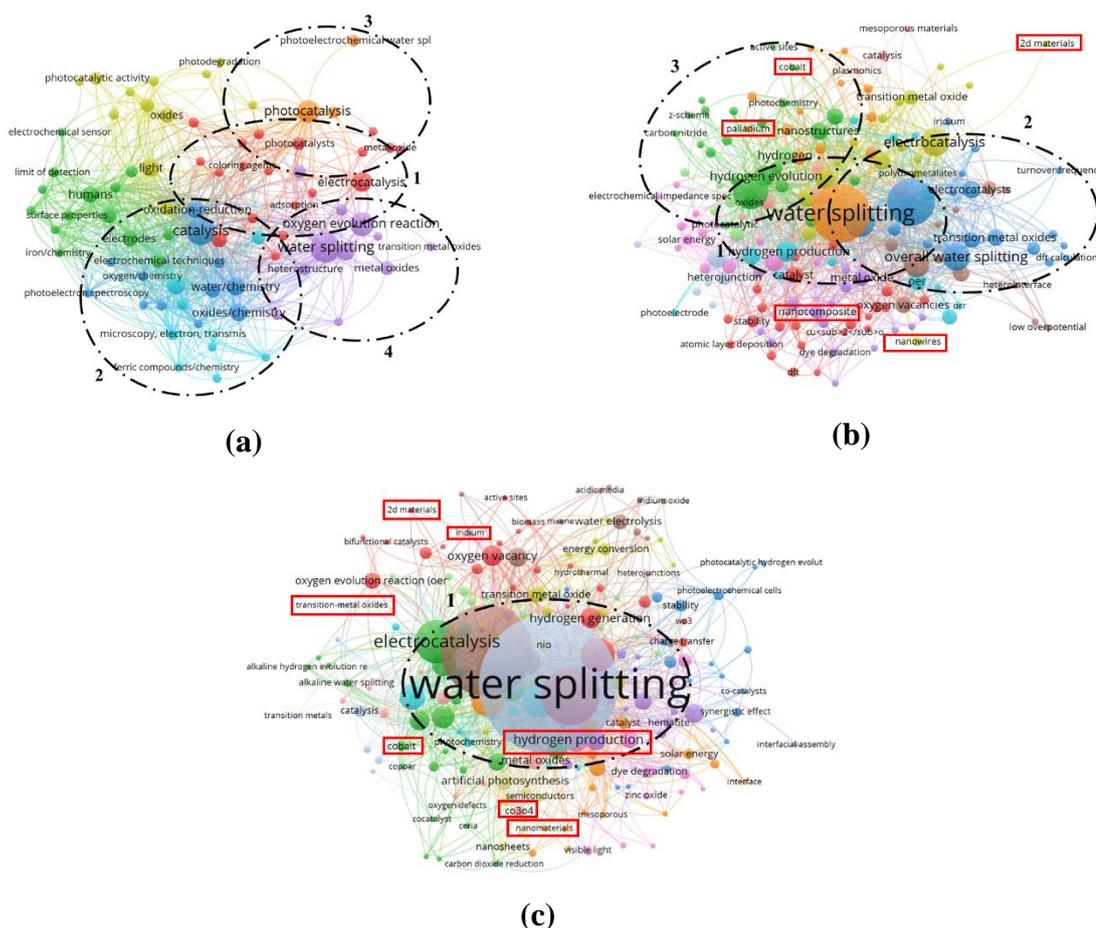


Figura 36. Análise de palavras-chave da equação de busca (1) para os bancos de dados: (a) LENS.ORG, (b) SCOPUS e (c) WEB OF SCIENCE. Fonte: Próprio Autor.

A fim de compreender como se realiza a análise de co-ocorrência das palavras-chave, explica-se que são os clusters. Conforme Van Eck e Waltman (2022), os agrupamentos de itens são chamados de clusters, no qual um item pode pertencer apenas a um cluster. Na visualização da rede, os itens de maior importância são mostrados com mais destaque do que itens de menor importância. Na análise realizada pelo VOSviewer para o banco de dados LENS.ORG, resultaram 8 clusters, mas só foram abordados os clusters de maior co-ocorrência, representados com maior destaque na visualização de rede. Na Fig. 36 (a), as palavras pertencentes ao cluster (1) vermelho estão relacionadas à palavra “eletrocatalysis”. No cluster (2) azul e (3) laranja, a palavra principal é “catalysis” e “photocatalysis”, respectivamente. Entre outros clusters a

serem destacados está o cluster (4) roxo, onde a palavra de destaque é “water splitting”, vale ressaltar que uma das palavras dentro deste cluster com maior co-ocorrência foram os óxidos metálicos, pode-se inferir que esta classe de compostos apresenta características físico-químicas de interesse para os pesquisadores em relação a aplicações de divisão de água. Como por exemplo, YIN e outros (2018), que usaram um composto contendo titanoniobato ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) para a evolução de hidrogênio e oxigênio via divisão da água sob iluminação.

Na Fig. 36 (b), observa-se três clusters principais, entre as palavras a destacar são “water splitting” representada pelo cluster (1) laranja, o cluster (2) azul representa as palavras relacionados a “oxygen evolution reaction”, e o cluster (3) verde com maior palavras-chave de co-ocorrência para “hydrogen evolution”. Segundo os resultados obtidos, o processo de divisão de água para a produção de H_2 tem sido amplamente estudado no uso de nanomateriais para o desenvolvimento de fotocatalisadores semicondutores, sendo a maioria deles associados ao uso de complexos de nióbio (ISLAM et al., 2021).

Como apresentado na Fig. 36 (c), a palavra com maior co-ocorrência no cluster (1) foi “water splitting”. Palavras como “hydrogen production”, “cobalt”, “transition metal oxides”, “nanosheet”, também se encontravam na visualização da rede. No mapa do banco de dados do SCOPUS, também foram mencionados os termos “2D materials”, “cobalt” e “nanocomposite”, entre outros. Destaca-se que o cobalto (Co) foi mencionado em duas das três redes de palavras-chave, pelo que os materiais contendo Co são um foco importante nas pesquisas de produção de H_2 e catálise. Boretos de cobalto e níquel foram os catalisadores mais pesquisados como, por exemplo, os Co-B promovidos por nanotubos de carbono (SHI et al., 2019), catalisadores de cobalto suportados em carvão ativado modificado (XU et al., 2008), catalisadores ferromagnéticos de Co-B-O (WANG et al., 2018a), CoB suportado em TiO_2 ativado por Ag (SHEN et al., 2015) e Pt- TiO_2 , Pt-CoO e Pt-LiCoO₂ (KOJIMA et al., 2002).

Percebe-se que os termos identificados nas redes de palavras-chave foram abordados ao longo desta pesquisa. Note-se que em nenhuma das três redes foram observados termos relacionados ao armazenamento de H_2 e ao uso de borohidretos, pelo que se infere que essa área ainda não apresenta uma ocorrência significativa no campo da produção de H_2 empregando óxidos metálicos em seus processos catalíticos. Assim, cabe mencionar que há um segmento a ser explorado nessa área.

Na Fig. 37, observa-se o resultado das análises feitas no software VOSviewer para a equação de busca (2). Para essa análise apenas palavras sinônimas aos titanoniobatos foram utilizadas. Obtiveram-se 385, 236 e 264 resultados provenientes dos bancos de dados de LENS.ORG, SCOPUS e WEB OF SCIENCE, respectivamente. Todas as análises efetuadas tiveram uma co-ocorrência mínima de duas palavras-chave, uma vez que os números de palavras diminuíram em comparação com as análises feitas com a equação de busca (1). Resultando em 149 palavras-chave, agrupadas em 20 para o banco de dados de LENS.ORG. No banco de dados de SCOPUS obteve-se 473 palavras-chave, das quais 76 apareceram pelo menos duas vezes e no caso de WEB OF SCIENCE, foram obtidas 502, das quais 83 apareceram pelo menos duas vezes.

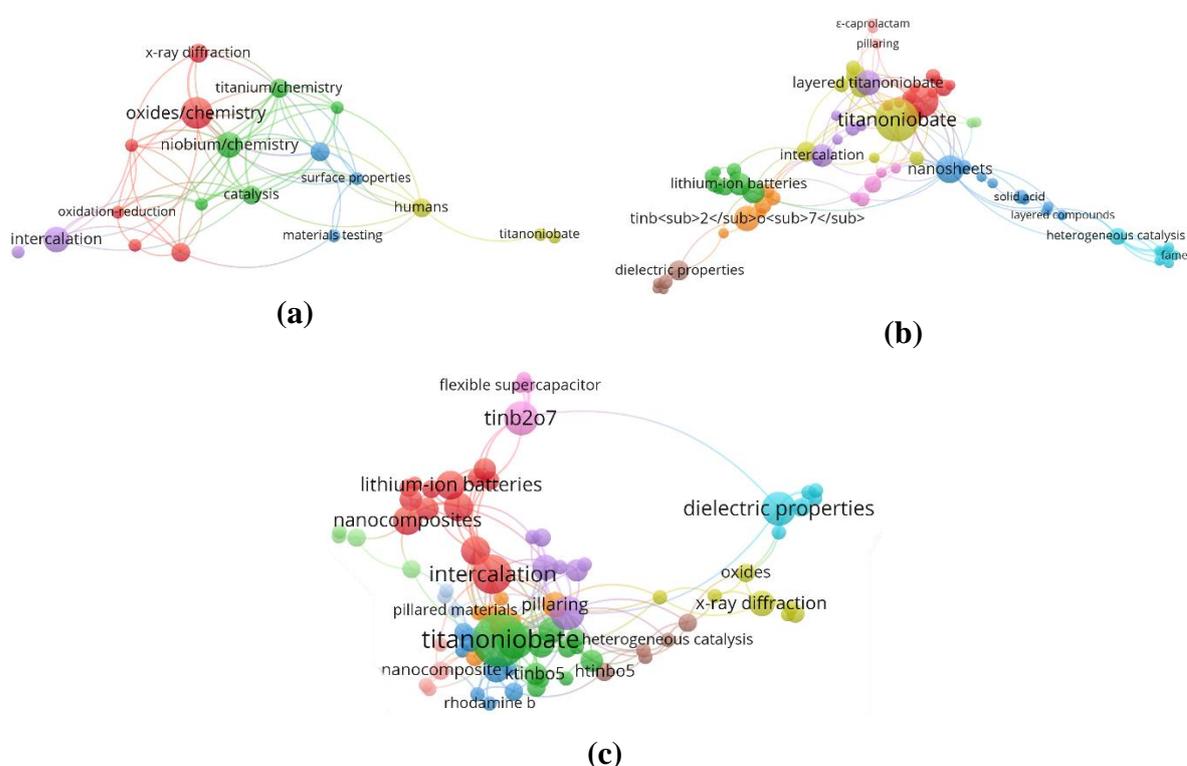


Figura 37. Análise de palavras-chaves da equação de busca (2) para os bancos de dados: (a) LENS.ORG, (b) SCOPUS e (c) WEB OF SCIENCE. Fonte: Próprio Autor.

Na Fig. 37 (a), as palavras com maior co-ocorrência no banco de dados de LENS.ORG foram “oxides/chemistry”, “niobium/chemistry” e “intercalation”. Na Fig. 37 (b), para o banco de dados SCOPUS, as palavras com maior co-ocorrência foram “titanoniobates”, “nanosheets” e “lithium-ion batteries”. Isso permite verificar que os titanoniobatos estão presentes em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de catálise heterogênea. Além de ressaltar suas características como compostos lamelares e suas propriedades dielétricas. No banco de dados

WEB OF SCIENCE, foram identificadas co-ocorrências envolvendo titanoniobatos no desenvolvimento de supercapacitores e baterias de lítio. Onde também se destacam suas propriedades estruturais como nanocompósitos lamelares e suas propriedades dielétricas. Nas redes de palavras-chave da equação de busca (2) não foram evidenciadas aplicações dos titanoniobatos para produção de H₂, infere-se que as pesquisas dos titanoniobatos para estas aplicações não têm muita ocorrência, o que destaca uma lacuna significativa na literatura. Está ausência de informação, indica um cenário promissor para pesquisas futuras, uma vez que as propriedades estruturais e eletrônicas dos titanoniobatos poderiam ser aproveitadas para otimizar processos catalíticos para diversidade de aplicações como a fotocatalise, eletrocatalise e a evolução de H₂ mediante o uso de armazenadores de energia.

4.2 Patentometria.

Com a finalidade de determinar o estado tecnológico dos nanocompósitos sintetizados, foi realizado uma análise patentométrica. Esse estudo foi elaborado mediante uma análise de depósitos de patentes, que são instrumentos legais utilizados para proteger uma invenção (OECD, 2014).

A patentometria foi utilizada como uma ferramenta para avaliar a área de desenvolvimento e pesquisa dos titanoniobatos de complexos de metais de transição. Para atingir esse objetivo, foram utilizados bancos de dados de depósitos de patentes pertencentes a LENS.ORG, *World Intellectual Property Organization* (WIPO) e o Instituto Europeu de Patentes (ESPACENET). Esses bancos de depósitos de patentes foram escolhidos já que, LENS.ORG inclui mais de 155 milhões de registros globais de depósitos de patentes do escritório IP Austrália, do escritório de Patentes e Marcas do Estados Unidos (USPTO), ESPACENET e da WIPO.

Além disso, foram escolhidos o banco de dados ESPACENET, que conta com mais de 150 milhões de depósitos de patentes, e o banco de dados WIPO, que possui em seu banco de dados PATENTSCOPE mais de 50 milhões de depósitos de patentes, incluindo depósitos de patentes internacionais sob o Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes (PCT). Esses bancos de dados foram incluídos na análise porque nenhum deles, individualmente, oferece

cobertura completa de todos os depósitos de patentes no mundo. Portanto, ao incluir mais de um banco de dados de depósitos de patentes, a abrangência da pesquisa é ampliada.

No dia 08 de setembro de 2024, o banco de dados LENS.ORG, WIPO e ESPACENET foram acessados e com a equação de busca (2) (Ver Pag. 89), utilizando os seguintes critérios de inclusão: As buscas foram restringidas às famílias simples de depósitos de patentes, para não repetir as mesmas prioridades ou combinações de prioridades. Os campos de pesquisa das palavras-chave foram título, resumo e reivindicações, com a finalidade de concentrar a pesquisa aos titanoniobatos.

No LENS.ORG, WIPO e ESPACENET foram encontradas 197, 206 e 293 depósitos de patentes, respectivamente. Para o processamento dos dados, os resultados dos três bancos de dados foram exportados para uma planilha de Excel e foi realizada uma revisão detalhada de cada um dos depósitos de patentes, para eliminar possíveis depósitos de patentes repetidos. Dessa forma, obtiveram-se 466 famílias simples de depósitos de patentes até a data de pesquisa. Pode-se dizer que o interesse dos pesquisadores nos titanoniobatos está aumentando pelas características físico-químicas que apresentam e às possíveis aplicações que podem ter em diferentes áreas.

Os dados obtidos foram analisados utilizando os indicadores de patentometria propostos por Speziali e Da Silva Nascimento (2020). Foram escolhidos os seguintes quatro indicadores primários:

1) Indicador de avaliação de depósitos de famílias de patentes ao longo dos anos.

O indicador de avaliação de depósitos de famílias de patentes ao longo dos anos, também chamado de série temporal (ST), permite identificar a data do primeiro depósito da patente. O indicador foi calculado utilizando a equação (30).

$$ST = \sum f(X_{5(t)}) \text{ vs tempo}_{(t)} \quad (30)$$

Onde X_5 refere-se a data na qual o pedido de patente foi depositado pela primeira vez em um escritório de depósitos de patentes.

Na Fig. 38, observa-se o gráfico dos depósitos de patentes desde 1995 até 2022. Os anos 2023 e 2024 não foram incluídos porque, em alguns países, os pedidos de patentes são mantidos

em sigilo por 18 meses a contar a partir da sua data de depósito (INPI, 2021). O gráfico mostra o crescimento dos depósitos de patentes nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologias contendo titanoniobatos atingiu um número considerável de 22 depósitos de patentes em 1999, após essa data, o interesse no desenvolvimento de titanoniobatos diminuiu consideravelmente e foi no ano 2019 que o número de depósitos aumentou novamente, atingindo 35 depósitos. Desde o ano de 2019, a tendência de crescimento acelerou, atingindo 65 depósitos em 2021. O crescimento exponencial no desenvolvimento tecnológico dos titanoniobatos pode ser considerado desde o ano 2015 até o ano 2021. Esse crescimento pode ser justificado pelo surgimento da pandemia COVID-19, já que aumentou a demanda das ligas de nióbio-titânio no desenvolvimento de equipamentos e dispositivos médicos (como máquinas de ressonância magnética) pela crise de saúde mundial (BUSINESS RESEARCH, 2023).

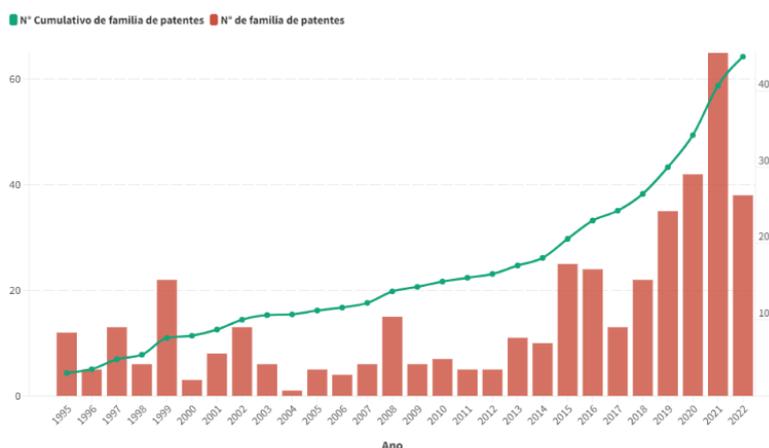


Figura 38. Série temporal dos depósitos de patentes sobre os titanoniobatos no mundo. Fonte: Próprio autor.

A linha verde também chamada de Curva S, na Fig.38, representa o número acumulado de depósitos por ano, assim como as fases pelas quais a tecnologia passa (lançamento, crescimento, maturidade e declínio) (CORSI; NEAU, 2015). Para o caso dos titanoniobatos é possível notar que a tecnologia se encontra em fase de crescimento e ainda não atingiu seu nível de maturidade. Segundo Haupt e outros (2007), nesse ponto do desenvolvimento tecnológico, o risco de P&D está diminuindo, e o estágio de crescimento tecnológico está começando.

2) Indicador de avaliação dos potenciais mercados de proteção (MP).

O indicador de avaliação dos potenciais mercados de proteção (MP) identifica os mercados onde é necessário limitar a concorrência, ou seja, esse indicador ajuda a determinar

quais mercados têm maior potenciais para proteger as tecnologias (SPEZIALI; DA SILVA NASCIMENTO, 2020). A equação (31) foi utilizada para calcular esse indicador.

$$MP = \sum f(cod_1); \sum f(cod_2); \sum f(cod_3); \sum f(cod_n) \quad (31)$$

O código (cod_n) corresponde às duas letras iniciais do número de documento do depósito, essa informação corresponde ao lugar onde a patente foi registrada. A análise foi realizada pela somatória de todos os depósitos que compartilhavam o mesmo código.

A Fig. 39 mostra o número de depositantes por jurisdição. Segundo os bancos de dados consultados, encontraram-se 11 países com depósitos de patentes de titanoniobatos. Sendo a China o país com o maior número de depósitos, atingindo um valor de 193. Seguido pelos Estados Unidos, com 103 depósitos de patentes; e Japão com 82. Embora o WO apareça nessa análise com 33 depósitos de patentes, esse código significa uma aplicação provisória sob o Tratado de Cooperação de Patentes (PCT), o que significa a intenção de aplicações futuras em países signatários desse tratado. Assim, o WO não implica um local, mas um escritório (WIPO, 2022).

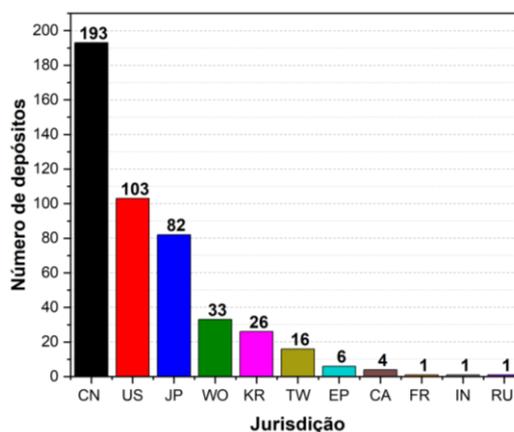


Figura 39. Potenciais mercados de proteção das tecnologias dos titanoniobatos. Fonte: Próprio autor.

Conforme os resultados obtidos, pode-se inferir que a China predomina no mercado dos titanoniobatos, visto que eles são materiais utilizados como ânodos no desenvolvimento de baterias de íons de lítio (YUAN e outros, 2020), e em 2022, a China atingiu uma participação global de 76% na produção de baterias de íons de lítio. Para o ano 2023, a capacidade dessa produção aumentou 10 vezes mais do que a dos Estados Unidos, considerado o segundo maior produtor (STATISTA, 2023).

3) Indicador de avaliação dos depositantes de patentes (DP).

O depositante de patente (DP) é uma pessoa ou organização (pública ou privada) que submeteu um pedido de patente (ESPACENET, [s.d.]). A equação (32) permite obter o indicador dos depositantes de patentes por número de depósitos. No banco de dados, foi possível perceber que mesmos depositantes tinham designações diferentes, portanto, antes de realizar o processamento dos dados, prosseguiu-se a fazer a unicidade de nomes.

$$DP = \sum f(X_{11(1)}); \sum f(X_{11(2)}); \sum f(X_{11(3)}); \sum f(X_{11(n)}) \quad (32)$$

O termo $X_{11(n)}$ foi assignado como o nome de cada um dos depositantes.

A Fig. 40 mostra os 15 primeiros depositantes de patentes de tecnologias relacionadas aos titanoniobatos, de um total de 192. Dos 15 primeiros depositantes, a maioria são empresas privadas e apenas quatro pertencem a instituições de educação superior, como a *NANYANAG NORMAL UNIVERSITY*, *HARBIN INST. TECHNOLOGY*, *UNIV. WUHAN TECH.* e *UNIV ANHUI SCI & TECHONOLOGY*. Essas instituições estão localizadas na China e juntas totalizam 30 depósitos de patentes. Esse resultado é de esperar-se devido a que a China, nos últimos anos, tem implementado várias políticas de educação que visam ao desenvolvimento institucional, ao aprimoramento das capacidades de pesquisa, às infraestruturas e à geração de inovações tecnológicas (LI; LI, 2019).

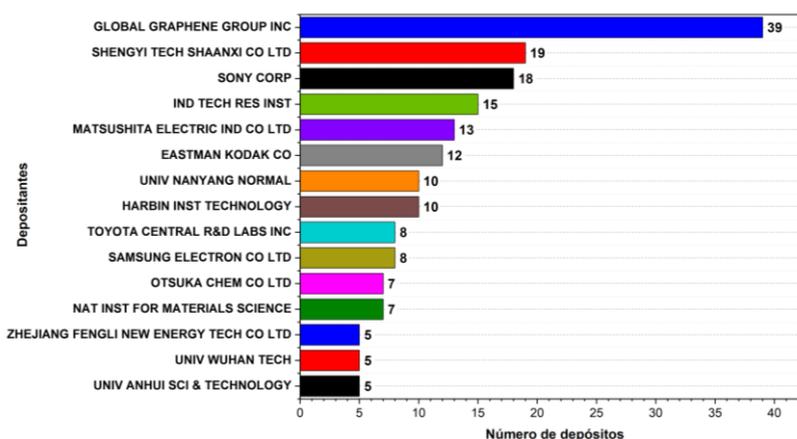


Figura 40. Empresas com depósitos de patentes relacionadas aos titanoniobatos. Fonte: Próprio autor.

O *Global Graphene Group INC* com 39 depósitos de patentes, é considerado o maior depositante. Reconhecida como pioneira na tecnologia do grafeno, seu potencial econômico é desenvolver produtos de grafeno e tecnologias de baterias, especialmente de lítio (GROUP, 2002). A *Shengyi Tech Shaanxi CO LTD* com 19 depósitos de patentes, localizada na China,

desenvolve, fabrica e vende produtos laminados usados principalmente para fazer placas de circuitos aplicados na área da comunicação e tecnologia (SHENGYI TECHNOLOGY CO., 2018). Os resultados mostraram que empresas importantes na área da tecnologia e eletrônica como *SONY CORP* (Japão), *MATSUSHITA ELECTRIC IN CO LTD* (Japão), *EASTMAN KODAK CO* (Estados Unidos), *TOYOTA CENTRAL R&D LABS INC* (Japão), *SAMSUNG ELECTRON CO LTD* (Coreia do Sul) e *OTSUKA CHEM CO LTD* (Japão) apresentam entre 7 e 18 depósitos de patentes, que contem materiais com titanoniobatos em suas tecnologias.

4) Indicador de avaliação das áreas técnicas (AT).

O indicador de avaliação das áreas técnicas (AT) foi determinado a partir dos códigos das classificações internacionais de patentes (IPC). O indicador permite obter uma compreensão abrangente do status e da perspectiva dos titanoniobatos nas áreas técnicas. Os códigos IPC fornecem um sistema de símbolos independentes de linguagem para classificar os depósitos de patentes de acordo com as diferentes áreas técnicas às quais pertencem (WIPO, 2022). Cada código contém uma seção, que representa a área geral de aplicação. Uma classe e subclasse que correspondem ao segundo e terceiro nível hierárquico das classificações. A equação (33) foi utilizada para determinar as áreas técnicas por seção, classes e subclasses.

$$AT = \sum f(X_{17(1)}); \sum f(X_{17(2)}); \sum f(X_{17(3)}) \quad (33)$$

Sendo $(X_{17(1)})$ o código IPC de cada seção, $(X_{17(2)})$ o código IPC para as classes e $(X_{17(3)})$ o código IPC para as subclasses.

Na Fig. 41 (a), indica-se a classificação por seções. A área técnica com maior porcentagem foi a eletricidade (46,1%). Na sequência, estão os depósitos de patentes nas áreas técnicas da química e metalurgia (27,6 %), operações de processamento e transporte (18,41%) e a física (5,31%). A categorização das classes observa-se na Fig. 41 (b). Foram encontradas 51 classes pertencentes aos depósitos de patentes. Verificou-se o significado das classes que representaram porcentagens maiores a 2%. Onde a classe H01 (elementos eletrônicos) representou 41,15%. Seguindo da classe C08 (compostos macromoleculares orgânicos; sua preparação ou seu processamento químico; composições baseadas nos mesmos), B01 (processo ou aparelhos físicos ou químicos em geral), C01 (química inorgânica), B32 (produtos em camadas), G02 (óptica), C04 (cimento; concreto; pedra artificial; cerâmica; refratários) e H10

(dispositivos semicondutores; dispositivos elétricos de estado sólido não incluídos em outro local).

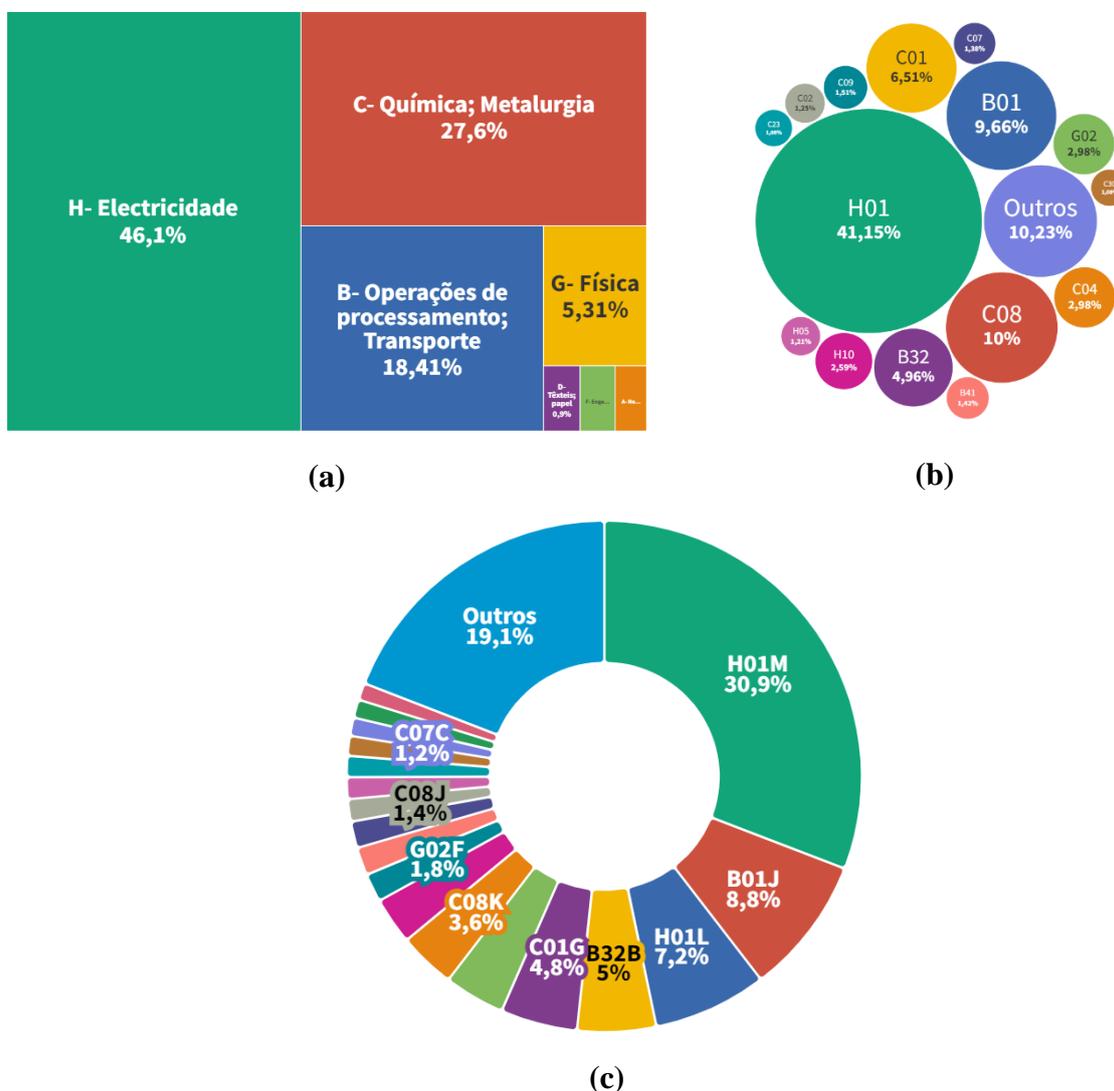


Figura 41. Concentração tecnológica dos depósitos de patentes dos titanoniobatos por: (a) classificação por seção, (b) classificação por classe e (c) classificação por subclasse. Fonte: Próprio autor.

De um total de 99 subclasses, na Fig. 41 (c) representam-se as subclasses com maiores porcentagens de concentração, correspondentes a: H01M (processos ou meios, por exemplo, baterias, para conversão direta da energia química em energia elétrica), B01J (processos químicos ou físicos, por exemplo, catálise ou química coloidal; aparelhos pertinentes aos mesmos), H01L (dispositivos semicondutores não abrangidos pela classe H10), B32B (produtos em camadas, por exemplo, produtos estruturados com camadas de forma plana ou não plana), C01G (compostos contendo metais não abrangidos pelas subclasses C01D ou C01F) e C08L (composições de compostos macromoleculares).

Foi realizada uma busca mais específica com a equação de busca (3) para determinar se os titanoniobatos com complexos de metais de transição já apresentavam depósitos de patentes. Inicialmente foram consideradas palavras sinônimas aos titanoniobatos, como observa-se na equação de busca (2) (Ver Pag. 89). Mas para efeitos desta pesquisa, apenas os compostos com a estrutura $TiNbO_5$ estavam sendo procurados, devido a que esta foi a estrutura base dos compostos sintetizados. A busca foi restringida às famílias simples de depósitos de patentes e aos campos de pesquisa do título, resumo e reivindicações.

A partir do banco de dados LENS.ORG, WIPO e ESPACENET, utilizando a equação de busca (3), foram obtidas 4, 5 e 6 depósitos de patentes, respectivamente. Os depósitos de patentes repetidos foram eliminados e obteve-se um total de 13 depósitos de patentes.

("TiNbO₅" AND (copper OR cobalt OR manganese OR ruthenium))

Equação de busca (3)

Para abranger os depósitos de patentes no Brasil, foi realizada uma busca no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI). As palavras-chave da equação de busca (2) (Ver Pag. 89), foram utilizadas e os critérios de busca foram por palavras-chave no resumo, mas nenhum resultado foi encontrado. Utilizando as palavras "titânio AND niobato", foram encontrados dois depósitos de patentes, um correspondente à proteção de um compósito de niobato de ítrio ($YNbO_4$) e dióxido de titânio (TiO_2) para aplicações em engenharia de micro-ondas e outra correspondente à proteção de um método para a mesma aplicação. No entanto, para os fins desta pesquisa, apenas foi analisado o depósito de patente referente à proteção do compósito, uma vez que o objetivo foi realizar a análise dos depósitos de patentes relacionados aos materiais sintetizados. Somando o depósito de patente registrado no INPI, foram analisados um total de 14 depósitos de patentes. Os depósitos de patentes encontram-se no Apêndice D, tabela D1 (Ver Pag.124).

Percebeu-se que todos os depósitos de patentes encontrados tinham em sua composição óxidos metálicos de titânio e nióbio sintetizados com outros metais, como o depósito de patente "*Sodium-ion battery nanosheet negative electrode material as well as preparation method and application thereof*", no qual foi desenvolvido um eletrodo em nanofolhas de $TiNbO_5$ /grafeno para baterias de lítio (XUEYI et al., 2021), e o depósito de patente "*Crosslinked Titanium-Niobium Laminar Multiple Oxide*", onde foi desenvolvido um composto de óxido lamelar com fórmula $A(TiNbO_5)$ onde A é K, Rb, Tl ou Cs (FUMIMINE; AKIRA, 1999).

Para corroborar a inexistência de depósitos de patentes de titanoniobatos com complexos de metais de transição, realizou-se uma pesquisa empregando a equação de busca (3), incluindo palavras como “2,2-bipyridine”, “2,2-bipyridyl”, “2,2-bpy” ou “C₁₀H₈N₂”, e nenhum resultado foi encontrado. Portanto, pode-se inferir que nos bancos de dados utilizados, que abrangem um grande número de depósitos, não foram encontrados depósitos de patentes que desenvolveram compostos do tipo $[M(\text{bpy})_n(\text{TiNbO}_5)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$, onde M pode ser Mn (II), Cu (II) ou Co (II), seguindo a metodologia descrita nesta pesquisa. O composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{TiNbO}_5)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$ não foi considerado na afirmação anterior, porque já foi reportado na literatura acadêmica.

Tendo em conta os resultados obtidos, realizou-se uma análise para determinar o nível de maturidade tecnológica da tecnologia. Os níveis de maturidade tecnológica, também conhecidos como *Technology Readiness Levels* (TRLs), são definidos como um sistema de medição utilizado para avaliar o estado de desenvolvimento ou maturidade de uma tecnologia. A escala de maturidade varia entre 1 e 9, onde TRL 1 é o nível mais baixo e TRL 9 é o nível mais alto (NASA, 2017). Na Fig. 42, mostram-se a descrição dos 9 níveis de maturidade.

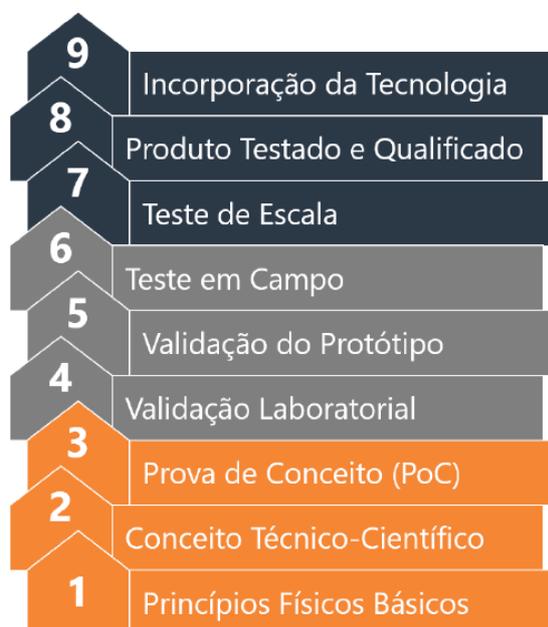


Figura 42. Descrição dos níveis de maturidade tecnológica, Technology Readiness Level (TRL). Fonte: (SENAI, 2022)

Segundo os resultados obtidos nesta pesquisa, os nanocompósitos de titanoniobatos de complexos de metais de transição aplicados para a evolução de H₂ mediante a hidrólise do

NaBH₄ encontram-se no nível de maturidade 3 (TRL 3). Foram realizados estudos de caracterização dos materiais e testes catalíticos, nos quais foi avaliado o uso dos materiais sintetizados na evolução de H₂. Os resultados foram promissores para o composto NPs Pt/CoTiNb, indicando seu potencial como nanocatalisador em reações com armazenadores de energia.

Portanto, devido às características físico-químicas dos nanocompósitos lamelares sintetizados, pode-se dizer que a metodologia de síntese e os materiais resultantes são promissores para serem protegidos e utilizados em diversas aplicações como fotocatalise, eletrocatalise, produção de H₂ e desenvolvimento de baterias de lítio, entre outros.

CONCLUSÕES

Foram sintetizados quatro nanocompósitos na forma $[M(\text{bpy})_n(\text{TiNbO}_5)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$, com M igual a Mn (II), Cu (II), Co (II) ou Ru (II). A formação dos materiais foi confirmada pelas técnicas de caracterização DRX, TG, espectroscopia FTIR, Raman, UV-Vis por reflectância difusa, Potencial Zeta, MEV, EDS, MET, HRTEM e SAED. Por meio das técnicas de DRX, MEV e MET, observou-se que os materiais apresentaram morfologias 2D. Determinaram-se as propriedades fotocatalíticas e de carga superficial dos materiais utilizando a espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis e o potencial zeta. Além disso, foi possível depositar as NPs Pt nos nanocompósitos sintetizados e testá-los em reações de evolução de H_2 por meio da hidrólise do NaBH_4 .

Concluiu-se que os materiais sintetizados, por si só, não apresentaram um desempenho notável no HGR, variando entre 34,38 e 73,90 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$. No entanto, ao depositar 1 mmol% de NPs Pt nos materiais, o aumento no HGR foi notável, atingindo valores entre 700 e 5552,89 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Onde as NPs Pt suportadas no CoTiNb atingiram o valor correspondente a 5552,89 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Os resultados do estudo da cinética da reação de evolução de H_2 por meio da hidrólise do NaBH_4 , utilizando NPs Pt/CoTiNb como catalisador, permitiram determinar a E_a e a equação da velocidade da reação. A E_a obtida foi de 35, 27 kJ mol^{-1} , o que favorece a velocidade da reação. Além disso, determinou-se que as condições favoráveis da reação, foram 5 mmol% de NPs Pt, 10 mg de CoTiNb como suporte e 0,5 mol L^{-1} de NaBH_4 a uma temperatura de 28,4°C. A essas condições foi obtido um valor de HGR de 22009 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}$.

A análise bibliométrica permitiu concluir que as principais aplicações dos óxidos metálicos para a produção de H_2 são técnicas como *water splitting*, fotocatalise e eletrocatalise. Observa-se que a pesquisa sobre os óxidos metálicos para produção de H_2 está caminhando para o desenvolvimento de nanomateriais 2D. A partir da análise patentométrica, conclui-se que os titanoniobatos, além de serem conhecidos há muito tempo, ainda não foram muito explorados, pois foram encontrados apenas 466 depósitos de patentes nos três bancos de dados consultados. Contudo, nos últimos anos, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de tecnologias que os contenham, como demonstram os números de depósitos de patentes, que aumentaram entre 2015 e 2021. Segundo os resultados e a análise obtidos das equações de busca propostas e dos

bancos de dados consultados, pode-se concluir que ainda não foi protegido um material com as características sintetizadas neste trabalho.

Dessa forma, este trabalho permitiu contribuir para o avanço do conhecimento na produção de H_2 por meio da hidrólise do $NaBH_4$, utilizando como catalisadores NPs Pt suportadas em titanoniobatos de complexos de metais de transição.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Para trabalhos futuros, os nanocompósitos de titanoniobatos com complexos de metais de transição podem ser utilizados na realização de experimentos de evolução de H_2 sob efeito de luz Uv, com o objetivo de explorar o potencial dos nanocompósitos como fotocatalisadores. Os nanocompósitos também podem ser testados para geração de H_2 a partir de ácido fórmico, como uma alternativa ao borohidreto de sódio. Essas etapas futuras não apenas ampliarão o entendimento das propriedades dos titanoniobatos, como também abrirão novas possibilidades para seu uso em processos sustentáveis de evolução de H_2 .

REFERÊNCIAS

- ABD EL MONEIM, D. et al. Positive and negative effects of nanoparticles on agricultural crops. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 6, 2021.
- ABDEL-SALAM, M. et al. Superior Properties and Biomedical Applications of Microorganism-Derived Fluorescent Quantum Dots. **Molecules**, v. 25, n. 19, 2020.
- ABDELHAMID, H. N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 726–765, 2021.
- ABDIN, Z. et al. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, 2020.
- ABU-ZIED, B. M.; ALAMRY, K. A. Green synthesis of 3D hierarchical nanostructured Co_3O_4 /carbon catalysts for the application in sodium borohydride hydrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 798, n. 3, p. 820–831, 2019.
- AHMI, A. **Bibliometric Analysis for Beginners (UUM Press)**. First Publ ed. Malaysia: Penerbit Universiti Utara Malaysia, 2022.
- AKHTAR, M. S.; DICKSON, R.; LIU, J. J. Life Cycle Assessment of Inland Green Hydrogen Supply Chain Networks with Current Challenges and Future Prospects. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 50, p. 17152–17163, 2021.
- AKTER, T.; SAUPE, G. B. Exceptional Sensitizer Dye Loading via a New Porous Titanium-Niobium Metal Oxide with Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) in the Structure. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 10, p. 5620–5630, 2018.
- ALVES, A. R.; DOS REIS COUTINHO, A. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, 2015.
- AMEEN, S.; AKHTAR, M. S.; SHIN, H. S. **Nanostructures**. London: IntechOpen, 2020.
- BAI, Z. et al. Selective adsorption of fluoride from drinking water using Ni Al-layered metal oxide film electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 146–151, 2019.
- BAIG, N. Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 165, p. 107362, 2023.
- BALLESTAR, A. **Superconductivity at Graphite Interfaces**. [s.l: s.n.].
- BASHIR, M. A. et al. Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 227, p. 107120, 2022.
- BRATOVCIC, A. Different Applications of Nanomaterials and Their Impact on the Environment. **International Journal of Material Science and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1–7, 2019.

BROOMHEAD, J. A.; YOUNG, C. G. Tris(2,2'-Bipyridine) Ruthenium (II) Dichloride Hexahydrate. **Inorganic Synthese**, v. 21, p. 127–128, 1982.

BROWNE, M. P.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Layered and two dimensional metal oxides for electrochemical energy conversion. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 1, p. 41–58, 2019.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494–506, 2019.

BUSINESS RESEARCH. **Niobium-Titanium Alloys Market Size, Share, Growth, and Industry Analysis, By Type (Wire, Bar and Others), By Application (NbTi for Accelerator, NbTi for MRI, NbTi for ITER and Others), Regional Insights and Forecast to 2032**. Disponível em: <<https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/niobium-titanium-alloys-market-109411>>. Acesso em: 12 set. 2024.

CAI, W. et al. The adsorption feature and photocatalytic oxidation activity of $K_{1-2}M_xTiNbO_5$ (M=Mn, Ni) for methyl mercaptan in methane. **Ceramics International**, v. 38, n. 4, p. 3167–3174, 2012.

CALVEZ, E. LE et al. Effect of particle microstructure and the role of proton on the lithium insertion properties of $HTiNbO_5$ electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 455, n. December 2022, 2023.

CASPER, J. K. **Greenhouse Gases: Worldwide Impacts**. [s.l.] Facts On File, 2010.

CASTELLUCCI, E. et al. IR and Raman spectra of A 2,2'-bipyridine single crystal: internal modes. **Chemical Physics**, v. 43, n. 3, p. 365–373, 1979.

CEBRI, B. C. FOR I. R. **Hydrogen and Energy Transition: Opportunities for Brazil**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.cebri.org/media/documentos/arquivos/Noruega_Hidrogenio_Mai22_ENG.pdf%0A>.

CHANTRE, C. et al. Hydrogen economy development in Brazil: An analysis of stakeholders' perception. **Sustainable Production and Consumption**, v. 34, p. 26–41, 2022.

CORSI, P.; NEAU, E. **Innovation Capability Maturity Model**. [s.l.] Wiley, 2015.

COTRUFO, M. et al. Enhancing functionalities of atomically thin semiconductors with plasmonic nanostructures. **Nanophotonics**, v. 8, n. 4, p. 577–598, 2019.

CRIPPA, M. et al. **GHG Emissions of All World Countries-JRC Science for Policy Report**. [s.l.: s.n.].

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. Addison;We ed. [s.l.: s.n.].

DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3847–3869, 2020.

DEMIRCI, U. B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical

approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 6, p. 2673–2691, 2015.

DEMIRCI, U. B.; MIELE, P. Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 7, p. 707–716, 2014.

DERAKHSHI, M. et al. Two-Dimensional Nanomaterials beyond Graphene for Biomedical Applications. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 13, n. 1, 2022.

DOLEZ, P. I. Chapter 1.1 - Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. In: DOLEZ, P. I. (Ed.). **Nanoengineering**. Amsterdam: Elsevier, 2015. p. 3–40.

DONG, R. et al. Structure and photocatalytic performance of $K_{1-3x}M_xTiNbO_5$ (M = Fe, Ce) for ethyl mercaptan. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, n. 10, p. 1474–1480, 2014.

DONTHU, N. et al. How to conduct a bibliometric analysis: An overview and guidelines. **Journal of Business Research**, v. 133, p. 285–296, 2021.

DOS SANTOS, M. L.; MACIEL, T. M.; COSTA DE SANTANA, R. A. A Contribution to Understanding the Role of Residual Stresses on API 5L Steels Hydrogen Embrittlement. **Soldagem e Inspecao**, v. 27, p. 1–21, 2022.

DOU, Y. et al. Atomically thin non-layered nanomaterials for energy storage and conversion. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 23, p. 7338–7373, 2017.

DU, G. H. et al. Exfoliating $KTiNbO_5$ particles into nanosheets. **Chemical Physics Letters**, v. 377, p. 445–448, 2003.

EKINCI, A. et al. Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of Ni–B catalyst and in the case of microwave application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 60, p. 34749–34760, 2020.

ENERGY INSTITUTE. **Statistical Review of World Energy**. Disponível em: <<https://www.energyinst.org/statistical-review/>>.

EPE EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Plano Nacional de Energia 2050-PNE 2050. **Brasília: EPE/MME**, p. 243, 2020.

EPSTEIN, J. M.; GUPTA, R. **Controlling the Greenhouse Effect: Five Global Regimes Compared**. [s.l.] Rowman & Littlefield Publishers, 2010.

ERAT, N.; BOZKURT, G.; ÖZER, A. Co/CuO–NiO–Al₂O₃ catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 58, p. 24255–24267, 2022.

ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. e01505, 2019.

ESPAENET. **Applicant**. Disponível em:

<<https://register.epo.org/help?lng=en&topic=applicant>>. Acesso em: 12 set. 2024.

FAN, X. et al. Remarkable promotion of photocatalytic hydrogen evolution from water on TiO₂-pillared titanoniobate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 2, p. 832–839, 2013.

FANG, Y. Z. et al. The fast synthesis and the self-cleaning property of TiNbO₅- nanosheet. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 84, n. 1, p. 28–34, 2017.

FRIEDLINE, C. A. **Niobium (Columbium)**. [s.l.: s.n.].

FUMIMINE, J.; AKIRA, Y. **CROSSLINKED TITANIUM-NIOBIUM LAMINAR MULTIPLE OXIDE** JPATENT IND SCIEN TECHNOP - JP 36489097 A, , 1999. Disponível em: <<https://lens.org/118-462-297-646-799>>

GASONOO, A. et al. Fabrication of multi-layer metal oxides structure for colored glass. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 1–11, 2021.

GHOSH, A. et al. Simple and Efficient Separation of Atomically Precise Noble Metal Clusters. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 24, p. 12185–12190, 2014.

GOKEL, G. W. **Advances in Supramolecular Chemistry**. [s.l.] Elsevier Science, 2001.

GROUP, G. G. **Global Graphene Group**. Disponível em:

<<https://www.theglobalgraphenegroup.com/company/>>. Acesso em: 12 set. 2024.

GUNNARSDOTTIR, I. et al. Sustainable energy development: History of the concept and emerging themes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 141, p. 110770, 2021.

GUPTA, S. et al. A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 661, p. 119254, 2023.

GURLIT, W. et al. **Green Hydrogen: an opportunity to create sustainable wealth in Brazil and the world**. Disponível em: <https://www.mckinsey.com/br/en/our-insights/hidrogenio-verde-uma-oportunidade-de-geracao-de-riqueza-com-sustentabilidade-para-o-brasil-e-o-mundo#>.

H. REBBAH, G. D. ET B. R. Les oxydes ATiMO₅: Echangeurs Cationiques. **Mat. Res. Bull.**, v. 14, p. 1125–1131, 1979.

HAUPT, R.; KLOYER, M.; LANGE, M. Patent indicators for the technology life cycle development. **Research Policy**, v. 36, n. 3, p. 387–398, 2007.

HAYAT, A. et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based semiconductor as a beneficial candidate in photocatalysis diversity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 8, p. 5142–5191, 2022.

HOLLAWAY, L. C. 19 - Sustainable energy production: Key material requirements. In: BAI, J. (Ed.). . **Advanced Fiber-Reinforced Polymer(FRP) Composites for Structural Applications (Second Edition)**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural

Engineering. Second Edi ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013. p. 675–701.

HU, J. et al. Enhancing energy density of dielectric polymer nanocomposites at ultralow filler loadings. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 154, p. 106792, 2022.

HU, T. et al. Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field. **Science Bulletin**, v. 64, n. 22, p. 1707–1727, 2019.

HUANG, C. et al. Effect of structure: A new insight into nanoparticle assemblies from inanimate to animate. **Science Advances**, v. 6, n. 20, p. eaba1321, 2020.

HUANG, X. et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures. **Nature Communications**, v. 2, n. 1, 2011.

HWANG, C. H. et al. Controlled aqueous synthesis of ultra-long copper nanowires for stretchable transparent conducting electrode. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, 2016.

IEA. **The Future of Hydrogen**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>.

IEA. **Global Hydrogen Review 2023, IEA, Paris**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>>.

INPI. Manual Básico para Proteção por Patentes de Invenções, Modelos de Utilidade e Certificados de Adição. **Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)**, v. 1996, p. 1–102, 2021.

INSUASTY, A. et al. Supramolecular One-Dimensional n/p-Nanofibers. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 14154, 2015.

IPCC. Climate Change 2023 Synthesis Report. **IPCC, 2023**, v. 13, n. 3, p. 35–115, 2023.

IQBAL, A. K. M. A. et al. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. **Materialia**, v. 12, p. 100815, 2020.

IRENA; BLUERISK; INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Water for hydrogen production**. Abu Dhabi, United Arab Emirates: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.irena.org/Publications/2023/Dec/Water-for-hydrogen-production>>.

ISLAM, A. et al. Towards the robust hydrogen (H₂) fuel production with niobium complexes- A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, n. April, p. 128439, 2021.

JOY, D. C. Backscattered Electrons. **Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis**, p. 81–113, 2023.

JUBU, P. R. et al. Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV–vis optical diffuse reflectance data. **Results in Optics**, v. 9, p. 100273, 2022.

JUNIOR, I. M.; SPERANDIO, G. H.; LOPES, R. P. Efficient hydrogen evolution from

NaBH₄ using bimetallic nanoparticles (Ni–Co) supported on recycled Zn–C battery electrolyte paste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 53, n. November 2023, p. 1323–1331, 2024.

KALANTAR-ZADEH, K. et al. Two dimensional and layered transition metal oxides. **Applied Materials Today**, v. 5, p. 73–89, 2016.

KANG, S. et al. Hydronium ions stabilized in a titanate-layered structure with high ionic conductivity: Application to aqueous proton batteries. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 21, p. 9458–9469, 2020.

KHAN, K. et al. **Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications**. [s.l.: s.n.]. v. 11

KHRIZANFOROV, M. et al. Cobalt-Catalyzed Green Cross-Dehydrogenative C(sp²)-H/P-H Coupling Reactions. **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 18–19, p. 1949–1956, 2018.

KIRUBASANKAR, B. et al. Atomic and structural modifications of two-dimensional transition metal dichalcogenides for various advanced applications. **Chem. Sci.**, v. 13, n. 26, p. 7707–7738, 2022.

KOJIMA, Y. et al. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 1029–1034, 2002.

KOJIMA, Y. et al. Compressed hydrogen generation using chemical hydride. **Journal of Power Sources**, v. 135, n. 1, p. 36–41, 2004.

KORTUM, G.; BRAUN, W.; HERZOG, D.-C. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy BY. **Agewandte Chemie International Edition in English**, v. 2, n. 7, p. 333–404, 1963.

KURAPATI, R. et al. Biomedical Uses for 2D Materials Beyond Graphene: Current Advances and Challenges Ahead. **Advanced Materials**, v. 29, 2017.

LÁBÁR, J. L. Consistent indexing of a (set of) single crystal SAED pattern(s) with the ProcessDiffraction program. **Ultramicroscopy**, v. 103, n. 3, p. 237–249, 2005.

LAMBERT, J. F. et al. The intercalation process of N-alkyl amines or ammoniums within the structure of KTiNbO₅. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 132, n. 2, p. 337–351, 1989.

LE PEVELEN, D. D. NIR FT-Raman. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Eds.). . **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)**. Third Edit ed. Oxford: Academic Press, 2017. p. 98–109.

LEI, Z. et al. Recent advances of layered-transition metal oxides for energy-related applications. **Energy Storage Materials**, v. 36, n. November 2020, p. 514–550, 2021.

LI, B.; HAKUTA, Y.; HAYASHI, H. Hydrothermal synthesis of crystalline rectangular titanoniobate particles. **Chemical Communications**, n. 13, p. 1732–1734, 2005.

- LI, J. et al. Application of a Nanostructured Composite Material Constructed by Self-Assembly of Titanoniobate Nanosheets and Cobalt Porphyrin to Electrocatalytic Reduction of Oxygen. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 34, n. 10, p. 1021–1026, 2016.
- LI, J.; LI, J. Educational Policy Development in China in the 21st Century: A Multi-Flows Approach. **Beijing International Review of Education**, v. 1, n. 1, p. 196–220, 2019.
- LI, R. et al. Catalytic hydrolysis of NaBH₄ over titanate nanotube supported Co for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 8, p. 5260–5268, 2022.
- LI, Y. et al. 2D metal chalcogenides with surfaces fully covered with an organic “promoter” for high-performance biomimetic catalysis. **Chemical Communications**, v. 55, n. 70, p. 10444–10447, 2019.
- LIN, D. et al. Fate and Transport of Engineered Nanomaterials in the Environment. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, n. 6, p. 1896–1908, 2010.
- LIU, B. H.; LI, Z. P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 527–534, 2009.
- LIU, C. et al. Ultrathin Z-scheme 2D/2D N-doped HTiNbO₅ nanosheets/g-C₃N₄ porous composites for efficient photocatalytic degradation and H₂ generation under visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 583, p. 58–70, 2021.
- LIU, N. et al. Assembling UiO-66 into layered HTiNbO₅ nanosheets for efficient photocatalytic CO₂ reduction. **Surfaces and Interfaces**, v. 41, n. June, p. 1–10, 2023.
- LUND, H. Chapter 1 - Introduction. In: LUND, H. (Ed.). . **Renewable Energy Systems (Second Edition)**. Second Edi ed. Boston: Academic Press, 2014. p. 1–14.
- LV, W. et al. Structure and photocatalytic activity of nitrogen-doped HTiNbO₅ nanosheet aggregation. **Nano**, v. 12, n. 1, p. 1–12, 2017.
- LYU, S. et al. Titanium as a Beneficial Element for Crop Production. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, 2017.
- MA, J. et al. Synthesis and characterization of a polyaniline/HTiNbO₅ lamellar hybrid nanocomposite. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5534–5539, 2008.
- MA, J. et al. Preparation, thermostability, and spectroscopic properties of Rhodamine 6G intercalated titanoniobate nanocomposite. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2431–2436, 2011.
- MAAZ, K. **The Transmission Electron Microscope**. [s.l.] IntechOpen, 2012.
- MÄKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y. Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size. **Applied Catalysis A: General**, v. 451, p. 251–281, 2013.
- MARADIN, D. Advantages and disadvantages of renewable energy sources utilization. **International Journal of Energy Economics and Policy**, v. 11, n. 3, p. 176–183, 2021.

MAZLOOMI, K.; GOMES, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3024–3033, 2012.

MCCAFFREY, D. M. et al. Embedded critical material flow: The case of niobium, the United States, and China. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 188, n. September 2022, 2023.

MCCANN, S. et al. Syntheses and X-ray crystal structures of $\text{cis-[Mn(bipy)}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ and $\text{cis-[Mn(phen)}_2\text{Cl}_2]$ (bipy = 2,2'-bipyridine; phen = 1,10-phenanthroline); catalysts for the disproportionation of hydrogen peroxide. **Inorganica Chimica Acta**, v. 279, n. 1, p. 24–29, 1998.

MEKUYE, B.; ABERA, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. **Nano Select**, v. 4, n. 8, p. 486–501, 2023.

MIDILLI, A. et al. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 3, p. 255–271, 2005.

MIN, Q. et al. Magnetite/ceria-codecorated titanoniobate nanosheet: A 2D catalytic nanoprobe for efficient enrichment and programmed dephosphorylation of phosphopeptides. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 18, p. 9563–9572, 2015.

MITCHELL, D. R. G. Circular Hough transform diffraction analysis: A software tool for automated measurement of selected area electron diffraction patterns within Digital Micrograph™. **Ultramicroscopy**, v. 108, n. 4, p. 367–374, 2008.

MME, M. DE M. E E. **PNH2 - Programa Nacional do Hidrogênio Proposta de Diretrizes**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-apresenta-ao-cnpe-proposta-de-diretrizes-para-o-programa-nacional-do-hidrogenio-pnh2/HidrogenioRelatriodiretrizes.pdf>>.

MME, M. DE MI. E E. **Baseline to support the Brazilian Hydrogen Strategy**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/NT_Hidrogênio_EN_revMAE\(1\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/NT_Hidrogênio_EN_revMAE(1).pdf)>.

MOHR, F. et al. A practical, fast, and high-yielding aziridination procedure using simple Cu(II) complexes containing N-donor pyridine-based ligands. **Journal of Organic Chemistry**, v. 70, n. 12, p. 4833–4839, 2005.

MØLLER, K. T. et al. Hydrogen - A sustainable energy carrier. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 1, p. 34–40, 2017.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

MU, L. et al. Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O3-Layered Metal Oxide Cathode. **Advanced Materials**, v. 27, n. 43, p. 6928–6933, 2015.

MUNIZ, F. T. L. et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p. 385–390,

2016.

NASA. **NASA Systems Engineering Handbook: NASA/SP-2016-6105 Rev2**. [s.l.] 12th Media Services, 2017.

NETSKINA, O. V. et al. Solid-state NaBH₄ composites for hydrogen generation: Catalytic activity of nickel and cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 7, p. 5459–5471, 2021.

NIVEDHITHA, K. S. et al. Advances in hydrogen storage with metal hydrides: Mechanisms, materials, and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 61, p. 1259–1273, 2024.

NORSKOV, J. K. et al. **Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis**. [s.l.] Wiley, 2014.

OECD, O. FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **OECD Patent Statistics Manual**. [s.l.: s.n.].

OKKEN, P. A.; SWART, R. J.; ZWERVER, S. **Climate and Energy: The Feasibility of Controlling CO₂ Emissions**. [s.l.] Springer Netherlands, 2012.

ONG, L. L. et al. Programmable self-assembly of three-dimensional nanostructures from 10,000 unique components. **Nature**, v. 552, n. 7683, p. 72–77, 2017.

PABISCH, S. et al. Imaging the nanostructure of bone and dentin through small- and wide-angle X-ray scattering. **Methods in Enzymology**, v. 532, p. 391–413, 2013.

PARK, S. et al. A facile exfoliation-crystal growth route to multicomponent Ag₂CO₃/Ag-Ti₅NbO₁₄ nanohybrids with improved visible light photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10566–10573, 2014.

PATEL, N.; FERNANDES, R.; MIOTELLO, A. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co–P–B catalyst: A kinetic study. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 2, p. 411–420, 2009.

PATRAVALE, V.; DANDEKAR, P.; JAIN, R. 3 - Characterization techniques for nanoparticulate carriers. In: PATRAVALE, V.; DANDEKAR, P.; JAIN, R. (Eds.). . **Nanoparticulate Drug Delivery**. Woodhead Publishing Series in Biomedicine. [s.l.] Woodhead Publishing, 2012. p. 87–121.

POMBEIRO, A. J. L.; MAHMUDOV, K. T.; DE FATIMA COSTA GUEDES DA SILVA, M. **Synthesis And Applications In Chemistry And Materials (In 4 Volumes)**. [s.l.] World Scientific Publishing Company, 2024.

QIAN, X.; GU, Z.; CHEN, Y. Two-dimensional black phosphorus nanosheets for theranostic nanomedicine. **Materials Horizons**, v. 4, n. 5, p. 800–816, 2017.

RAO, C. N. R.; CHEETHAM, A. K. Science and technology of nanomaterials: Current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 2887–2894, 2001.

RESTELLI, F. et al. Detailed techno-economic assessment of ammonia as green H₂ carrier. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 52, p. 532–547, 2024.

RITCHIE, H.; ROSADO, P.; ROSER, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. **Our World in Data**, 2023.

SANNINO, D. Types and Classification of Nanomaterials. In: TAHIR, M. B.; RAFIQUE, M.; SAGIR, M. (Eds.). . **Nanotechnology: Trends and Future Applications**. Singapore: Springer Singapore, 2021. p. 15–38.

SANTOS, D. M. F.; SEQUEIRA, C. A. C. Sodium borohydride as a fuel for the future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3980–4001, 2011.

SCHIROWSKI, M. **Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes**. [s.l: s.n.].

SCHLESINGER, H. I. et al. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 1, p. 215–219, 1953.

SENAI. **Technology Readiness Level (TRL): como determinar a maturidade de uma tecnologia**. Disponível em: <<https://institutos.sc.senai.br/technology-readiness-level-trl-como-determinar-a-maturidade-de-uma-tecnologia/>>. Acesso em: 13 set. 2024.

SHEN, X. et al. CoB supported on Ag-activated TiO₂ as a highly active catalyst for hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution. **Energy**, v. 90, p. 464–474, 2015.

SHENGYI TECHNOLOGY CO., L. **Shengyi Technology Co.,Ltd**. Disponível em: <https://www.syst.com.cn/en/jtzyyw/index_152.aspx?lcid=112>. Acesso em: 12 set. 2024.

SHI, L. et al. Carbon nanotubes-promoted Co–B catalysts for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 36, p. 19868–19877, 2019.

SHIGUIHARA, A. L.; BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Chemical Modification of Niobium Layered Oxide by Tetraalkylammonium Intercalation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1366–1376, 2010.

SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, 2022.

SIMAGINA, V. I. et al. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds. **Catalysis Today**, v. 138, n. 3, p. 253–259, 2008.

SINGH, A. K. **Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles**. [s.l: s.n.].

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. [s.l: s.n.]. v. 18

SMIL, V. **Energy Transitions: Global and National Perspectives**. 2nd editio ed. [s.l: s.n.].

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. [s.l.] CRC Press, 2011.

SMU, S. M. U. **Creating search strategies to match results from a list of selected journal titles (e.g., FT50 Journal List) - using Google Scholar and Lens.org**. Disponível em: <<https://library.smu.edu.sg/topics-insights/creating-search-strategies-GS-Lens>>. Acesso em: 13 set. 2024.

SOUTHWORTH, H. N. **Scanning Electron Microscopy and Microanalysis**. [s.l.: s.n.].

SPERANDIO, G. H. et al. Hydrogen evolution from NaBH₄ using novel Ni/Pt nanoparticles decorated on a niobium-based composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 83, p. 774–783, 2024.

SPEZIALI, M. G.; DA SILVA NASCIMENTO, R. Patentometry: An indispensable tool in the study of the development of technologies for the chemical industry. **Quimica Nova**, v. 43, n. 10, p. 1538–1548, 2020.

STATISTA. **Lithium-ion batteries - statistics & facts**. Disponível em: <<https://www.statista.com/topics/2049/lithium-ion-battery-industry/#topicOverview>>. Acesso em: 12 set. 2024.

STRUKL, J. S.; WALTER, J. L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds-III. The infrared studies and normal vibrations of 2,2'-bipyridine. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 27, n. 2, p. 209–221, 1971.

TAGUSAGAWA, C. et al. Characterization of HNbWO₆ and HTaWO₆ metal oxide Nanosheet aggregates as solid acid catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 18, p. 7831–7837, 2009.

TAKAGAKI, A. et al. Exfoliated nanosheets as a new strong solid acid catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 18, p. 5479–5485, 2003.

THOMAS, C. I. et al. Chemical intercalation and electrochemical deintercalation of 2-aminoterephthalic acid into the layered titanoniobate HTiNbO₅. **Solid State Ionics**, v. 360, n. December 2020, 2021.

THOMAS, C. I.; KARPPINEN, M. Intercalation of Primary Alcohols into Layered Titanoniobates. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 15, p. 9132–9138, 2017.

TRANter, G. E. Protein Structure Analysis by CD, FTIR, and Raman Spectroscopies. In: LINDON, J. C.; TRANter, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Eds.). . **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)**. Third Edit ed. Oxford: Academic Press, 2017. p. 740–758.

TYAGI, P. **Chemical Kinetics**. [s.l.] Discovery Publishing House Pvt. Limited, 2006.

UNITED NATIONS. **Population**. Disponível em: <<https://www.un.org/en/global-issues/population>>.

UPPULURI, R. et al. Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides. **Chemical**

Society Reviews, v. 47, n. 7, p. 2401–2430, 2018.

VAN ECK, N. J.; WALTMAN, L. **VOSviewer Manual** Universiteit Leiden, 2022.
Disponível em: <http://www.vosviewer.com/documentation/Manual_VOSviewer_1.6.1.pdf>

VERNEKAR, A. A.; BUGDE, S. T.; TILVE, S. Sustainable hydrogen production by catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using recyclable Co-Co 2B and Ni-Ni 3B nanocomposites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 327–334, 2012.

WADSLEY, A. D. Alkali titanoniobates. The crystal structures of KTiNbO_5 and KTi_3NbO_9 . **Acta Crystallographica**, v. 17, n. 6, p. 623–628, 1964.

WANG, C.; LV, T.; DENG, X. **Bibliometric and Visualized Analysis of China's Smart Grid Research 2008-2018**. **Frontiers in research metrics and analytics** Switzerland, 2020.

WANG, H. et al. Self-assembly behavior of layered titanium niobate and methylene blue cation and electrochemical detection of dopamine. **Journal of Materials Research**, v. 36, n. 7, p. 1437–1446, 2021a.

WANG, H. et al. Synthesis of Novel Iron Porphyrin/Titanoniobate Nanocomposite for Electrochemical Detection of Uric Acid. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 168, n. 7, p. 77509, jul. 2021b.

WANG, L. et al. Highly efficient ferromagnetic CoBO catalyst for hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 36, p. 17164–17171, 2018a.

WANG, L.; SASAKI, T. Titanium oxide nanosheets: Graphene analogues with versatile functionalities. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9455–9486, 2014.

WANG, M. et al. Construction of iron porphyrin/titanoniobate nanosheet sensors for the sensitive detection of nitrite. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 16, p. 11403–11414, 2018b.

WANG, N. et al. Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 22–28, 2013.

WANG, T. et al. Advances in catalysts for hydrogen production by methanolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 32, p. 14589–14610, 2022.

WEI, Y. B.; GUO, X. J.; LI, B. J. Exfoliation-co-flocculation fabrication of novel porous HTiNbO_5 /reduced graphene oxide nanocomposites and the photocatalytic performance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, n. March, p. 144–151, 2019.

WIPO, W. I. P. O. **WIPO Patent Drafting Manual: Second Edition**: WIPO Publication. [s.l.] World Intellectual Property Organization (WIPO), 2022. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=XbBcEAAAQBAJ>>.

WORLD BANK GROUP. **Population, total**. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/SP.POP.TOTL?end=2023&name_desc=false&start=1960>.

- WU, S. et al. Synthesis of cobalt porphyrin/Ti₅NbO₁₄ nanocomposite used as an ascorbic acid electrochemical detection material. **Functional Materials Letters**, v. 13, n. 2, p. 3–6, 2020.
- XIE, H. et al. Recent advances in the fabrication of 2D metal oxides. **iScience**, v. 25, n. 1, p. 1–30, 2022.
- XU, D. et al. Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 24, p. 7371–7377, 2008.
- XU, D.; ZHANG, Y.; GUO, Q. Research progress on catalysts for hydrogen generation through sodium borohydride alcoholysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 9, p. 5929–5946, 2022.
- XUEYI, L. U. et al. **Sodium-ion battery nanosheet negative electrode material as well as preparation method and application thereof**, 2021. Disponível em: <<https://lens.org/090-412-882-247-115>>
- YAN, X. et al. Three-Dimensional Crystalline/Amorphous Co/Co₃O₄ Core/Shell Nanosheets as Efficient Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. **Nano Letters**, v. 15, n. 9, p. 6015–6021, 2015.
- YANG, T. et al. Atomically Thin 2D Transition Metal Oxides: Structural Reconstruction, Interaction with Substrates, and Potential Applications. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 1, p. 1–19, 2019.
- YIN, X. et al. Realizing selective water splitting hydrogen/oxygen evolution on ferroelectric Bi₃TiNbO₉ nanosheets. **Nano Energy**, v. 49, p. 489–497, 2018.
- YU, L.; MATTHEWS, M. A. Hydrolysis of sodium borohydride in concentrated aqueous solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7416–7422, 2011.
- YU, Y. et al. Bimetallic Pt-Ni Nanoparticles Confined in Porous Titanium Oxide Cage for Hydrogen Generation from NaBH₄ Hydrolysis. **Nanomaterials**, v. 12, n. 15, 2022.
- YUAN, H. et al. Oxygen vacancies engineered self-supported B doped Co₃O₄ nanowires as an efficient multifunctional catalyst for electrochemical water splitting and hydrolysis of sodium borohydride. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, p. 126474, 2021.
- YUAN, T. et al. Recent Advances in Titanium Niobium Oxide Anodes for High-Power Lithium-Ion Batteries. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 11, p. 13321–13334, 19 nov. 2020.
- YUAN, Y. et al. H_{0.92}K_{0.08}TiNbO₅ Nanowires Enabling High-Performance Lithium-Ion Uptake. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 9, p. 9136–9143, 2019.
- ZAINAL, B. S. et al. Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 189, p. 113941, 2024.
- ZHAI, Z. et al. Thermostable nitrogen-doped HTiNbO₅ nanosheets with a high visible-light photocatalytic activity. **Nano Research**, v. 4, n. 7, p. 635–647, 2011.

ZHANG, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015.

ZHANG, H.; CHHOWALLA, M.; LIU, Z. 2D nanomaterials: Graphene and transition metal dichalcogenides. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 9, p. 3015–3017, 2018.

ZHANG, J. et al. Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2292–2298, 2006.

ZHANG, L. et al. S-doped HTiNbO₅ nanosheets: A novel efficient visible-light photocatalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 0, p. 108–119, 2013.

ZHANG, Q. et al. Kinetics of Catalytic Hydrolysis of Stabilized Sodium Borohydride Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 4, p. 1120–1124, 2007.

ZHANG, Y. et al. Synthesis of CeO₂/e-HTiNbO₅ Nanocomposite and Its Application for Photocatalytic Oxidation Desulfurization. **Nano**, v. 11, n. 2, p. 1–9, 2016.

ZHENG, J. et al. 2D titanoniobate-titaniumcarbide nanohybrid anodes for ultrafast lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 512, n. July, p. 230523, 2021.

ZHOU, J. et al. Base-free selective oxidation of benzyl alcohol in water over palladium catalyst supported on titanium niobate nano sheets. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 129, p. 361–369, 2021.

ZHOU, N.; YANG, R.; ZHAI, T. Two-dimensional non-layered materials. **Materials Today Nano**, v. 8, p. 100051, 2019.

ZHU, J. et al. Synthesis and visible-light photocatalytic potential of nanocomposite based on the cadmium sulfide and titanoniobate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, n. August 2019, p. 123408, 2020.

ZHU, Y. et al. Imaging single atoms using secondary electrons with an aberration-corrected electron microscope. **Nature Materials**, v. 8, n. 10, p. 808–812, 2009.

ZOHURI, B. Challenges and solutions for a cleaner future. In: **Hydrogen Energy**. 1. ed. [s.l.] Springer Cham, 2018. p. 283.

ZOU, Y. et al. Cobalt e boron / nickel e boron nanocomposite with improved catalytic performance for the hydrolysis of ammonia borane. v. 0, 2015.

ZOU, Y. C. et al. Kinetics of NaBH₄ hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 19, p. 12343–12351, 2011.

ZÜTTEL, A. Materials for hydrogen storage. **Materials Today**, v. 6, n. 9, p. 24–33, 2003.

APÊNDICE A – Resultados complementários de TG e DTA.

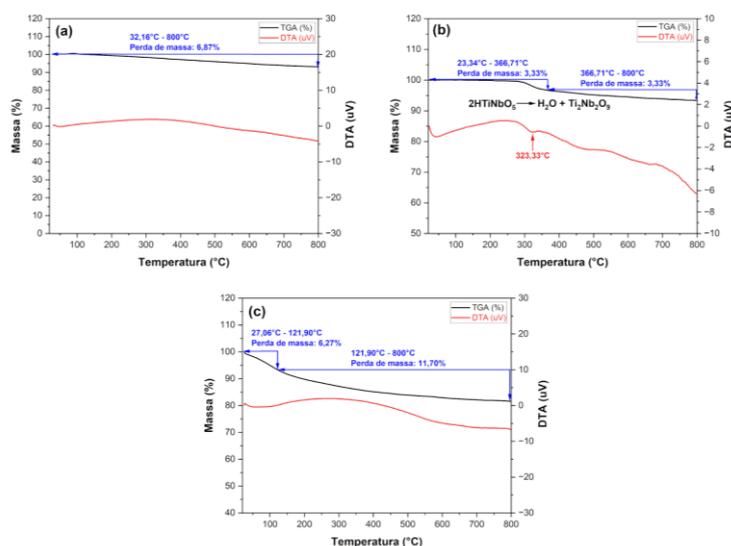


Figura A1. Curvas de análise TG (preto) e análise DTA (vermelho) das amostras (a) KTiNbO_5 , (b) HTiNbO_5 e (c) $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$.

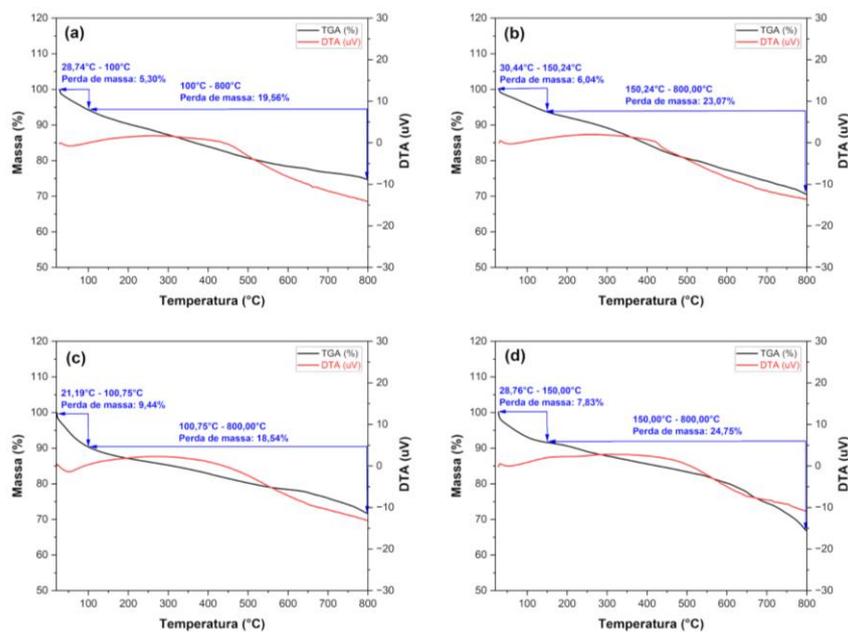


Figura A2. Curvas de análise TG (preto) e análise DTA (vermelho) das amostras (a) MnTiNb , (b) CuTiNb , (c) CoTiNb e (d) RuTiNb .

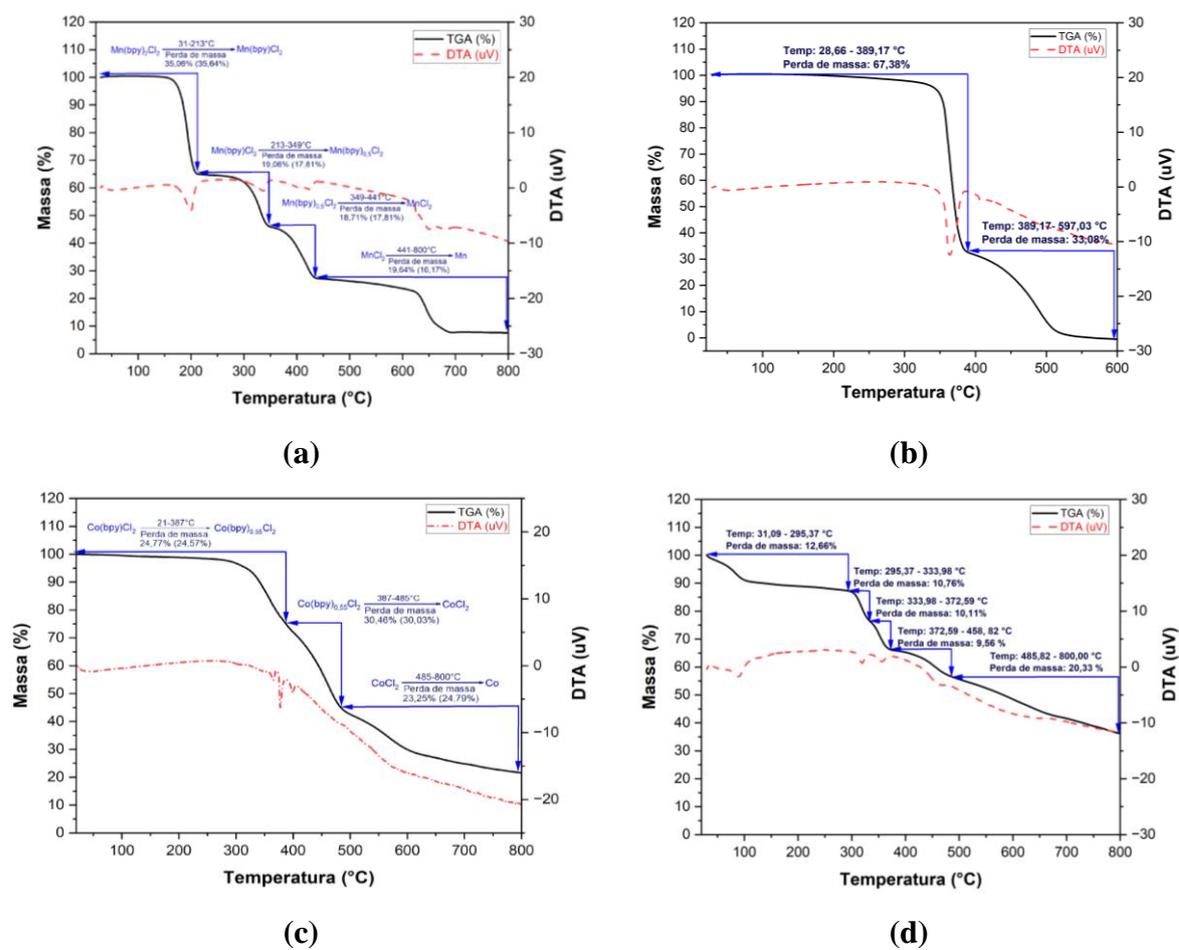


Figura A3. Resultados de TG e DTA dos complexos de metais de transição: (a) $\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$, (b) $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$, (c) $\text{Co}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ e (d) $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

APÊNDICE B – Resultados complementários de FTIR.

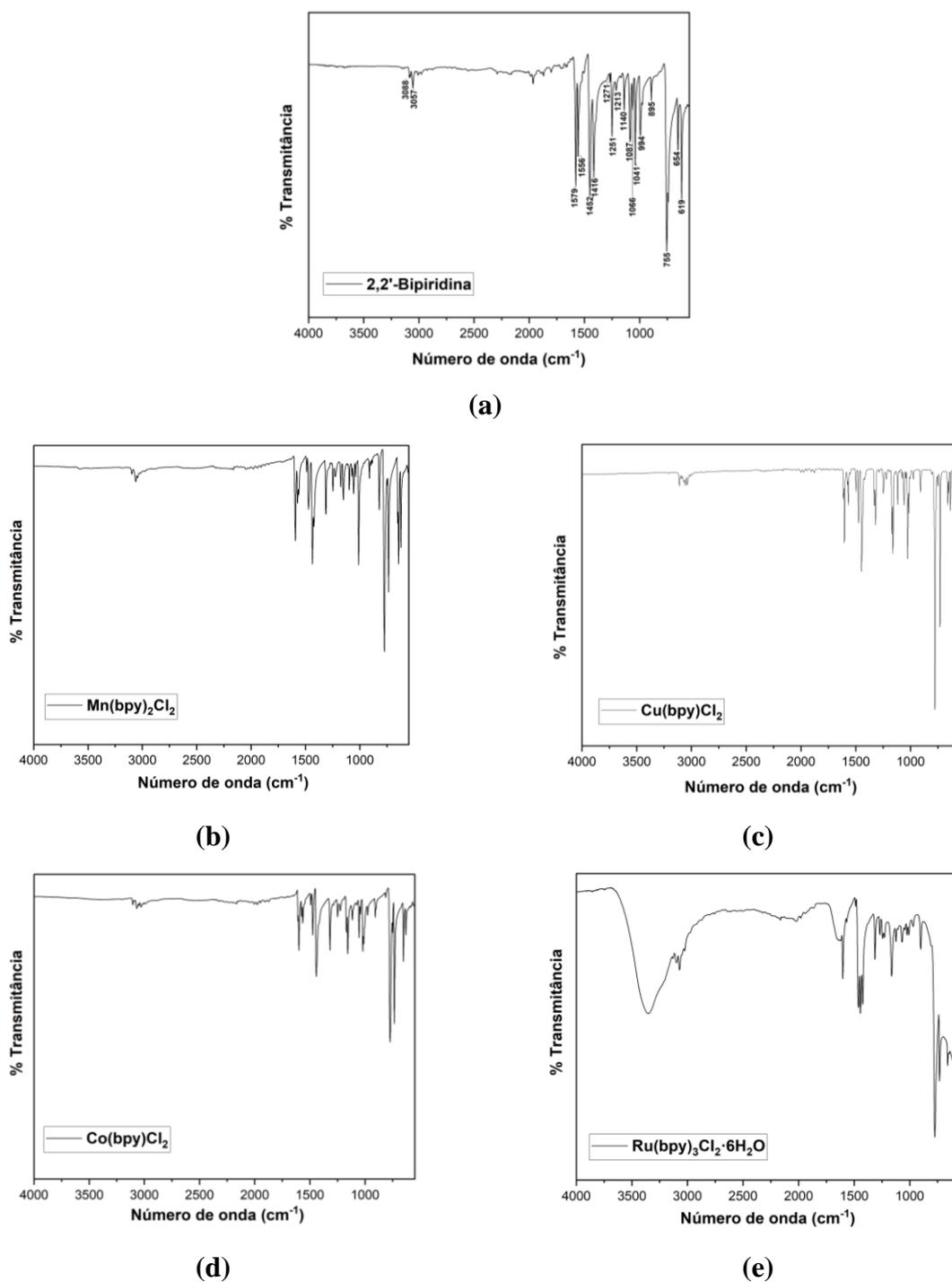


Figura B1. Espectros de absorção na região do infravermelho da bpy e dos complexos de metais de transição: (a) 2,2'-Bipiridina, (b) Mn(bpy)₂Cl₂, (c) Cu(bpy)Cl₂, (d) Co(bpy)Cl₂ e (e) Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O.

Tabela B1. Tentativa de atribuições de bandas de infravermelho das amostras com complexos de metais de transição para a 2,2'-bipiridina.

Atribuições	(STRUKL; WALTER, 1971)	2,2'- bipiridina	MnTiNb	CuTiNb	CoTiNb	RuTiNb
Dobra do anel no plano						
Estiramento e dobra do anel	1063	1066	1060	1061	1060	1065
Dobra de C-H						
Dobra do anel-H no plano	1138	1140	1157	1157	1157	1160
Estiramento do anel	1248	1251	1247	1251	1250	1244
Sobretons ou atrações inter-anéis	1270	1271	1317	1314	1315	1313
Estiramento do anel	1448	1452	1440	1446	1443	1446
Dobra do H no anel						
Estiramento do anel	1553	1556	1573	1571	1576	---
(C=N e C=C)	1579	1579	1599	1602	1600	1602

APÊNDICE C – Resultados complementários de espectroscopia RAMAN.

Tabela C1. Tentativa de atribuições de picos característicos dos titanoniobatos no Raman para os nanocompósitos obtidos.

Atribuições	HTiNbO ₅ -NS	MnTiNb	CuTiNb	CoTiNb	RuTiNb
TiO ₆	175	175	175	175	---
	257	257	257	257	---
	345	345	345	345	345
Ti-O-Ti	455	453	447	---	479
Nb-O-Nb	537	537	537	537	---
NbO ₆	659	659	659	655	665
Ti=O	884	888	886	891	---
Nb=O	939	924	929	---	---

Tabela C2. Tentativa de atribuições de picos característicos da 2,2'-bipiridina no Raman para os nanocompósitos com complexos de metais de transição.

Atribuições	MnTiNb	CuTiNb	CoTiNb	RuTiNb
Anel no plano	1018	1033	1024	1026
Estiramento anel-anel	1059	1059	1059	---
Deformação CH	1157	1159	1156	1169
Anel no plano	1262	1269	1266	1271
Deformação CH	1311	1322	1314	1314
Deformação CH	1490	1495	1491	1481
Anel no plano	1567	1567	1564	1553
Anel no plano	1595	1600	1597	1600

APÊNDICE D – Resultados complementários da análise patentométrica.

Tabela D1. Depósitos de patentes obtidos utilizando a equação de busca (3).

Nº de depósito de patente	Título
<u>US20170092975</u>	Composite electrolyte film, electrochemical cell including the composite electrolyte film, and method of preparing the composite electrolyte film
<u>CN107039101A</u>	Electrical conductor, 1D-2D hybrid structure, and electronic device including same
<u>US20170094723</u>	Electrical conductors, electrically conductive structures, and electronic devices including the same
<u>CN107180947A</u>	Flexible cell based on metallic oxide/graphene composite macroscopic fibers and preparation method
<u>WO2023016124A1</u>	Layered metal oxide/amine composite material, and preparation method therefor and application thereof in magnesium-ion battery
<u>CN105088417A</u>	Metal oxide macro fibers and preparation method thereof
<u>US20180258554</u>	Metal oxide macroscopic fiber and preparation method thereof
<u>CN 112079384 A</u>	Method for ultrasonically stripping oxide nanosheets
<u>US20200052190</u>	Method of manufacturing piezoelectric thin film and piezoelectric sensor manufactured using piezoelectric thin film
<u>CN 114452983 A</u>	Perovskite and spinel composite ozone decomposition catalyst
<u>JP H11180715 A</u>	Crosslinked titanium-niobium laminar multiple oxide
<u>US20230260956</u>	Semiconductor device including joint portion between conductive connection structures and method of fabricating the same
<u>CN 114242995 A</u>	Sodium-ion battery nanosheet negative electrode material as well as preparation method and application thereof
<u>BR 10 2019 024914 5</u>	<i>Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO₄) e dióxido de titânio (TiO₂) com coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (tf) próximo de zero para aplicações em engenharia de micro-ondas.</i>