



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

MYKAELE DA SILVA MENDES

**ÓXIDO DE ZIRCÔNIA COM NÍQUEL SINTETIZADOS POR HIDROTERMAL:
PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS EM CORANTES E PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

**CAMPINA GRANDE – PB
2024**

MYKAELE DA SILVA MENDES

**ÓXIDO DE ZIRCÔNIA COM NÍQUEL SINTETIZADOS POR HIDROTERMAL:
APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS EM CORANTES E PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Profa. Dra. Sayonara Andrade Eliziário

Coorientador: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

**CAMPINA GRANDE
2024**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

M538o Mendes, Mykaele da Silva.

Óxido de zircônia com níquel sintetizados por hidrotermal [manuscrito] : para aplicações fotocatalíticas em corantes e produção de hidrogênio / Mykaele da Silva Mendes. - 2024.

87 p. : il. colorido.

Digitado. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024. "Orientação : Profa. Dra. Sayonara Andrare Eliziário , UFPB - Universidade Federal da Paraíba." "Coorientação: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves , Departamento de Química - CCT. "

1. Óxidos inorgânicos. 2. Hidrotermal. 3. Fotocatalisadores. 4. Hidrogênio. 5. Catálise. I. Título

21. ed. CDD 540

MYKAELE DA SILVA MENDES

ÓXIDO DE ZIRCÔNIA COM NÍQUEL SINTETIZADOS POR HIDROTERMAL:
APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS EM CORANTES E PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 06 / 08 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Sayonara Andrade Eliziário

Prof. Dra. Sayonara Andrade Eliziário (Orientadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Mary Cristina Ferreira Alves

Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Coorientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Ana Paula de Moura

Profa. Dra. Ana Paula de Moura Nardi
Universidade Federal da Paraíba (UTFPR)

Deoclécio Ferreira de Brito

Prof. Dr. Deoclécio Ferreira de Brito
Universidade Federal da Paraíba (UEPB)

Ao meu querido avô Antônio Justino (In
Memorian) e a minha amada tia Maria Mendes
(In Memorian), com todo meu amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as portas que foram abertas para mim, pelo dom da vida e por me segurar em momentos que queria desistir. Este trabalho é, acima de tudo, uma manifestação da graça e do amor de Deus em minha vida. A Ele, dedico todas as minhas conquistas e toda a minha gratidão.

A professora Dra. Sayonara Eliziário, por sua orientação incansável e constante apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Sua sabedoria, paciência e compromisso foram essenciais para superar os desafios e alcançar os objetivos traçados. Agradeço por cada conselho, por cada crítica construtiva e, sobretudo, por acreditar no meu potencial. Este trabalho reflete o seu valioso papel como mentora e inspiradora.

A professora Dra. Mary Cristina, agradeço por sua disponibilidade, paciência e pelas contribuições significativas que fizeram toda a diferença no desenvolvimento da pesquisa. Seu papel como coorientadora foi indispensável, e sou muito grata por todo o suporte e incentivo que recebi.

Aos meus pais Cosme Mendes e Edriana Mendes, meu irmão Lucas Mendes, minha avó Celestina Marinho e minha tia Rita Maria, por todo apoio, carinho e amor compartilhado neste ano tão difícil para nossa família. Sem o amor e o suporte de vocês, este trabalho não teria sido possível.

A Vinicius Tavares, agradeço pelo amor, paciência e incentivo constantes, especialmente nos momentos mais difíceis, obrigado por ser meu porto seguro. Sua presença ao meu lado foi uma fonte de força e motivação.

Aos meus amigos do PPGQ, Sonally Lima, Michel de Oliveira, Thaís Xavier, Mateus Araújo, Paulo de Brito e Willis Barbosa, pelas alegrias, tristezas, preocupações, risadas, pelos momentos compartilhados nesses últimos meses, nos tornamos uma pequena família. Aos meus parceiros de laboratório, Fellype Diorgenes e Gabrielly Brito, por todo apoio e ajuda nas minhas reações.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e pelo Instituto de Apoio à Tecnologia e Inovação (IATI), agradeço pelo apoio financeiro essencial para a realização deste projeto. O suporte oferecido por essas instituições foi crucial para a realização deste projeto, permitindo o alcance de resultados significativos e contribuir para o avanço da ciência e da tecnologia.

Obrigado a todos!

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.” Marie Curie.

RESUMO

A síntese química de óxidos inorgânicos com aplicação na área de energia tem sido constantemente estudada, promovendo a busca por métodos de obtenção mais simples, ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis. O óxido de zircônia é um composto inorgânico semicondutor, com ampla gama de propriedades, dentre elas, catalíticas e fotocatalíticas, quando estruturalmente modificado, sendo empregado na degradação de corantes nocivos em águas residuais. Nanopartículas de Ni suportadas em ZrO_2 também são apontadas como promissoras na reforma catalítica do metano. Por sua vez, o NiO fornece sítios ativos que podem modificar a superfície do ZrO_2 promovendo propriedades eletrocatalíticas e estabilidade em ambientes alcalinos. Além disso, quando utilizados como suporte são considerados catalisadores promissores em reações de conversão de CO_2 , biomassa, produção de biocombustíveis, reforma de metano e desoxigenação de ácidos graxos. Neste trabalho, foram sintetizados óxidos de zircônia e níquel através do método hidrotermal com variações de parâmetros como temperatura, reagentes, pH e tempo de síntese. Neste contexto, avaliou-se a influência da adição de níquel nas propriedades estruturais encontradas no ZrO_2 em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos e na obtenção de hidrogênio. A fase monoclinica é obtida em amostras puras enquanto a fase tetragonal é obtida conjuntamente, com a inserção do níquel, em temperaturas acima de $120^\circ C$. A mudança do precursor, o aumento do tempo e da temperatura favorecem a formação da fase monoclinica, bem como do hidróxido de níquel, com estrutura hexagonal. O pH ácido foi utilizado para favorecer a redução do níquel e resultou na formação de uma fase oxidada NiOOH. Os testes de fotodegradação, realizados com irradiação UVC, dos corantes aniônico alaranjado G (AG) e catiônico azul de metileno (AM) apresentaram melhor resultado para a fase pura com estrutura monoclinica, com até 93% de diminuição do pico referente ao corante AG. Em todos os sistemas, a maior atividade fotocatalítica aconteceu utilizando o corante catiônico, atingindo percentuais de descoloração de até 52 % após 5 h de irradiação UVC, com a amostra Ni/ ZrO_2 . A produção de hidrogênio é catalisada pela presença de catalisadores de Ni/ ZrO_2 , o que não acontece em amostras puras. Por outro lado, a presença da fase reduzida NiOOH aumenta o rendimento da reação de produção de hidrogênio, através da reação de hidrólise de borohidreto de sódio, que pode estar sendo favorecida pela intercalação de moléculas de água na estrutura do hidróxido.

Palavras-Chave: óxidos inorgânicos; hidrotermal; fotocatalisadores; hidrogênio; catálise.

ABSTRACT

The chemical synthesis of inorganic oxides with applications in the energy sector has been continuously studied, promoting the search for simpler, more environmentally friendly, and economically viable production methods. Zirconia oxide is a semiconductor inorganic compound with a wide range of properties, including catalytic and photocatalytic ones when structurally modified, and is used in the degradation of harmful dyes in wastewater. Ni nanoparticles supported on ZrO₂ are also considered promising for the catalytic reforming of methane. In turn, NiO provides active sites that can modify the surface of ZrO₂, promoting electrocatalytic properties and stability in alkaline environments. Moreover, when used as a support, it is considered a promising catalyst in CO₂ conversion reactions, biomass conversion, biofuel production, methane reforming, and fatty acid deoxygenation. In this study, zirconia and nickel oxides were synthesized through the hydrothermal method with variations in parameters such as temperature, reagents, pH, and synthesis time. In this context, the influence of nickel addition on the structural properties of ZrO₂ was evaluated in processes of photodegradation of organic pollutants and hydrogen production. The monoclinic phase is obtained in pure samples, while the tetragonal phase is obtained concurrently with the insertion of nickel at temperatures above 120°C. Changing the precursor, increasing the time and temperature favor the formation of the monoclinic phase, as well as nickel hydroxide with a hexagonal structure. Acidic pH was used to favor the reduction of nickel, resulting in the formation of an oxidized phase, NiOOH. Photodegradation tests, conducted under UVC irradiation, of the anionic dye Orange G (OG) and the cationic dye Methylene Blue (MB) showed better results for the pure phase with monoclinic structure, with up to a 93% reduction in the peak corresponding to OG. In all systems, the highest photocatalytic activity occurred using the cationic dye, reaching decolorization percentages of up to 52% after 5 hours of UVC irradiation, with the Ni/ZrO₂ sample. Hydrogen production is catalyzed by the presence of Ni/ZrO₂ catalysts, which does not occur in pure samples. On the other hand, the presence of the reduced phase NiOOH increases the yield of the hydrogen production reaction through the hydrolysis of sodium borohydride, which may be favored by the intercalation of water molecules in the hydroxide structure.

Keywords: inorganic oxides; hydrothermal; photocatalysts; hydrogen; catalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas cristalinas do ZrO ₂ : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica.....	15
Figura 2: Pesquisa no Scopus com as palavras-chaves “Synthesis and Ni/ZrO ₂ ” (entre 2013-2023).....	20
Figura 3: Sínteses relatadas nos artigos da pesquisa do catalisador Ni/ZrO ₂	20
Figura 4: Métodos de obtenção de Hidrogênio	26
Figura 5: Mecanismo para a fotoativação de um semicondutor.....	30
Figura 6: Estrutura molecular do azul de metileno	32
Figura 7: Estrutura molecular do corante laranja G	33
Figura 8: Reator Hidrotermal utilizado nas sínteses	35
Figura 9: Representação do sistema de reação para os testes catalíticos	40
Figura 10: DRX da comparação das amostras 6 e 7	41
Figura 11: DRX da amostra pura de hidróxido de níquel	42
Figura 12: DRX das amostras 1, 2 e 3	43
Figura 13: DRX das amostras em diferentes pH (amostras 2 e 4)	44
Figura 14: DRX das amostras sintetizadas com diferentes precursores e pH (a-amostras 5,3 e 9) e tempo (b-amostras 8 e 10)	46
Figura 15: DRX da comparação das amostras 9 e 10	48
Figura 16: Espectros na região do infravermelho das amostras de α -Ni(OH) ₂ e m-ZrO ₂	49
Figura 17: Espectros na região do infravermelho das amostras 1, 2 e 3	49
Figura 18: Espectros na região do infravermelho das amostras 3, 4 e 5	50
Figura 19: Espectros na região do infravermelho das amostras 5 e 8	50
Figura 20: Espectros na região do infravermelho das amostras 6 e 7	51
Figura 21: Espectros na região do infravermelho das amostras 9 e 10	51
Figura 22: Espectros de absorção na região UV-Visível das amostras.....	54
Figura 23: Espectros dos corantes AG e AM.....	56
Figura 24: Fotodegradação das amostras 1 e 2 no AG.....	57
Figura 25: Fotodegradação das amostras 1 e 2 no AM.....	57
Figura 26: Fotodegradação das amostras 3 e 4 no AG.....	58
Figura 27: Fotodegradação das amostras 3 e 4 no AM.....	58
Figura 28: Fotodegradação das amostras 3 e 5 no AG.....	58
Figura 29: Fotodegradação das amostras 3 e 5 no AM.....	58
Figura 30: Fotodegradação das amostras 5 e 8 no AG.....	58
Figura 31: Fotodegradação das amostras 5 e 8 no AM.....	58
Figura 32: Fotodegradação das amostras 6 e 7 no AG.....	59
Figura 33: Fotodegradação das amostras 6 e 7 no AM.....	59
Figura 34: Fotodegradação das amostras 9 e 10 no AG.....	59
Figura 35: Fotodegradação das amostras 9 e 10 no AM.....	59
Figura 36: Volume de H ₂ vs tempo das amostras 7, 9, 10 e 11.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nos processos de síntese	34
Tabela 2: Condições experimentais da síntese hidrotérmica dos materiais	36
Tabela 3: Resultados de bandgap e tamanho de cristalito para as amostras	53
Tabela 4: Tempo reacional da hidrólise do NaBH ₄ via catálise ao produzir 100 mL de H ₂ ...	61
Tabela 5: Volume reacional da hidrólise do NaBH ₄ das amostras que mais produziram	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1	Dióxido De Zircônio	15
3.1.1	<i>Aplicações de Ni com ZrO₂</i>	16
3.1.2	<i>Métodos de síntese do Ni/ZrO₂</i>	20
3.2	Síntese Hidrotermal.....	22
3.3	Hidrogênio.....	23
3.3.1	<i>Propriedades Químicas e Físicas do Hidrogênio</i>	23
3.3.2	<i>Hidrogênio como fonte de energia</i>	24
3.4	Métodos de obtenção do Hidrogênio.....	25
3.4.1	<i>Hidrólise do NaBH₄</i>	26
3.4.2	<i>Influência dos catalisadores na produção de H₂ via Hidrólise do NaBH₄</i>	28
3.5	Fotocatálise Heterogênea	29
3.6	Impactos ambientais dos corantes têxteis.....	30
3.6.1	<i>Azul de Metileno (AM)</i>	31
3.6.2	<i>Alaranjado G (AG)</i>	32
4	METODOLOGIA.....	34
4.1	Materiais e métodos.....	34
4.1.1	<i>Síntese Hidrotérmica</i>	34
4.2	Caracterização dos óxidos.....	37
4.2.1	<i>Difração de raio-x (DRX)</i>	37
4.2.2	<i>Tamanho de cristalito</i>	37
4.3	Testes fotocatalíticos.....	38
4.4	Produção do Hidrogênio (H ₂).....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Difração de Raio-X (DRX).....	41
5.2	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	48
5.3	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	53
5.5	Degradação Fotocatalítica	55
5.6	Desempenho Termocatalítico da Produção de H ₂	60
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente industrialização e a crescente demanda de energia têm proporcionado inúmeros benefícios econômicos à sociedade, mas como consequência tem gerado uma série de desafios ambientais. As fontes de energia derivadas de combustíveis fósseis, as mais utilizadas na atualidade devido ao baixo custo, vêm causando problemas ambientais devido a emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE). Segundo as diretrizes para o desenvolvimento energético e econômico de países, novas fontes de energia limpa devem substituir processos e produtos intensos em carbono (Pearre et al., 2019; Filippov et al., 2021).

O hidrogênio (H_2) produzido por fontes renováveis, tem atraído atenção oferecendo capacidade de armazenamento, transporte e utilização eficazes para diversas aplicações. Estima-se que a demanda por hidrogênio aumente consideravelmente até 2050, atingindo 530 Mt H_2 , com metade dessa demanda concentrada na indústria e no setor de transporte (IEA, 2021). Nos últimos anos, observou-se um impulso significativo em toda a cadeia de valor do hidrogênio, abrangendo desde a produção até a segurança, impulsionado pelo processo de transição energética e pela necessidade global de diversificação para garantia da segurança energética (Elsaddik et al., 2024).

Entretanto, a geração eficiente e o armazenamento seguro do hidrogênio são barreiras tecnológicas significativas que impedem a aplicação em larga escala (Huang et al., 2017; Feng et al., 2020). Dessa forma, o $NaBH_4$ tem atraído considerável atenção devido à sua alta capacidade teórica de armazenamento gravimétrico de hidrogênio, atingindo 10,8% em peso, sua capacidade de geração de hidrogênio de forma controlável por meio do uso de catalisadores, custo baixo, subprodutos não tóxicos e estabilidade relativamente alta tanto no estado sólido quanto em solução (Xin et al., 2019; Yang et al., 2023; Patel et al., 2024).

Outro desafio tecnológico tem sido a descontaminação da água de corantes e outros efluentes industriais perigosos, presentes em um nível de risco significativo, que contribuem para poluição do meio ambiente e lençol freático. A presença desses corantes tóxicos, liberados pela indústria têxtil, de papel, tintas e setores afins, em corpos d'água representa uma ameaça aos ecossistemas aquáticos e a saúde humana (Tekin et al., 2019). Portanto, a necessidade de desenvolver materiais eficazes para a remoção desses poluentes orgânicos tem se tornado cada vez mais urgente.

Devido à sua persistência e potencial cancerígeno, métodos convencionais de tratamento, incluindo os biológicos, demonstraram ser ineficazes (Ismail et al., 2019). Embora

técnicas físicas, como adsorção, ultrafiltração e coagulação, estejam sendo empregadas para remoção dos POs da água (Awad et al., 2020), muitas vezes essas abordagens simplesmente transferem os poluentes de uma fase para outra, o que resulta em contaminação secundária. Assim, o processo requer tratamento adicional de resíduos sólidos e a regeneração de adsorventes, aumentando os custos operacionais (Kanakaraju et al., 2023).

Nesse contexto, o processo de fotocatalise tem se mostrado uma alternativa eficaz na oxidação de poluentes orgânicos, desempenhando um papel importante em termos de preservação da qualidade do meio ambiente. A obtenção de óxidos fotocatalisadores tem se tornou-se uma área de grande interesse na comunidade científica devido a vasta quantidade de compostos inorgânicos capazes de converter energia solar ou ultravioleta em energia química, que auxilia na remoção de poluentes orgânicos. Os estudos mostram que é possível utilizar materiais acessíveis, não tóxicos e quimicamente estáveis, que exibem excelentes propriedades fotocatalíticas (Obregón et al., 2019).

Com o interesse em suas aplicações, nanopartículas de ZrO_2 são amplamente estudadas por pesquisadores (Alfeche et al., 2020; Elgarni et al., 2022; Abdalla et al., 2022) devido à sua alta estabilidade fotoquímica e possibilidades de aplicações, que vão desde a degradação de corantes nocivos, sensores de oxigênio, dispositivos eletrônicos, ópticos e para armazenamento de energia, até a catálise de reações de combustíveis limpos ou outros compostos (Basahel et al., 2020; Chuenjai et al., 2022). Como o ZrO_2 é um semicondutor do tipo p, o que torna sua superfície rica em vacâncias de oxigênio, o que pode favorecer processos oxidativos em sua superfície.

O elevado *bandgap* pode restringir a faixa de absorção de energia à região do ultravioleta, mas diversos autores relatam possibilidades de distorções estruturais que favorecem os mecanismos, diminuindo o gap de energia. As propriedades do óxido de zircônio dependem fortemente da sua estrutura e da concentração de vacâncias de oxigênio na superfície, que podem melhorar a atividade catalítica do material através de vários métodos de obtenção (Huo et al., 2021; Qiu et al., 2020). A adição de outros metais de transição, seja por dopagem ou substituição, ou ainda a formação de heterojunção com outros óxidos demonstram que a modificação na estrutura de bandas pode aumentar a atividade fotocatalítica do ZrO_2 . A adição de metal de transição ou óxido metálico o torna versátil e adequado para uma série de aplicações práticas. Diversos métodos de síntese têm sido citados na literatura, sendo o método hidrotérmico bastante eficiente para formação de compostos a baixas temperaturas e com elevada área superficial.

A integração do níquel ao ZrO_2 , pode melhorar a eficiência fotocatalítica do composto, seja na forma de heteroestrutura, seja como dopante (Renuka, 2016). Além disso, catalisadores de Ni suportados em ZrO_2 são frequentemente utilizados como compostos eficientes nas reações de reforma catalítica (Zhang, 2023), metanação (Ma, 2022), síntese de metanol (Jin, 2024), pois possuem boa capacidade de quebra de ligações e presença de sítios básicos (El-Salamony, 2023).

Este trabalho teve como objetivo sintetizar óxidos de zircônio e níquel em diferentes condições, para explorar sua atividade como fotocatalisador em reações de degradação de corantes orgânicos e seu desempenho como catalisador na geração de hidrogênio em reações de hidrólise do borohidreto de sódio. Espera-se que esta pesquisa contribua para o desenvolvimento de métodos mais eficazes e sustentáveis na obtenção de óxidos inorgânicos, na remoção de corantes tóxicos, na produção de hidrogênio, na preservação do meio ambiente e na promoção de uma sociedade mais consciente e responsável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo sintetizar o óxido de zircônio com adição de níquel em diferentes condições reacionais utilizando o método hidrotermal e utilizá-los na degradação de corantes orgânicos e na geração de hidrogênio através da reação de hidrólise do borohidreto de sódio.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar óxidos inorgânicos de zircônio e níquel através do método hidrotermal;
- ✓ Avaliar a influência das diferentes condições de síntese nas propriedades estruturais e ;
- ✓ Avaliar o desempenho nos óxidos em processos de fotocatalise para degradação de corantes orgânicos;
- ✓ Avaliar a eficiência catalítica dos materiais na produção de hidrogênio, usando borohidreto de sódio.

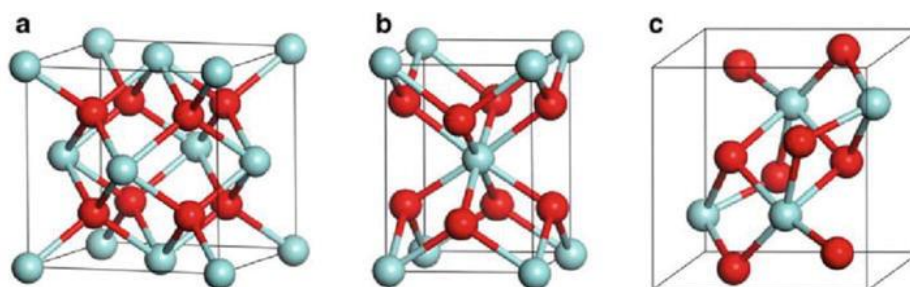
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Dióxido De Zircônio

A zircônia, também conhecida como óxido de zircônio (ZrO_2), é um material cerâmico amplamente reconhecido por suas propriedades físicas e químicas. Possui características notáveis, como resistência à abrasão, capacidade de suportar altas temperaturas, robustez, tenacidade, resistência à corrosão e habilidade de ajustar seu coeficiente de expansão. Além disso, a zircônia também possui biocompatibilidade e exibe notáveis propriedades químicas na condução de íons de oxigênio. Esse conjunto de propriedades fazem da zircônia um material versátil e altamente valorizado em várias aplicações industriais e biomédicas (Ming et al., 2022; Lyskov et al., 2022; Tchinda et al., 2022).

O óxido de zircônio apresenta três estruturas cristalinas distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica (Figura 1). A fase monoclinica é estável até atingir a temperatura de $1170^\circ C$, momento em que ocorre uma transição para a fase tetragonal. Essa fase permanece estável até $2370^\circ C$ antes de sofrer uma transformação para a fase cúbica. A fase cúbica se mantém estável até a temperatura de fusão que é $2680^\circ C$. Durante o resfriamento até a temperatura da transição reversa, a estrutura volta à sua forma inicial. É importante destacar que a transformação da tetragonal para fase monoclinica é particularmente significativa por causa da alteração considerável no volume. Essa redução no volume desempenha um papel importante, uma vez que pode melhorar as propriedades de resistência e tenacidade de cerâmicas (Han e Zhu, 2013).

Figura 1: Estruturas cristalinas do ZrO_2 : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica.



Fonte: Cyriac (2023).

Estruturas cúbicas e tetragonais foram identificadas como fases instáveis em condições ambiente. Para evitar essa instabilidade, diversos esforços têm sido realizados, principalmente por meio da dopagem com estabilizadores catiônicos divalentes ou trivalentes, como Ca^{2+} ,

Mg^{2+} , Sc^{3+} e Y^{3+} , ou pela redução do tamanho de partícula para a escala nanométrica (Tchinda et al., 2022). As transições entre fases, como a mudança de cúbica para tetragonal e, de tetragonal para monoclinica, ocorrem em temperaturas elevadas, muitas vezes abaixo das temperaturas da reação em que é utilizado, impactando consideravelmente no tamanho das nanopartículas de zircônia e restringindo seu uso em diversas aplicações, incluindo revestimentos e catálise. Outra limitação das nanopartículas de zircônia é sua tendência à agregação após a síntese, já que na transição para fase monoclinica, ocorre sinterização e desativação do catalisador.

O ZrO_2 é amplamente utilizado como catalisador ou suporte em diferentes tipos de reações, incluindo hidrogenação de CO_2 , desidrogenação do propano, eliminação de compostos orgânicos voláteis (VOCs), etc, em função de suas propriedades estruturais em relação às funções ácido-base de superfície, vacâncias de oxigênio e limite da fase cristalina. Ajustando a estrutura do ZrO_2 , propriedades catalíticas podem ser adaptadas para satisfazer as necessidades de uma reação específica. O suporte catalítico ZrO_2 apresenta melhor estabilidade do que os suportes catalíticos tradicionais, como sílica, alumina e minerais carbonáticos. A popularidade do catalisador à base de ZrO_2 , deve-se também à sua aplicação a fim de aumentar a eficácia da catálise na produção de biodiesel.

Nesse contexto, é imperativo realizar uma avaliação crítica das diferentes abordagens reacionais, configurações de ocorrência de fase e métodos para a produção desses nanomateriais versáteis (Sherly et al., 2014; Isacfranklin et al., 2020; Kronka et al., 2021).

3.1.1 Aplicações de Ni com ZrO_2

O alto consumo de níquel se deve à sua ampla gama de aplicações e abundância natural, sendo encontrado na crosta terrestre como sulfetos, óxidos e silicatos. O níquel metálico e seus compostos, como o hidróxido de níquel $[Ni(OH)_2]$, são amplamente utilizados em ligas metálicas (Kenzhim et al., 2018; Balaji et al., 2017; Sohi et al., 2017), materiais cerâmicos (Krivoshapkin et al., 2017; Gao et al., 2017), pigmentos (Maghtada et al., 2017; He et al., 2017), processos de galvanoplastia (Yang et al., 2017; Sulaiman et al., 2017). Especificamente, o hidróxido de níquel se destaca em materiais eletroativos, atuando como inibidor de corrosão (Vidotti et al., 2006), e em aplicações como fotocatalise (Ran et al., 2011; Yan et al., 2014; Yu et al., 2011), eletrocatalise (Gao et al., 2014), sensores eletroquímicos (Fan et al. 2014; Miao et al., 2014; Rastgar et al., 2014; Yang et al., 2014) e supercapacitores (Sebastian et al., 2013;

Huang et al., 2013; Cheng et al., 2014). Devido às suas propriedades electrocromáticas, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é utilizado em dispositivos como retrovisores automotivos e janelas inteligentes, por sua capacidade de bloquear ou filtrar luz e calor (Vidotti et al., 2010).

Os materiais de hidróxido de níquel têm amplas aplicações na química, física e engenharia. Desde a primeira metade do século XX, eles são usados como materiais de eletrodo em baterias (Hauel, 1939; Robert, 1954). Além disso, os hidróxidos de níquel são componentes-chave nas camadas superficiais formadas por processos electroquímicos ou pela corrosão de níquel metálico e suas ligas. Até o final dos anos 1900, a pesquisa sobre hidróxidos de níquel se concentrou principalmente nessas áreas. No ano de 1966, Bode et al. propuseram um esquema para explicar a oxidação electroquímica do hidróxido de níquel para oxi-hidróxido de níquel (III) e sua subsequente redução de volta a hidróxido de níquel (II). Esse esquema envolve duas fases de hidróxido de níquel, α - e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e duas fases do material oxidado, β - e γ - NiOOH .

Por vários anos, óxidos metálicos como SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO e CuO foram estudados para aplicações ecológicas, purificação de água e proteção ambiental. Porém, a sua eficácia fotocatalítica é limitada sob a luz solar, incluindo apenas uma pequena faixa do visível e uma região do ultravioleta (Ahmed e Iqbal, 2021). O uso de metais suportados auxiliou na estabilidade estrutural, bem como, exerce um papel crucial na melhoria da eficiência.

O Al_2O_3 tem sido o suporte mais amplamente utilizado para o Ni, devido à sua alta área superficial e durabilidade mecânica. No entanto, o Al_2O_3 tem a desvantagem de apresentar rápida desativação devido à formação de depósitos de coque causados por suas propriedades ácidas sob condições reacionais (Santamaria et al., 2017).

Por outro lado, o ZrO_2 se destacou devido à sua alta estabilidade, baixa temperatura operacional, compatibilidade ambiental e eficiência fotocatalítica superior. Suas propriedades podem ser influenciadas por fatores como estrutura cristalina e tamanho de partícula. Modificar o ZrO_2 , por exemplo, com Ni, pode melhorar suas propriedades, como separação de cargas e eficiência fotocatalítica. Este processo também pode resultar em nanocristais magnéticos úteis para diversas aplicações. O uso de ZrO_2 como suporte para experiências à base de Ni tem chamado a atenção devido ao fortalecimento da interação metal-suporte fornecido por suas propriedades ácidas e básicas especiais, juntamente com suas capacidades redutoras e oxidantes.

Embora poucos grupos tenham avaliado o desempenho do ZrO_2 modificado com Ni_2 , os esforços de pesquisa estão em andamento para melhorar sua visão e aplicação em reações catalíticas com luz visível. Em condições ambientais, o ZrO_2 pode existir em três polimorfos diferentes: monoclinico (m- ZrO_2), tetragonal (t- ZrO_2) e cúbico (c- ZrO_2). A fase tetragonal (t- ZrO_2) é especialmente notável por sua estabilidade superior, desempenho aprimorado e melhor dispersão de metal em reações químicas (Nabgan et al., 2016).

A utilização de Ni/ZrO_2 é mais comum em reforma do metano, como mostram os diversos estudos que vêm sendo realizados nessa área nos últimos 10 anos (Fakeeha et al., 2022)(Nic , 2016)(Singha, et al., 2016). A interação entre o metal e o suporte desempenha um papel crucial na formação de depósitos de carbono em soluções metálicas durante a ocorrência de reforma. A zircônia não apenas estabelece uma interação exclusiva entre a fase ativa e o suporte, mas também possui maior resistência química em comparação com outros suportes tradicionais. Além disso, foi observado que a estrutura tetragonal do ZrO_2 é a mais adequada para melhorar o desempenho do Ni/ZrO_2 (Nabgan et al., 2016).

No estudo conduzido por Yamasaki et al. (2006), foi investigado o efeito da fase do ZrO_2 na atividade catalítica da metanação do CO_2 . Os resultados de níquel apoiados em zircônia tetragonal revelaram uma taxa de renovação mais elevada na evidência de metanação e uma capacidade de adsorção de CO_2 superior em comparação com os incidentes de níquel apoiados em zircônia monoclinica. A quantidade de CO_2 liberada do $Ni/t-ZrO_2$ foi consideravelmente maior, com uma diferença de 3,4-4 vezes em relação ao $Ni/m-ZrO_2$. Isso sugere que as lacunas contendo íons O_2^- na superfície do ZrO_2 podem atuar como sítios básicos para a adsorção de CO_2 .

Wang et al (2023), estudaram a estabilidade de Ni/ZrO_2 para RS em temperaturas baixas. O catalisador Ni/ZrO_2 demonstrou ser eficaz na conversão tanto de CH_4 quanto de CO_2 em temperaturas de $400^\circ C$, $320^\circ C$ e $300^\circ C$, mantendo sua atividade sem sofrer desativação ao longo de 10 horas de reação na reforma seca de metano. Isso resultou em uma Taxa de Formação Específica constante de $0,26 s^{-1}$ para o CH_4 e $0,18 s^{-1}$ para o CO_2 a $320^\circ C$. Esse desempenho foi possibilitado pelo efeito sinérgico da presença de vacâncias de oxigênio e espécies Ni^0 na interface $Ni-O-Zr$, permitindo uma transferência mais eficiente de elétrons e, assim, promovendo a ativação do CO_2 na reação.

A reação principal a $400^\circ C$ foi a reforma a vapor da água com gás de síntese, devido à ativação do CO_2 pelo H_2 , em vez de carbono. A $300^\circ C$, além da reação de reforma de metano,

o carbono craqueado reagiu com as espécies de oxigênio no catalisador Ni/ZrO₂. Vale destacar que as espécies Ni₀ puderam ser restauradas na reação RS a 300°C, embora tenham sido oxidadas a espécies NiO a 290°C. No entanto, o catalisador Ni/ZrO₂ apresentou desativação em 2 horas a 290°C.

Jin et al., (2024), desenvolveram o catalisador Ni/ZrO₂ para a reforma catalítica a vapor de metanol, visando à produção de hidrogênio. O desempenho do catalisador foi avaliado sob condições térmicas e em pressão e temperatura ambiente. Comparativamente ao NiO e ZrO₂, o catalisador Ni/ZrO₂ demonstrou propriedades redox sólidas, alta concentração de oxigênio quimissorvido na superfície, tamanho de grão reduzido e estrutura porosa. O Ni/ZrO₂ apresentou excelente desempenho catalítico em condições térmicas a 400°C, com uma conversão de metanol de 92,6% e uma taxa de produção de H₂ de 0,708 mmol·min⁻¹, superando significativamente os sistemas de controle, como o ZrO₂ a 400°C. No entanto, sob condições de pressão e temperatura ambiente, o Ni/ZrO₂ não melhorou substancialmente o rendimento de H₂, indicando reações insuficientes na superfície do catalisador.

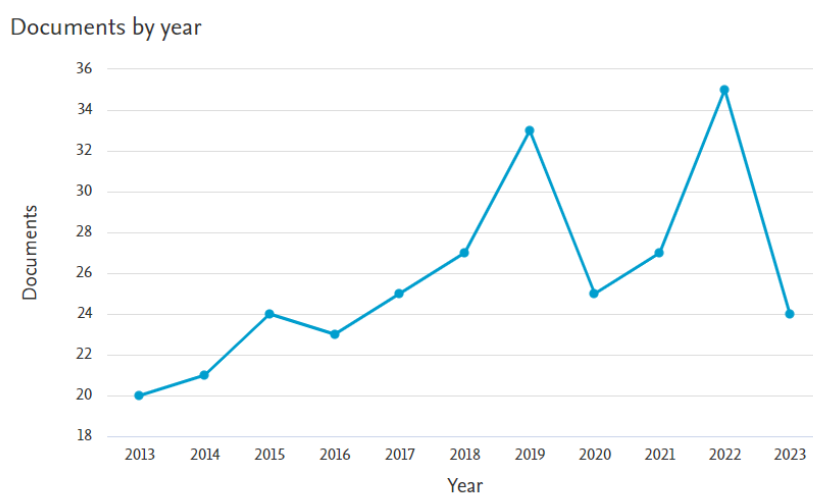
O óxido de níquel (NiO) é um material promissor para diversas aplicações, devido ao seu baixo custo, alta capacitância teórica, boa reversibilidade e notável atividade catalítica (Lai et al., 2016; Meng et al., 2016; Nardi et al., 2015), é utilizado em eletrodos de baterias (Chen et al., 2018; Li et al., 2018), catálise (Silva et al., 2020), supercapacitores (Jiao et al., 2019) e sensores de gás (Gawali et al., 2028). No entanto, sua aplicação enfrenta desafios como a deposição de carbono, sinterização e desativação em altas temperaturas, o que limita seu desempenho e durabilidade em ambientes severos, como nas células de combustível (Balgis et al., 2021; Li et al., 2019; Daryakenari et al., 2017).

Na última década, compósitos de nano-ZrO₂ e nano-NiO foram desenvolvidos para superar as limitações individuais desses materiais. Em compósitos de NiO/ZrO₂, forma-se uma solução sólida ZrO₂-NiO através da substituição de Ni²⁺ por Zr⁴⁺ na rede de NiO, resultando em fortes interações entre os átomos de Zr e Ni, o que amplia suas aplicações (Angeles-Chavez et al., 2019). Por exemplo, NiO/ZrO₂ tem sido utilizado como ânodos em baterias (Lu et al., 2020), catalisadores eficientes e econômicos (Bhaskaruni et al., 2019), supercapacitores de alta temperatura (Pang et al., 2018), e na reforma a seco de metano (Zhang et al., 2015).

3.1.2 Métodos de síntese do Ni/ZrO₂

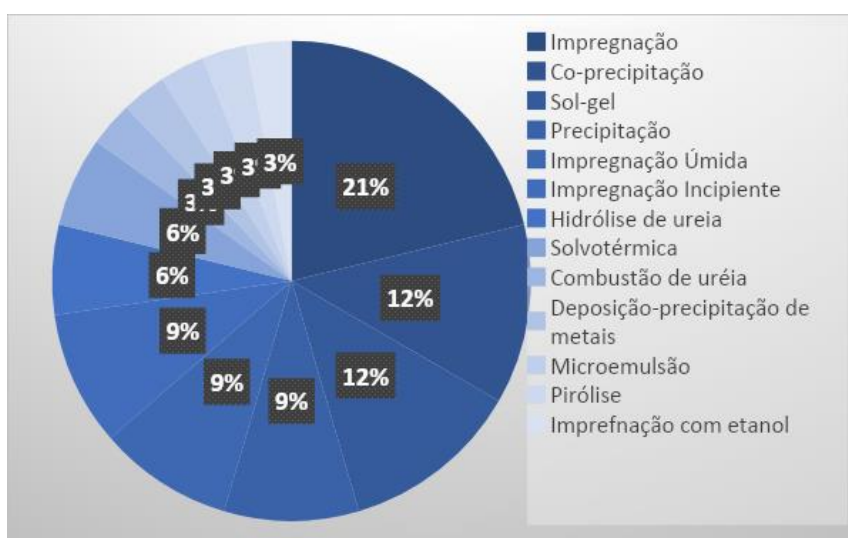
Foi realizada uma pesquisa no banco de dados Scopus, sobre a tendência de publicações de estudos sobre sínteses de Ni/ZrO₂ entre os anos de 2013-2023. Na pesquisa, 284 trabalhos foram encontrados sendo 44 voltados diretamente para o catalisador pesquisado. Nota-se que 2022, foi o ano em que houve um maior número de publicações (Figura 2) e a síntese com mais publicações é a impregnação (Figura 3)(Fakeeha et al., 2022; Nic et al., 2016; Singha et al., 2016).

Figura 2: Pesquisa no Scopus com as palavras-chaves “Synthesis and Ni/ZrO₂” (entre 2013-2023)



Fonte: Scopus (2023)

Figura 3: Sínteses relacionadas nos artigos da pesquisa do catalisador Ni/ZrO₂



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Outros meios de síntese para a obtenção de Ni/ZrO₂ mais comuns, são diferentes tipos de Impregnação (Azeem et al., 2022; Li et al., 2021), Co-precipitação e precipitação (Cronmiller et al., 2023; Rajesh et al., 2019) e sol-gel (Satou et al., 2022).

O método de impregnação oferece a vantagem de proporcionar uma elevada concentração de materiais ativos na superfície do catalisador. A impregnação é a técnica mais comum, onde o material ativo é distribuído na superfície do suporte após imersão em uma solução precursora. A impregnação úmida visa preencher todos os poros do suporte, enquanto a impregnação incipiente busca um preenchimento controlado e uniforme dos poros, começando pelos menores. A escolha da técnica depende das propriedades desejadas do material a ser produzido.

Ibrahim et. al (2022), desenvolveram catalisadores contendo 5% de Ni suportado em ZrO₂ e estabilizados por meio da técnica de impregnação para a reforma a seco do metano. Os catalisadores foram preparados a diferentes temperaturas de calcinação e caracterizados por várias técnicas. Os resultados destacaram que o catalisador, apresentou o melhor desempenho, com a menor taxa de desativação. A análise das propriedades cristalinas e estruturais dos catalisadores indicou a presença de várias fases, enquanto a microscopia eletrônica revelou uma boa dispersão das partículas em catalisadores frescos

Ahmed e Iqbal (2021), criaram nanopartículas de Ni dopadas em ZrO₂ em diferentes concentrações de Ni (3%, 5%, 7% e 10% em mol) por meio de co-precipitação química. As nanopartículas resultantes eram esféricas, com tamanhos variando entre 18 e 22 nm. A incorporação bem-sucedida do Ni nas nanopartículas de ZrO₂ foi confirmada por análises de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia FTIR, resultando em uma diminuição significativa do band gap de 3,7 eV para 2,76 eV. Isso expandiu a capacidade das nanopartículas de absorver luz na região visível, prolongando o tempo de vida dos portadores de carga e reduzindo a recombinação. A presença de defeitos de oxigênio, identificada por espectroscopia Raman e fotoluminescência, atuou como armadilhas de elétrons, facilitando reações redox. As nanopartículas de Ni/ZrO₂ mostraram uma notável capacidade de decomposição quando expostas à luz visível, superando a zircônia não dopada, com maior eficácia de degradação nas amostras com teores de Ni de 7% e 10%.

Khan et al. (2023), realizou a síntese sol-gel para produzir nanopartículas de Ni/ZrO₂ e o estudo demonstrou a eficácia de catalisadores para a degradação de corantes em soluções aquosas, utilizando zircônia dopada com metais de transição e luz visível como fonte de energia. Essa abordagem tem potencial para a remoção eficiente de corantes de soluções aquosas.

3.2 Síntese Hidrotermal

A síntese hidrotérmica é amplamente utilizada devido às suas capacidades de produção pós-com propriedades notáveis, tais como elevada purezas, estabilidade de fase (estequiometria), tamanho de partícula personalizado e distribuição estreita de tamanho, além de morfologias controláveis, adaptadas conforme o avanço tecnológico e aos critérios nas tecnologias de partículas. Esse método implica a formação direta de cristais a partir de soluções em meio aquoso, em temperaturas elevadas (acima de 251°C) e pressão negativa (acima de 100 kPa). No decorrer desse processo, os pós nucleiam e crescem de maneira controlada, resultando em partículas cristalizadas com tamanho e morfologia precisamente controladas, associadas a um baixo grau de agregação/aglomeração (Suvaci e Özel, 2021).

A maioria das reações hidrotermais/solvotérmicas ocorre em um reator hermeticamente fechado, conhecido como autoclave, um recipiente de pressão ou uma bomba de alta pressão. Em geral, os reatores são autoclaves metálicas com revestimentos de Teflon ou ligas, ou contêm um recipiente adicional, como um béquer ou tubo, feito de Teflon, platina, ouro ou prata, para proteger o corpo da autoclave do solvente altamente corrosivo, mantendo altas temperaturas e pressão. Em alguns casos, um manômetro de Bourdon é fixado nas autoclaves para monitorar diretamente a pressão, e as autoclaves são equipadas com acessórios de melhoria para minimizar o gradiente de concentração dentro delas. Além disso, uma autoclave hidrotérmica/solvotérmica ideal deve ser fácil de montar/desmontar, à prova de vazamentos e possuir vida útil suficiente dentro da faixa experimental de temperatura e pressão (Li et al., 2016).

O meio de reação desempenha um papel essencial em sistemas hidrotérmicos, especialmente em condições supercríticas. A água, sendo um solvente ambientalmente seguro e mais acessível do que outros solventes, é amplamente utilizada em propriedades hidrotérmicas em comparação com solventes orgânicos. As propriedades solventes da água sob condições hidrotérmicas de alta temperatura e pressão podem ser significativamente modificadas, incluindo a diminuição da densidade, da tensão superficial e das características, e o aumento da pressão de vapor e do produto iônico. Existem três características específicas de um sistema hidrotérmico: em primeiro lugar, acelera a taxa de ocorrência entre íons complexos; em segundo lugar, intensifica a ocorrência de hidrólise; em terceiro lugar, altera significativamente o potencial redox dos reagentes (Feng, 2017).

3.3 Hidrogênio

Henry Cavendish, cientista britânico, identificou o hidrogênio em 1766, apresentando à Sociedade Real de Londres a distinção entre diferentes tipos de ar, incluindo o "ar estável" (gás carbônico) e o "ar inflamável" (hidrogênio). Cavendish demonstrou que o hidrogênio era significativamente mais leve que o ar, sendo pioneiro na criação de água através da combinação de hidrogênio e oxigênio por meio de uma faísca elétrica. Posteriormente, o químico francês Antoine Laurent Lavoisier refez os experimentos de Cavendish e, após várias tentativas, conseguiu unir hidrogênio e oxigênio para formar água. Seus experimentos em 1785 foram cruciais para estabelecer que o hidrogênio e o oxigênio eram os componentes fundamentais da água. Lavoisier foi o responsável por atribuir os nomes "hidrogênio" e "oxigênio" a esses dois elementos (Albuquerque, 2019).

3.3.1 Propriedades Químicas e Físicas do Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais simples e leve presente na Tabela Periódica. Apresentando uma densidade de 0,0899 kg/Nm³, o gás é notavelmente mais leve, cerca de 15 vezes menos denso que o ar. Ele exibe uma falta de cor, não possui odor e não é considerado tóxico, apesar de sua reatividade. Quando presente no ar, o hidrogênio tem uma faixa de inflamabilidade que varia de 4 a 75% em volume, enquanto na presença de oxigênio, essa faixa se estende de 4 a 95% em volume (Palhares, 2016). O hidrogênio compõe 75% da massa total do universo. Na Terra, só é encontrado combinado com outros elementos, como oxigênio, carbono e nitrogênio. Para aproveitar o hidrogênio, é essencial separá-lo desses elementos (Momirlan e Veziroglu, 2005).

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, mais do que o hélio. No entanto, na crosta terrestre, ele representa apenas cerca de 0,14% do seu peso. Ele é encontrado principalmente como parte da água nos oceanos, calotas de gelo, rios, lagos e na atmosfera. O hidrogênio também está presente em todos os tecidos animais e vegetais e é um componente do petróleo. Como o hidrogênio é um elemento fundamental em compostos de carbono e forma inúmeras substâncias com outros elementos (exceto alguns gases nobres), é possível que os compostos de hidrogênio sejam mais numerosos do que os compostos de carbono.

Na indústria, o hidrogênio é usado na produção de amônia (NH₃) e na hidrogenação de monóxido de carbono e compostos orgânicos. Embora o hidrogênio possa armazenar e fornecer

energia, ele não existe em sua forma pura na natureza e deve ser produzido a partir de compostos que o contenham. Ele é encontrado em compostos orgânicos como hidrocarbonetos, que são usados em combustíveis como gasolina, gás natural, metanol e propano. O hidrogênio pode ser separado dos hidrocarbonetos por meio de um processo chamado reforma, frequentemente usando gás natural como fonte. Alternativamente, a eletrólise, que envolve o uso de uma corrente elétrica para dividir a água em oxigênio e hidrogênio, pode produzir hidrogênio. Algumas algas e bactérias também podem gerar hidrogênio em condições específicas, usando a luz solar como fonte de energia (Keçebaş e Kayfeci, 2019).

3.3.2 Hidrogênio como fonte de energia

O hidrogênio (H₂) representa um vetor energético, com a capacidade de ser gerado a partir de diversas fontes de matéria-prima e aplicado em uma variedade de contextos energéticos e não energéticos. Seu interesse global está em ascensão devido ao seu potencial para contribuir significativamente para a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), especialmente quando produzidos a partir de fontes renováveis de energia. Além disso, o H₂ apresenta a vantagem de poder ser armazenado por períodos prolongados e transportado a grandes distâncias, com custos relativamente atraentes (CNI, 2022)¹.

O hidrogênio, enquanto vetor energético, demonstra a capacidade de armazenamento e fornece quantidades substanciais de energia. Atualmente, suas principais aplicações são voltadas para produção de amônia, fabricação de metanol, bem como seu emprego em refinarias, siderurgias, indústrias alimentícias, semicondutores e diversos setores energéticos (IPEA, 2022)².

O hidrogênio apresenta diversas vantagens como combustível, uma vez que é ambientalmente seguro, disperso facilmente e é passível de armazenamento, permitindo seu transporte por grandes distâncias e até mesmo pelos oceanos. O transporte do hidrogênio pode ser realizado sob diferentes formas, como gás, liquefeito ou através de outras substâncias químicas (Gurlit et al., 2021).

¹ Confederação Nacional da Indústria - CNI

² Instituto de Pesquisa Econômica aplicada - IPEA

3.4 Métodos de obtenção do Hidrogênio

A produção significativa de hidrogênio envolve frequentemente o uso de gás natural como matéria-prima, resultando na obtenção de hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂). Nesse contexto, o hidrogênio produzido a partir desse processo é denominado "hidrogênio cinza", conforme especificado no código de cores (Quadro 1) que identifica o método utilizado para sua produção.

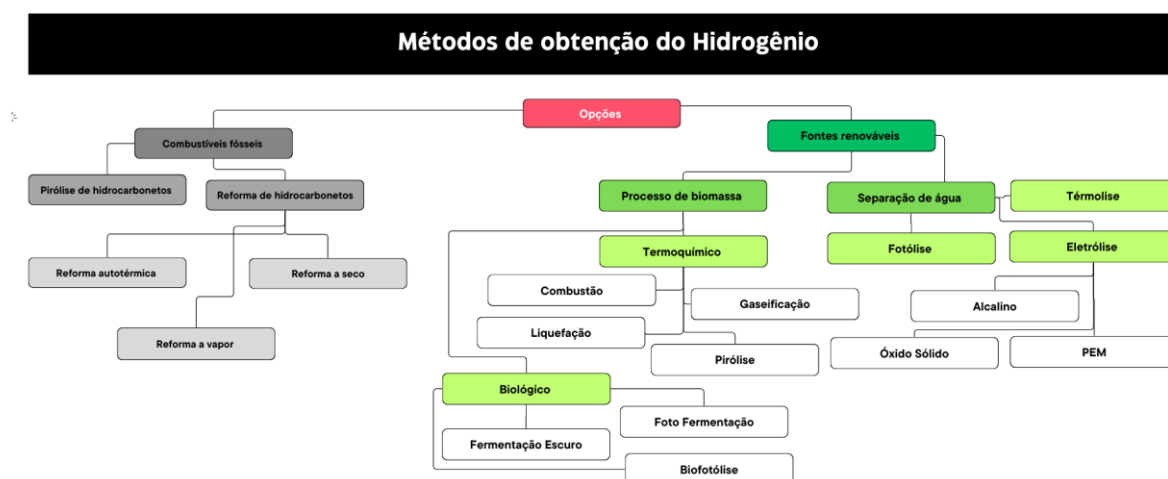
Quadro 1: Cores do Hidrogênio

Cores de Hidrogênio	Descrição
Hidrogênio Preto	Produzido por gaseificação do carvão mineral (antracito), sem CCUS.
Hidrogênio Marrom	Produzido por gaseificação do carvão mineral (hulha), sem CCUS.
Hidrogênio Cinza	Produzido do gás natural, sem CCUS
Hidrogênio Azul	Produzido a partir de gás natural (eventualmente, também a partir de outros combustíveis fósseis), com CCUS.
Hidrogênio Verde	Produzido a partir de fontes renováveis via eletrólise da água.
Hidrogênio Branco	Hidrogênio natural ou geológico.
Hidrogênio Turquesa	Produzido por craqueamento térmico metano, sem gerar CO ₂ .
Hidrogênio Musgo	Produzido de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS, através de reformas catalíticas, gaseificação ou biodigestão anaeróbica.
Hidrogênio Rosa	Produzido com fonte de energia nuclear.

Fonte: EPE, 2021

O H₂ é produzido a partir de fontes naturais, principalmente combustíveis fósseis, água e biomassa, e por diferentes métodos de produção químicos e biológicos (Chaubey et al., 2013). Na Figura 4 estão descritos os métodos utilizados para a produção de H₂ com base no tipo de matéria-prima utilizada

Figura 4: Métodos de obtenção de Hidrogênio



Fonte: Adaptado de Kumar e Himabindu, 2019

3.4.1 Hidrólise do NaBH_4

Uma das dificuldades encontradas atualmente para a introdução do Hidrogênio na economia mundial como fonte alternativa de energia, é o sistema de entrega e armazenamento (Kaur et al., 2018). A hidrólise de materiais químicos (hidretos de boro, HCOOH , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é um dos métodos simples e promissores que vem ganhando destaque devido a sua segurança no transporte, com destaque a hidrólise de Borohidreto de Sódio (NaBH_4) dado a suas propriedades: não inflamável, alta capacidade de armazenamento de Hidrogênio (10,8% em peso), imunização alcalina (Guan et al., 2022) e metade do hidrogênio gerado provém da água (Tignol e Demirci, 2019). Devido a sua alta capacidade de armazenamento, 1 mol de sua hidrólise pode libertar 4 mol de hidrogênio (Eq. 1) (Lin et al., 2021).



A reação de hidrólise de NaBH_4 possui caráter exotérmico, o hidrogênio produzido na reação é puro e o Metaborato De Sódio Hidratado (NaBO_2), o subproduto gerado, é ambientalmente seguro (Kaur et al., 2018). O NaBH_4 , possui a habilidade de sofrer auto-hidrólise para depois liberar o hidrogênio, é um processo que ocorre naturalmente, mas com taxa de reação lenta (Zhang et al., 2023). Como a cinética de liberação do hidrogênio durante a reação de degesidrogenação é lenta em meio alcalino, onde geralmente ocorrem para melhorar a sua estabilidade, se faz necessário a utilização de um catalisador para a hidrólise de NaBH_4 (Guan et al., 2022) A utilização de catalisadores, proporciona uma liberação controlada de hidrogênio à temperatura ambiente (kytsya et al., 2021), além de fornecer uma taxa de produção considerável (Lin et al., 2021).

O composto NaBH_4 em estado sólido sofre degradação quando contaminado por umidade e CO_2 do ar durante o armazenamento, resultando na formação de poliboratos de sódio (por exemplo, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), que cobrem os grãos de NaBH_4 . Portanto, é necessário purificar antes de utilizá-lo, e isso é feito utilizando diglima como solvente, amônia para aumentar a dissolução e, em seguida, finalizando o processo com a cristalização, obtendo assim um NaBH_4 com cerca de 95% de pureza (Ozerova et al., 2020). Do ponto de vista prático, seria mais conveniente fornecer uma solução aquosa de NaBH_4 ao usuário final em vez de fornecer em estado sólido e água separadamente. Essa solução aquosa pode ser estabilizada pela adição de hidróxido de sódio (NaOH), o que a torna básica. No entanto, é importante notar que mesmo com essa estabilização, a hidrólise espontânea do NaBH_4 ainda pode ocorrer em certa medida (Demirci, 2023).

Diversos catalisadores metálicos estão sendo testados nos últimos anos na hidrólise de NaBH_4 , dando um destaque aos catalisadores à base de metais nobres (Ru, Pt, Rh, Pd) pelo desempenho superior aos metais convencionais, porém possuem um alto custo tornando os experimentos menos econômico (Zhou et al., 2023). Por este motivo, catalisadores à base de metais magnéticos (Fe, Co, Ni e etc.) têm sido desenvolvidos como uma estratégia econômica, que sejam eficazes no processo de produção de H_2 (Altdnsoy e Ceyhan, 2023). Os catalisadores de Cobalto, são os mais amplamente pesquisados, mas geralmente é combinado com pelo menos um elemento do bloco P (por exemplo, B ou P) ou outro metal de transição na superfície de catalisadores (Demirci, 2023).

Recentemente, houve avanços significativos no estudo de catalisadores multifuncionais feitos com base em níquel (Zhou et al., 2023). Para aumentar a eficiência dos catalisadores de metal, é comum reduzir as espécies de metal a nanopartículas, para maximizar a quantidade de átomos de superfície. No entanto, as nanopartículas de metal tendem a se aglomerar devido à

alta energia de superfície, o que pode levar à diminuição da atividade catalítica. Para evitar esse problema, diferentes materiais de suporte, como óxidos, materiais de carbono, materiais mesoporosos, argila, zeólita e espuma de Ni, têm sido utilizados para impedir a aglomeração das nanopartículas de metal e, assim, manter a atividade catalítica (Li et al., 2021).

3.4.2 Influência dos catalisadores na produção de H₂ via Hidrólise do NaBH₄

A hidrólise do NaBH₄ ocorre suavemente à temperatura ambiente e é uma reação exotérmica. Para acelerar essa reação, é fundamental adicionar um ácido ou um catalisador metálico apropriado, isso acontece devido a auto-hidrólise do NaBH₄ sem um catalisador ser lenta.

Catalisadores a base de metais nobres como a Pt, Pd, Ru e Rh, exibem atividade superior a hidrólise de NaBH₄, com altas taxas de geração de Hidrogênio (Tuan et al., 2018) (Wei et al., 2018) (Zhang et al., 2021). Catalisadores à base de rutênio (Ru) mostraram altas taxas de geração de hidrogênio (HGR), destacando-se sobre outros catalisadores como Ni₃B e Co₃B (Walter et al., 2008). Em formas variadas, os catalisadores de Ru, como os nanoaglomerados e suportados em materiais como grafeno, óxido de grafeno reduzido e quitina, apresentaram resultados significativamente elevados (Zhang et al. 2017) (Zhang et al., 2020). Catalisadores de paládio (Pd) e platina (Pt) em diferentes formas (nanopartículas, suportados em carbono, filmes finos) também foram eficazes na hidrólise de NaBH₄, com Ru-Co₃O₄ exibindo os maiores resultados entre Pd-Co₃O₄ e Pt-Co₃O₄ (Bozkurt et al., 2019) (Dai et al., 2019).

Os catalisadores à base de metais de transição são uma excelente alternativa para a hidrólise de NaBH₄, com destaque para o cobalto que apresenta uma melhor atividade catalítica (Li et al., 2017). A interação entre o cobalto e o suporte, junto com o efeito sinérgico com outros elementos, melhora o desempenho dos catalisadores à base de cobalto na produção de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio (Ruslan et al., 2022). Os óxidos à base de cobalto são promissores para a geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH₄. O óxido de cobalto espinélio (Co₃O₄) e nanorods de óxido de cobalto de Wüsite (wz-CoO NRs) são exemplos notáveis (Durano et al., 2017)(Kim et al., 2020). Nanocristais de Co₃O₄ suportados por grafeno poroso e nanofibras de carbono ancoradas com óxido de grafeno mostraram resultados elevados (Wu et al., 2018). Materiais à base de cobalto, como Co(OH)₂ coloidal e nanopartículas de Co-B, também demonstraram alta eficiência na hidrólise de NaBH₄ (Patel et al., 2015)(Zhang et al, 2012). A adição de MWCNTs e o suporte em carvão ativado podem

melhorar o desempenho dos catalisadores Co-B. Nanopartículas de CoP suportadas em CNTs e espuma de Ni apresentaram baixo consumo de energia e excelente ciclagem (Shi et al., 2019). Apesar das vantagens, alguns catalisadores de cobalto sofrem desativação devido à aglomeração, degradação ou corrosão química. No entanto, eles continuam sendo uma opção sustentável e eficaz para a geração de hidrogênio, com propriedades magnéticas que facilitam sua recuperação e reutilização.

Os catalisadores à base de níquel demonstram alto desempenho na geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 . Catalisadores como o complexo salicilaldimina-Ni suportado em Al_2O_3 , Ni(II)-Schiff suportado em resina de oxirano amberzyme, e nitrato de hidrazina de níquel $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{NO}_3]_2$ foram eficazes, com resultados variando de 772 a 62.535 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ (Kilinç et al., 2018)(Kilinç et al. 2018). Materiais como Ni-Al, NiB, mostraram alta atividade catalítica, com NiB sendo particularmente ativo (Lee et al., 2020) (Wang et al., 2016). Catalisadores robustos e duráveis, como os filamentos de Ni, mantêm eficiência mesmo após múltiplos ciclos. Outros metais, como Mn, SiO_2 , Zn, e TiO_2 , também foram usados como catalisadores, exibindo resultados variados. Catalisadores à base de manganês suportados por MWCNTs ou microalgas, e nanopartículas de SiO_2 tratadas com ácidos, demonstraram altos resultados (Chinnappan et al., 2015). Os catalisadores de Zn, como aqueles preparados a partir de pó de café desengordurado tratado com ZnCl_2 , também foram eficazes (Bekirogullari, 2020).

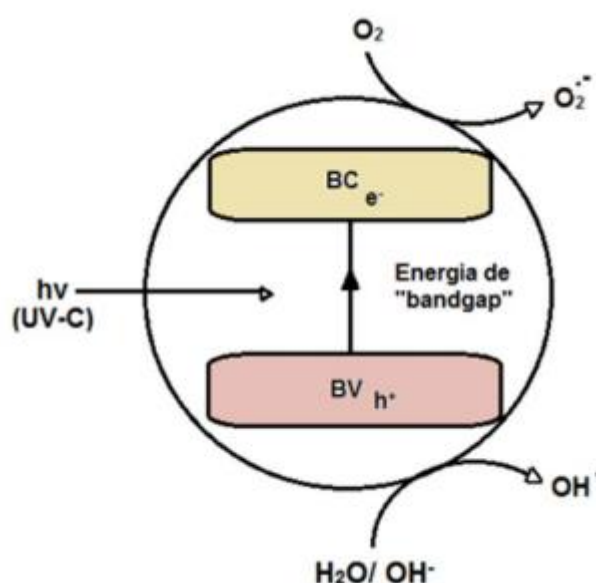
3.5 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea é uma técnica eficiente e sustentável, que utiliza a radiação solar, operando em condições ambientes e frequentemente dispensando oxidantes auxiliares como o H_2O_2 . Ela permite o reuso do catalisador e é de baixo custo, sendo amplamente utilizada para acelerar fotorreações. Essa técnica tem se mostrado altamente eficaz na remoção de poluentes e no tratamento de águas residuais (Rostan et al., 2020).

O primeiro estudo sobre a aplicação da fotocatálise heterogênea na degradação de contaminantes foi publicado em 1976 por Fujishima e Honda, demonstrando a geração de hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água utilizando dióxido de titânio em suspensão (Shen et al., 2024). A fotocatálise heterogênea é um método eficaz na degradação de diversos poluentes orgânicos, abrangendo reações como síntese orgânica, fotorredução, transferência de hidrogênio, desintoxicação de água e remoção de gases poluentes (Nascimento, 2019).

A reação fotocatalítica começa quando o semicondutor é exposto à luz, resultando na absorção de fótons e na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, por meio da absorção de fótons com energia superior à energia da região entre as bandas BV e BC, chamada de “bandgap”. Isso gera uma lacuna na banda de valência (h^+) e um par de elétrons na banda de condução (e^-). Essa lacuna possui um potencial suficientemente positivo para gerar radicais HO^\bullet , que podem promover reações de oxirredução (Santos, 2019) (Lima, 2023).

Figura 5: Mecanismo para a fotoativação de um semicondutor



Fonte: SILVA, (2019).

Fotocatalisadores são geralmente óxidos metálicos semicondutores que, ao serem irradiados com luz em determinados comprimentos de onda, geram pares de elétrons (e^-) na banda de condução e lacunas positivas (h^+) na banda de valência. As reações fotocatalíticas envolvem duas reações simultâneas na superfície do fotocatalisador excitado: oxidação, pelas lacunas positivas (h^+), e redução, pelos elétrons livres (e^-). É necessário equilibrar esses processos para evitar a recombinação elétron/buraco, que retornaria o fotocatalisador ao estado inicial (Nascimento et al. 2017) (Helene, 2022).

3.6 Impactos ambientais dos corantes têxteis

As águas residuais têxteis são grandes contribuintes para a poluição global da água, afetando milhões de pessoas (López-Rodríguez et al., 2024). Contêm produtos químicos como corantes, detergentes, alvejantes e metais pesados, que prejudicam a vida aquática, a qualidade

do solo e a saúde pública. O tingimento e o acabamento têxtil são responsáveis por 20% da poluição industrial da água mundialmente. Muitas vezes, essas águas residuais são descarregadas sem tratamento adequado, especialmente em países em desenvolvimento com regulamentações ambientais frágeis. Isso ameaça a disponibilidade e qualidade da água doce e a sustentabilidade da indústria têxtil (Bellaj et al., 2024).

Os corantes são compostos solúveis que podem ser absorvidos pelas fibras na água. Estima-se que as indústrias de corantes fabriquem mais de 10.000 tipos diferentes, com uma produção anual superior a 700.000 toneladas. A presença desses corantes nos corpos d'água é altamente indesejável, pois pode causar toxicidade crônica e aguda ao meio ambiente e aos ecossistemas (Bakar et al., 2024).

Os corantes têxteis, juntamente com outros poluentes industriais, são altamente tóxicos e potencialmente cancerígenos, contribuindo para a degradação ambiental e diversas doenças em animais e humanos (Sharma et al., 2018). Eles são recalcitrantes em ambientes aeróbicos, acumulando-se em sedimentos e solos, e podem ser transformados em compostos perigosos em ambientes anóxicos (Vikrant, 2018). A natureza xenobiótica dos corantes impacta negativamente os ecossistemas, especialmente com exposições de longo prazo, afetando a biota aquática e a saúde humana (Rawat et al., 2016). Os corantes metálicos complexados, como os que contêm níquel, cobre, cobalto e cromo, apresentam meias-vidas longas e podem se acumular nos tecidos dos organismos, causando patologias através da cadeia alimentar (Copaciu et al., 2013). Além disso, a genotoxicidade e a carcinogenicidade de alguns corantes têxteis, como os azo e nitro, são preocupantes, com riscos de mutações e cânceres (Tiwari et al., 2017). Apesar das proibições, muitos corantes tóxicos ainda são comercializados, e em regiões como a Índia, pequenas fábricas têxteis liberam clandestinamente corantes tóxicos nos corpos d'água, agravando a poluição e os riscos à saúde (Asthana et al., 2014).

3.6.1 Azul de Metileno (AM)

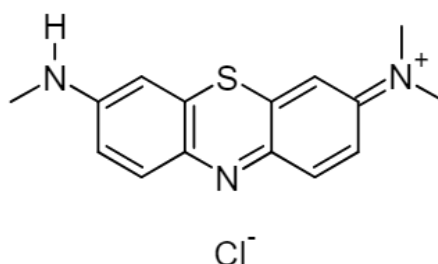
O corante azul de metileno é um composto químico aromático heterocíclico com estrutura plana, peso molecular de 319,85 g/mol e fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$. É um corante azul, catiônico e tiazínico amplamente utilizado na indústria têxtil para coloração de fibras, bem como na medicina para fins de coloração, profiláticos e terapêuticos (Patel e Vashi, 2015).

O azul de metileno (AM) tem amplas aplicações. Medicinalmente, foi um dos primeiros medicamentos antimaláricos sintetizados e é eficaz contra malária falciparum (IARC, 1997).

Industrialmente, é usado para tingir tecidos, papéis e couros, e como aditivo alimentar indireto (Liu et al., 2021). Na aquicultura, trata doenças em peixes e é utilizado como sensibilizador na foto-oxidação de compostos (Natsir et al., 2020). Apesar de suas vastas aplicações, o AM pode ser prejudicial à saúde humana e ao ecossistema devido à sua toxicidade e natureza recalcitrante (Bharti et al., 2019).

Estudos demonstraram que o AM é teratogênico, embriotóxico, e apresenta toxicidade significativa para a fauna aquática e seres humanos, sendo também cancerígeno e não biodegradável devido à sua estrutura molecular estável (IARC, 1997) (Contreras et al., 2019). Indústrias que utilizam AM podem liberar grandes quantidades de resíduos contaminados, especialmente no setor têxtil, onde a descarga de águas residuais é significativa (Sun et al., 2019). Essa poluição afeta ecossistemas aquáticos e pode causar uma série de problemas de saúde, como complicações gastrointestinais, respiratórias, neurológicas e dermatológicas (Ramsay et al., 2007). O AM, além de ser utilizado na medicina, pode causar toxicidade grave da serotonina se administrado em doses elevadas (McDonnell et al., 2012).

Figura 6: Estrutura molecular do azul de metileno



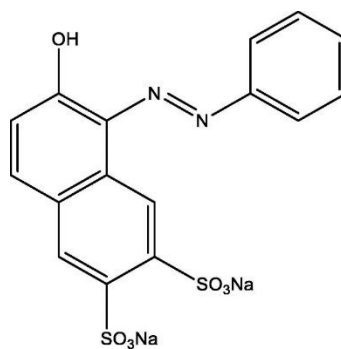
Fonte: Oladoye et al., 2022.

3.6.2 Alaranjado G (AG)

Alaranjado G é um corante da classe azo. Ele é o sal dissódico do ácido 7-hidroxi-8-[(E)-fenildiazenil] naftaleno-1,3-dissulfônico. No corante AG, um grupo azo está ligado a um anel aromático. Devido à sua estrutura molecular, é quimicamente estável. Sua fórmula molecular é C₁₆H₁₀N₂Na₂O₇S₂ (Rana e Qanungo, 2023). O corante laranja G exibe uma cor laranja vívida e é popular para colorir vários produtos. Solúvel em água, permite fácil aplicação em soluções aquosas e é adequado para processos de tingimento que exigem condições ácidas. Demonstra resistência razoável à luz, calor e variações de pH, permanecendo estável sob

condições típicas de tingimento têxtil (Doughmi et al., 2024). No entanto, sua estabilidade pode ser comprometida sob condições extremas de pH ou exposição a certos produtos químicos ou fatores ambientais (Hsini et al., 2021)

Figura 7: Estrutura molecular do corante laranja G



Fonte: Rana e Qanungo, 2023.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e métodos

Os óxidos foram preparados a partir do método hidrotermal convencional, sem tratamento térmico posterior. As quantidades dos reagentes utilizados foram calculadas estequiometricamente para concentrações de 0,005 mols da fase obtida em 80 ml de solução. Todos os reagentes utilizados possuem grau analítico, seus fornecedores e graus de pureza são apresentados na Tabela I.

Tabela 1: Reagentes utilizados nos processos de síntese

<i>Reagentes</i>	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)
<i>Ácido málico</i>	$C_4H_6O_5$	-	PA
<i>Nitrato de Níquel II Hexahidratado</i>	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Neon	PA
<i>N-propóxido de Zircônia</i>	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	Sigm Aldrich	70%
<i>Oxicloreto de Zircônio</i>	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Dinâmica	PA
<i>Hidróxido de sódio</i>	NaOH	Êxodo	97%
<i>Peróxido de Hidrogênio</i>	H_2O_2	Neon	PA
<i>Hidróxido de Amônio</i>	NH_4OH	Êxodo	PA
<i>Borohidreto de sódio</i>	$NaBH_4$	ACS	PA
<i>Ácido acético</i>	CH_3COOH	Êxodo	PA

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

4.1.1 Síntese Hidrotérmica

As reações foram processadas em um reator hidrotermal com copo interno de Teflon posicionado dentro de um reator de aço inox, produzido na oficina da Universidade Federal da Paraíba, como pode ser visto na Figura 8. O reator é inserido em um forno mufla, para atingir a temperatura desejada. O volume inicial é mantido até o final da reação.

Figura 8: Reator Hidrotermal utilizado nas sínteses



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Inicialmente o n-propóxido de zircônio é dissolvido em peróxido de hidrogênio, colocado no ultrassom por 30 minutos em um béquer. Em seguida, o nitrato de níquel é dissolvido em água destilada e misturado na solução de zircônio. A mistura é mantida mais 10 minutos no ultrassom, para melhor dispersão. Logo após, a solução foi colocada em uma chapa de aquecimento sob agitação a 95°C por 48 horas. A solução foi transferida do becker para o reator hidrotérmico e foi adicionada 3 mL de hidróxido de sódio. O reator é então selado e levado para o forno mufla por 24 horas à 120°C. Após resfriamento do reator, o precipitado é levado à centrifugação e lavagem com água deionizada até que o pH diminua até 7. Esse material foi calcinado por 7 horas a 600°C.

Com a intenção de tornar o procedimento mais simples e viável economicamente, o segundo procedimento de síntese foi realizado sem a etapa de calcinação. Os reagentes foram calculados estequiometricamente para obtenção de 1g de amostra, nas proporções de 0,0066 mols de nitrato de níquel e 0,0040 mols de N-propóxido de zircônio. Em um primeiro momento, o peróxido de hidrogênio foi utilizado para dissolver o N-propóxido de zircônio e foi mantido sob agitação por 5 horas, a temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi colocada no reator hidrotermal e levada a estufa por 24 horas a temperatura de 160 °C. Em uma segunda etapa, o nitrato de níquel foi dissolvido em água destilada e misturado com o óxido de zircônia obtido anteriormente. Foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) para aumentar o pH até 10. O reator foi levado novamente à estufa por 24 horas a temperatura de 160 °C. O precipitado resultante foi centrifugado e lavado com água deionizada por 4 vezes até que o pH alcance 7. Por fim, o precipitado é lavado com álcool etílico e seco em estufa a 60°C, por aproximadamente 5 horas. A terceira síntese foi realizada com os passos anteriores utilizando a temperatura de 200°C.

Na quarta síntese para o mesmo procedimento foi utilizado o ácido málico (C₄H₆O₅) para diminuir o pH até pH 2, em substituição à base. Na quinta síntese houve uma mudança no

precursor do zircônio, o qual foi substituído pelo oxiclreto de zircônio dissolvido em água. Todo o restante do processo foi realizado com metodologia similar aos anteriores, havendo também variação de pH. Para comparação, as amostras foram obtidas também na forma pura. A Tabela 2 apresenta as condições experimentais nos diferentes procedimentos de síntese.

Tabela 2: Condições experimentais da síntese hidrotérmica dos materiais

Experimento	Precursor do Níquel	Precursor do ZrO ₂	Temperatura (C°)	Tempo de síntese (h)	Solvente	pH
1	Nitrato de Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	N-propóxido de zircônio (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	120	24	Água	7
2	Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	N-propóxido de zircônio (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	160	48	Água	9
3	Nitrato de Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	N-propóxido de zircônio (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	200	48	Água	10
4	Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	N-propóxido de zircônio (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	160	48	Água	2
5	Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	Oxiclreto de Zircônio (ZrOCl ₂ · 8H ₂ O)	200	48	Água	10
6	-	N-propóxido de zircônio (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	200	24	Água	10
7	-	Oxiclreto de Zircônio (ZrOCl ₂ · 8H ₂ O)	200	24	Água	10
8	Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	Oxiclreto de Zircônio (ZrOCl ₂ · 8H ₂ O)	200	24	Água	2
9	Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	N-propóxido de zircônio (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	200	48	Água	2

10	Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	Oxicloreto de Zircônio (ZrOCl ₂ · 8H ₂ O)	200	48	Água	2
11	Níquel II Hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	-	200	24	Água	10

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

4.2 Caracterização dos óxidos

4.2.1 Difração de raio-x (DRX)

As fases cristalinas foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX) no Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais – LACOM, na Universidade Federal da Paraíba. Foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo XRD – 6000 da SHIMADZU, operando com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação K α do cobre ($\lambda = 0,15418$ nm). Foram realizadas varreduras no intervalo de 10 – 80°, com passo de 0,02° e velocidade de 2° s⁻¹. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios-x foram indexados através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data).

Os picos principais das amostras com diferentes estruturas foram avaliados através do programa Peakfit. Foram realizadas análises de comparação de amplitude de picos para demonstração de predominância das fases.

4.2.2 Tamanho de cristalito

Para as amostras de ZrO₂ puras sintetizadas foram realizados cálculos para obtenção do tamanho do cristalito e cristalinidade relativa a partir dos planos de difração da fase predominante. Os valores de largura a meia altura foram obtidos com o programa Peak Fit, a partir da análise dos picos em 2 θ de 28,2 e 29,8° referentes aos planos (-1 1 1) da fase monoclinica e (1 0 1) da fase tetragonal, respectivamente, sendo estes os de maiores intensidades para ambas as fases.

O tamanho do cristalito das amostras foi calculado empregando a Equação de Scherrer (Equação 1), considerando as aproximações para o formato de partículas esféricas.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde:

D = tamanho do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (1,5406 Å);

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = valor de FWHM em radianos, do pico mais intenso, segundo a equação 2:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Em que:

B = FWHM em rad da amostra;

b = FWHM em rad do quartzo (padrão)

Os materiais serão caracterizados ainda por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, fluorescência de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), após aprimoramento da obtenção das fases.

4.3 Testes fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos para degradação de corantes foram realizados no LabSIQ, localizado no complexo de laboratório prof. Edvaldo Oliveira Alves (Mará) do CCT da UEPB, Campus I. Os testes fotocatalíticos foram realizados em batelada, utilizando a concentração de 0,1 g.L⁻¹ para a suspensão dos materiais na solução do corante. Os corantes catiônico e aniônico, Azul de Metileno (AM) e Alaranjado G (AG), tinham concentrações de 10 ppm e foram submetidos a um tempo reacional de 5 horas. Visando atingir o ponto de equilíbrio de adsorção-dessorção dos corantes, a suspensão preparada (fotocatalisador + solução do corante) permaneceu previamente em agitação magnética (500 RPM) durante 30 min no escuro, acionando as lâmpadas em seguida. Os testes fotocatalíticos foram realizados em ambiente

fechado em um béquer de borosilicato de 250 mL, posicionado em cima de um agitador magnético, na presença de 2 lâmpadas UVC com potência de 18 w (254 nm), a aproximadamente 30 cm acima da amostra. As alterações nas bandas de absorção foram monitoradas utilizando um espectrofotômetro UV-vis SHIMADZU, modelo UV-2550. Os percentuais de descoloração após teste fotocatalítico foram calculados a partir da variação entre as concentrações iniciais e finais da solução do corante.

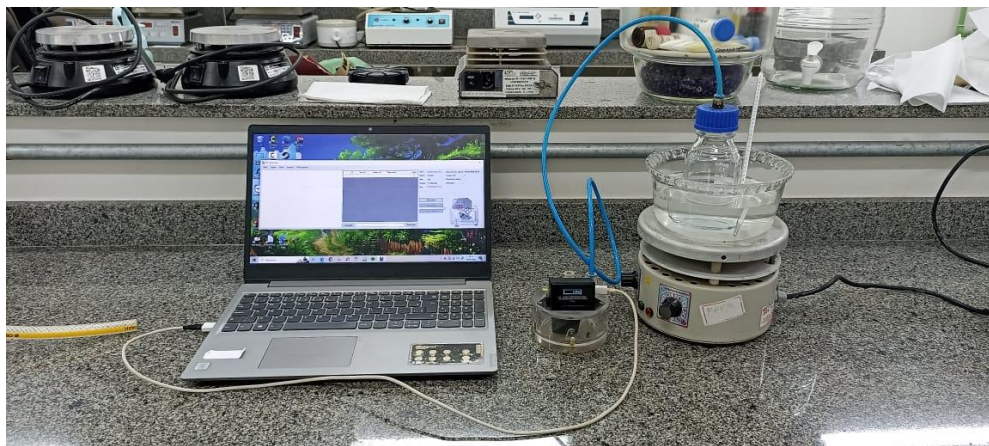
4.4 Produção do Hidrogênio (H₂)

A atividade catalítica dos óxidos foi investigada através da produção de hidrogênio na reação de hidrólise do NaBH₄. As quantidades de borohidreto de sódio, catalisador e água, empregados foram adotados seguindo a metodologia usada por Ferreira (2013). Os experimentos de geração de hidrogênio foram realizados nas temperaturas de 50 °C, usando o método típico de deslocamento de água. A metodologia para a determinação de produção de hidrogênio através do arraste de uma superfície de água tem sido usada por autores como Uzundurukan e Devrim (2019), Fangaj et al., (2020) e Ghodke et al., (2020).

Separadamente, 10 g de borohidreto de sódio (NaBH₄) e 7 g de hidróxido de sódio (NaOH) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada. Primeiramente, a solução alcalina de 100 mL contendo o NaBH₄ dissolvido em NaOH foi transferida a partir de uma seringa para um frasco de reagente de 250 mL de borosilicato com a tampa adaptada com uma válvula para a vazão do hidrogênio produzido. O frasco selado com 0,100 g de catalisador é levado a agitação constante por alguns segundos e a temperatura de 50°C foi alcançada.

Para contabilizar o volume de gás gerado, a reação ocorreu em um reator de vidro fabricado no laboratório, em banho-maria a temperatura constante. O reator é conectado a um fluxômetro da M. Lima Flow e em seguida o gás é colado em um amostrador tedlar. O dispositivo mede o volume em tempo real, através de um software de acesso livre (<https://mlimacontrol.com/downloads/flow/>). O sistema montado para a realização da reação é apresentado na figura 9.

Figura 9: Representação do sistema de reação para os testes catalíticos



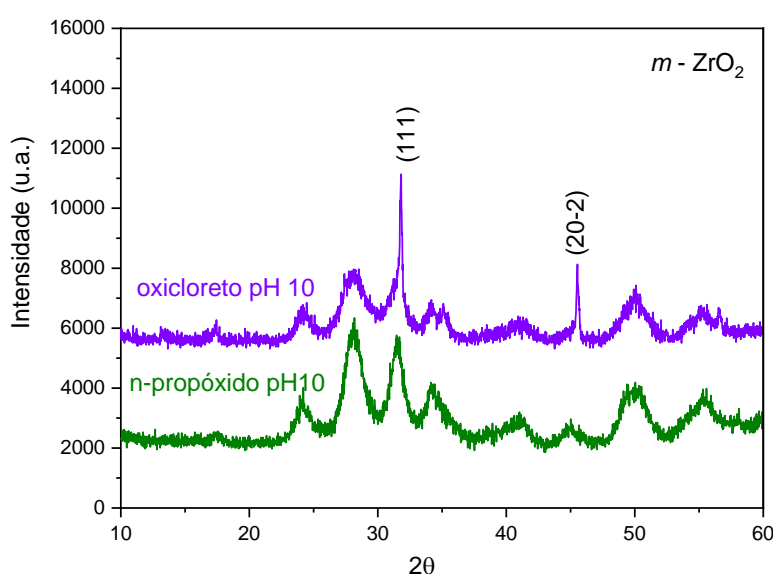
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de Raio-X (DRX)

As amostras puras foram sintetizadas a 200°C, em apenas uma etapa de 24h, a fim de observar a influência dos reagentes nas fases estruturais do ZrO_2 , conforme mostra a Figura 10.

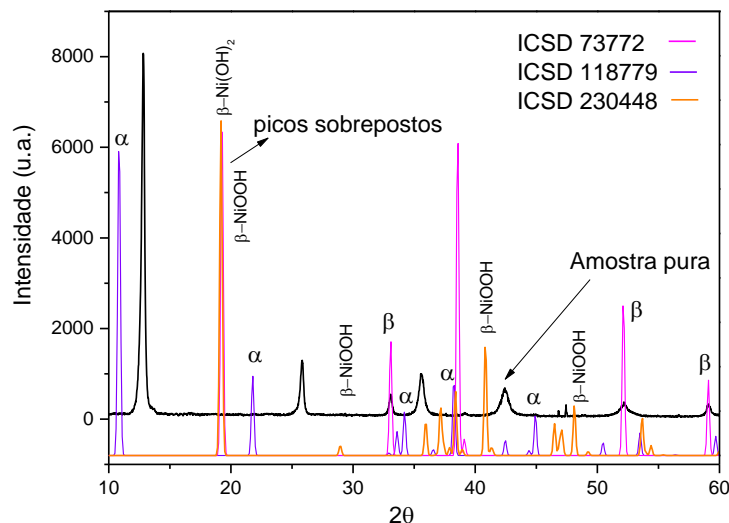
Figura 10: DRX da comparação das amostras 6 e 7



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Observa-se nos padrões de difração que as duas amostras apresentaram estrutura monofásica monoclínica a 200°C, com os distintos reagentes. Também é possível observar que a amostra com oxiclreto apresentou picos referentes aos planos (1 1 1) e (-2 0 2) com um crescimento indicando uma cristalização maior em direções específicas, o que pode indicar que o reagente precisa de menos energia para formação do composto.

A amostra de níquel também foi sintetizada a 200°C, em apenas uma etapa de 24h, em pH ácido, conforme mostra a Figura 11.

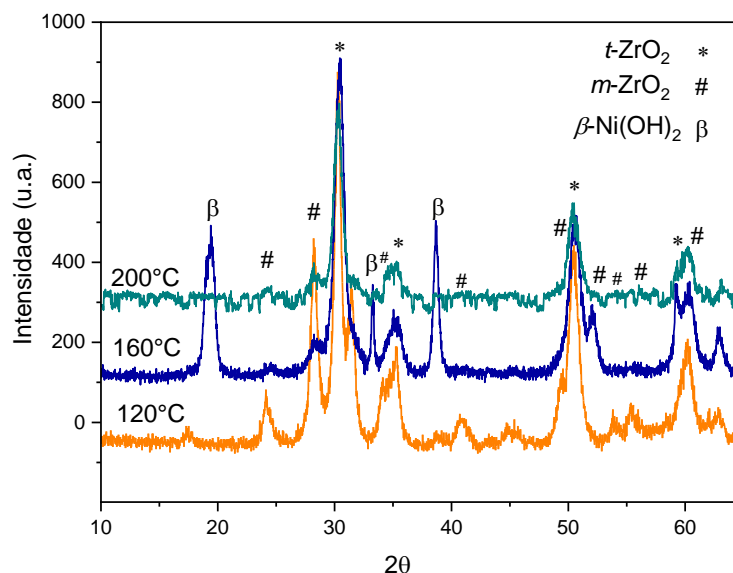
Figura 11: DRX da amostra pura de hidróxido de níquel

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

É possível observar a formação do hidróxido de níquel na fase α -Ni(OH)₂ (ICDS 118779), que como na verdade é uma fase hidratada α -Ni(OH)₂·*x* H₂O, com moléculas de água intercaladas, pode apresentar deslocamento de picos. O resultado destaca-se devido às diversas propriedades eletroquímicas que possuem esses compostos. A fase α -Ni(OH)₂ é relativamente desordenada com espaçamento intercamada maior (> 7,5 Å) o que pode acomodar maiores quantidades de ânions como nitrato, carbonato, sulfato, bem como moléculas de água, sendo portanto um potencial material para uso em baterias e supercondutores, como eletrodo (Diaz-Morales et al., 2016; Yao et al., 2021; Yl et al., 2023).

Os padrões de difração das amostras obtidas em pH básico diferentes temperaturas, sintetizadas via método hidrotérmico, são ilustrados na Figura 10. As amostras apresentaram duas fases da zircônia, monoclinica e tetragonal, sendo destacados os principais picos dessas fases nos difratogramas, A fase tetragonal foi indexada com a ficha ICDD 81-1544, com picos mais intensos característicos na região de 2θ em 30,2, 35,2, 50,5 e 60,2, relacionados aos planos de orientação (1 0 1), (0 0 2), (1 1 2) e (2 0 2) respectivamente. Para a fase monoclinica a ficha ICDD 83-942 foi utilizada, com os picos na região de 2θ em 24,3, 28,2 e 34,3, atribuídos aos principais planos de orientação da (1 1 0), (-1 1 1), (1 1 1) e (0 0 2).

Figura 12: DRX das amostras 1, 2 e 3



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Através da síntese hidrotermal, a partir de 120°C, o material sintetizado já apresenta ordenamento periódico a longa distância. As formas cristalinas do ZrO_2 têm sido reportadas por diversos autores, em suas diversas estruturas, monoclinica (Joy, 2013), tetragonal (Lamas et al., 2000; Wang et al., 2001; Chaisuk et al., 2011) e cúbica (Depero et al., 1994; Pang et al., 2001; Dongare et al., 2001; Tietz et al., 2002), com propriedades que dependem da área superficial, band gap e conseqüentemente método de síntese. Dependendo do método de síntese, da temperatura de calcinação e dos parâmetros de síntese, podem ser obtidos produtos que contêm uma combinação destas fases (Seyrek et al., 2023). A fase t-tetragonal ($t-ZrO_2$) tem sido apontada como a mais promissora pois melhora fortemente a atividade fotocatalítica em comparação com as estruturas cúbicas e monoclinicas, que ainda assim podem oferecer boas propriedades com a inserção de dopantes (Rajesh et al., 2020).

A amostra a 160°C apresenta uma fase secundária que corresponde a fase hexagonal β - $Ni(OH)_2$ indexada pela ficha ICSD 73772. A síntese tem material tem sido estudada como heteroestrutura e apontada como um material com forte atividade eletrocatalítica de $Ni(OH)_2/ZrO_2$ (Li et al., 2022).

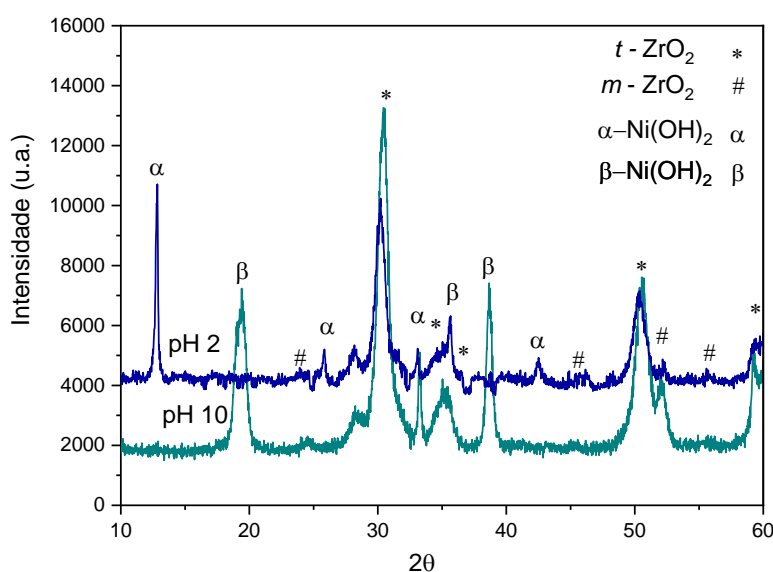
A literatura também apresenta diversos trabalhos com o ZrO_2 , dopados com outros metais, para melhorar o desempenho do material e estabilizar a fase tetragonal. Quando dopado

com cobalto, o ZrO_2 obtido pelo método hidrotermal apresentou estrutura tetragonal, com aquecimento a $400^\circ C$ por Reddy (2019). Khan (2014), também utiliza aquecimento após a reação hidrotermal para obtenção da estrutura policristalina $m-ZrO_2$. Em concordância com os nossos resultados, Padovini (2013), demonstra que $200^\circ C$ é uma temperatura eficaz na formação da fase tetragonal sem posterior aquecimento.

Song et al. (2010) também prepararam os suportes de ZrO_2 via método hidrotermal a temperaturas entre 120 e $200^\circ C$. O autor observou que temperaturas de reação mais elevadas favoreceram a formação de ZrO_2 na fase monoclinica, enquanto concentrações mais altas de NaOH, ou seja, maiores pH e tempos mais longos aumentam o grau de cristalização do ZrO_2 , diminuindo os sítios ácidos na superfície.

De forma a analisar a influência do pH na estrutura, o Ni/ZrO_2 foi sintetizado a $160^\circ C$ com n-propóxido também em pH ácido, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13: DRX das amostras em diferentes pH (amostras 2 e 4)



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Ao modificar o pH para 2, a amostra mantém-se majoritariamente tetragonal, mas forma uma fase secundária, atribuída ao hidróxido de níquel, em outra região. As fichas cristalográficas utilizadas para indexar os picos presentes na Figura 10 e 11 foram a ICSD 73-772, para a fase trigonal $\beta-Ni(OH)_2$ e a ICSD 118779 para sua fase hidratada a $\alpha-Ni(OH)_2$ presente na amostra com pH ácido.

Segundo Hall (2015), o Ni(OH)_2 , possui dois polimorfos denominados como α - e β - Ni(OH)_2 . A fase β é isoestrutural da brucita, enquanto a α - Ni(OH)_2 é uma hidrotalcita. Essas estruturas diferem principalmente pelos picos iniciais, que no caso da β - Ni(OH)_2 o 2θ é bem próximo a 20, enquanto na α - Ni(OH)_2 está próximo a 10. Todavia os picos podem ser deslocados conforme a estrutura do Ni(OH)_2 se apresenta, chegando a formar estruturas monoclinicas e hexagonais.

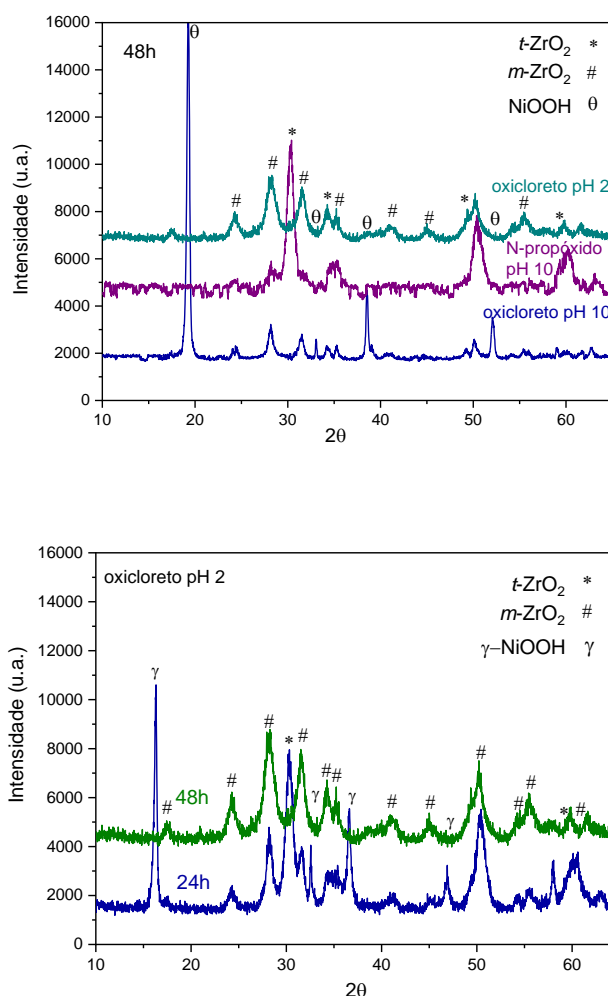
O polimorfo α - Ni(OH)_2 é na verdade o α - $\text{Ni(OH)}_{2 \cdot x} \text{H}_2\text{O}$, uma estrutura formada por camadas de β - Ni(OH)_2 , orientadas paralelamente ao plano cristalográfico ab , intercaladas por moléculas de água. A fase β - Ni(OH)_2 pode ser hidratada mas, as moléculas de água intercaladas não ocupam locais fixos, são fracamente associadas aos cátions de níquel e não formam ligações de hidrogênio com o hidróxido de rede, por isso possuem temperatura de desidratação baixa. Por outro lado, no α - $\text{Ni(OH)}_{2 \cdot x} \text{H}_2\text{O}$ as moléculas de água são intrínsecas à sua estrutura e só podem ser removidas em temperaturas muito altas ($T \approx 240\text{--}300^\circ\text{C}$), já que a remoção da água da intercâmara ocorre junto com a remoção da água da decomposição do hidróxido para NiO .

Por outro lado, esses materiais também são apresentados na literatura na sua forma oxidada NiOOH e são aplicados em diversas reações onde transferências de carga são importantes, como aplicações eletroquímicas e dispositivos eletrocromicos (Vidotti et al., 2010; Shanguan et al., 2010; Salavati-Niasari e Entesari (2012); Gund et al., 2013).

As propriedades estruturais da zircônia são afetadas pela variação no tamanho do cristalito, que por sua vez pode ser influenciado pelo processo de síntese, levando à transição de fase. A variação no pH pode causar uma redução no tamanho do cristalito, o que provoca a transformação de fase, além da variação da temperatura de calcinação, criando uma mistura de fases tetragonais e monoclinicas.

Na tentativa de trabalhar com precursores simples e mais viáveis economicamente, o precursor do óxido de zircônia foi substituído pelo oxiclreto. As amostras foram sintetizadas a 200°C em 48h (a) e 24h (b). As amostras foram novamente obtidas em pH ácido e básico, conforme mostra a Figura 14.

Figura 14: DRX das amostras sintetizadas com diferentes precursores e pH (a-amostras 5,3 e 9) e tempo (b-amostras 8 e 10)



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Arafati et al. (2019) indicam que a formação da fase tetragonal como parte principal da estrutura da zircônia ocorre em $\text{pH} = 10$. Neste trabalho, a fase tetragonal é formada em $\text{pH} 10$ apenas utilizando o n-propóxido ainda que em tempos maiores (48h) e temperaturas mais elevadas (200°C), como mostra as Figuras 10 e 11. Todavia, a fase monoclinica é formada nos dois pH e prevalecte em pH básico, quando a amostra é obtida utilizando o oxiclureto por 48h. Quando sintetizada em 24h (Figura 12b), a amostra apresenta as duas fases e uma fase secundária.

Dessa forma, o uso do oxiclureto favoreceu a formação da fase monoclinica, com a coexistência também da tetragonal no pH ácido obtida em 24h e apenas a monoclinica no pH

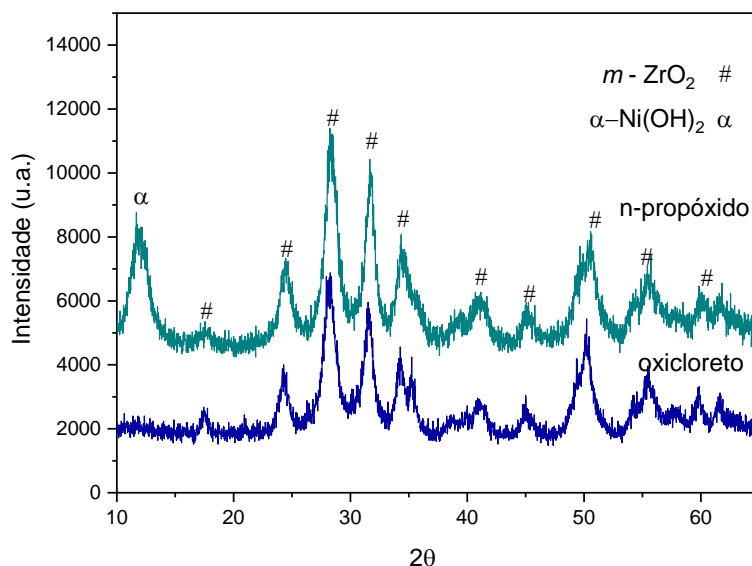
básico. Por outro lado, em pH básico e 48h de síntese, a fase β -Ni(OH)₂ é majoritária e apresenta um pico característico do plano (001) intenso em $2\theta = 19,3$, que também está presente na amostra de pH 2 em 24h. Todavia, estas amostras apresentam uma diferença pois a fase β -Ni(OH)₂ não possui o pico em $38,6$, na mesma intensidade do pico em $19,3$, o que é claramente observado na amostra da Figura 11. Segundo a literatura (Casas-Cabanas et al., 2018), esta é uma fase metaestável NiOOH, que ocorre devido a uma transferência de carga que promove a conversão Ni(OH)₂ → NiOOH. Dessa forma, a fase presente na Figura 12^a foi indexada pela ficha ICSD 230-448, com grupo espacial C12/m1, diferentemente da fase β -Ni(OH)₂ que apresenta grupo P-3m1. Na amostra obtida em pH ácido a fase Ni(OH)₂ difere também consideravelmente em posição e intensidade de planos da fase α -Ni(OH)₂, de grupo espacial R-3mH, se assemelhando a fase β -Ni(OH)₂ mas com deslocamento dos picos. Ainda assim, a fase difere das fichas β -Ni(OH)₂ e sua fase NiOOH encontradas nas outras amostras, por isso, acreditamos que esta é possivelmente uma fase hidratada. A literatura reporta outras fases com pequenos deslocamentos presentes em amostras de hidróxido de níquel com picos característicos da fase γ -NiOOH (JCPDS 06-0075) (Yuan et al., 2011; Putra et al., 2022).

Neste trabalho, a formação da fase tetragonal está atrelada a inserção do níquel, em sínteses com menores temperaturas, que forma concomitantemente o oxihidróxido de níquel (NiOOH), um catalisador relatado em estudos para armazenamento de energia e reações de evolução de oxigênio (OER) (Li et al., 2020). O composto formado tem sido apontado como sensível ao pH e outras condições de síntese, o que corrobora com os nossos resultados, já que em pH 10 o composto se modifica, o que pode ser observado pelo deslocamento dos picos. Além disso, com a diminuição do pH, há diminuição dos picos monoclinicos e aparecimento evidente da fase tetragonal.

Segundo Arafati (2019), a formação da fase tetragonal pode estar relacionada à menor energia de superfície quando comparada à monoclinica. Em seu trabalho, baixas temperaturas levaram a formação da fase monoclinica, que é termodinamicamente mais estável que a tetragonal. Na verdade, em nosso trabalho, maiores temperaturas e tempos apontaram um comportamento contrário, levando a estabilização da fase monoclinica e a melhor inserção do níquel na estrutura, principalmente em pH ácido.

Para comprovação as amostras foram sintetizadas em pH ácido, 200°C por 48h com os diferentes precursores, como mostra a Figura 15.

Figura 15: DRX da comparação das amostras 9 e 10



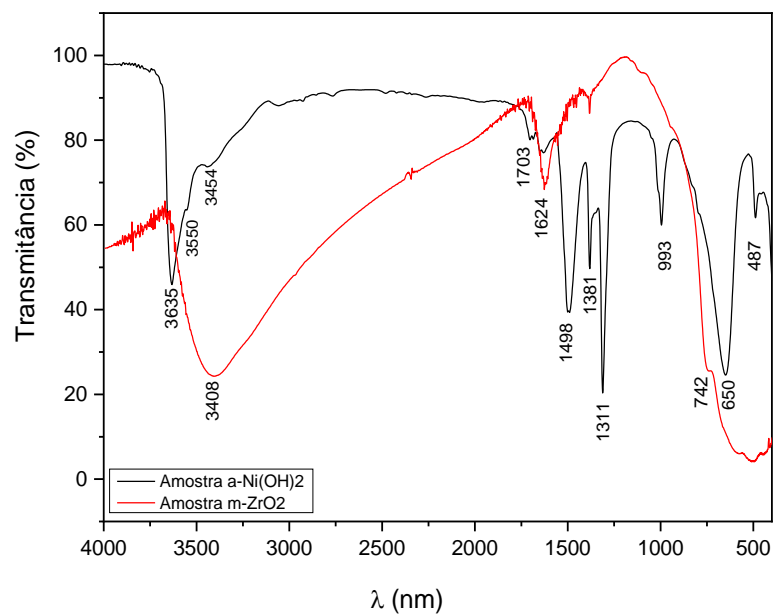
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A 200°C e 48h de síntese as amostras apresentam fase puramente monoclinica, independente do reagente utilizado. Vale ressaltar todavia, que a amostra com n-propóxido apresenta a fase hidratada $\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$ com JCPDS 118-779, presente em resultados anteriores, com pH ácido. Essa formação pode estar atrelada ao tamanho da molécula do precursor, necessitando de maior energia para formação do material desejado.

5.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

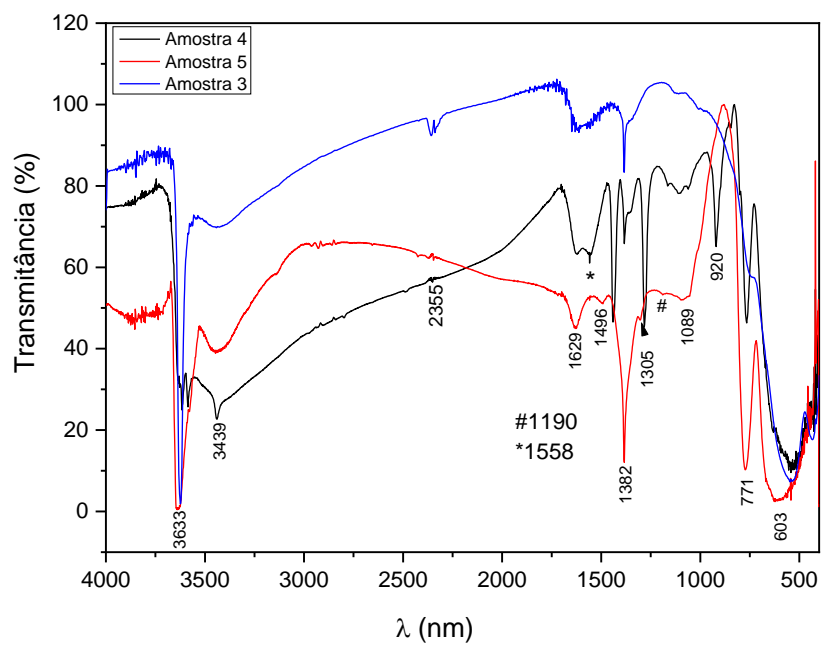
Os espectros de absorção na região do Infravermelho (FTIR) são mostrados nas Figuras 16 a 21 com a varredura de 400 até 4000 cm^{-1} , para as amostras de Ni/ZrO₂, Ni(OH)₂ e ZrO₂. O estiramento das bandas permite confirmar, através dos modos vibracionais, podem confirmar os grupos químicos amostras.

Figura 16: Espectros na região do infravermelho das amostras de α -Ni(OH)₂ e m-ZrO₂

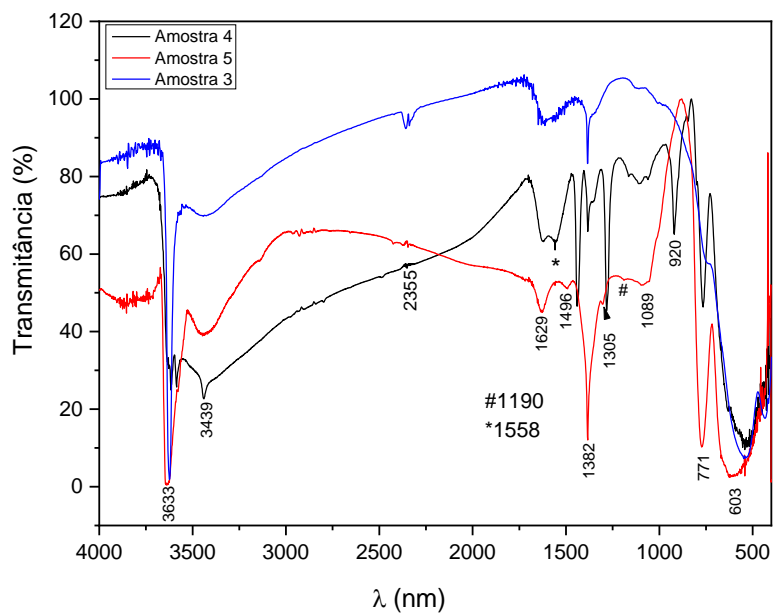


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

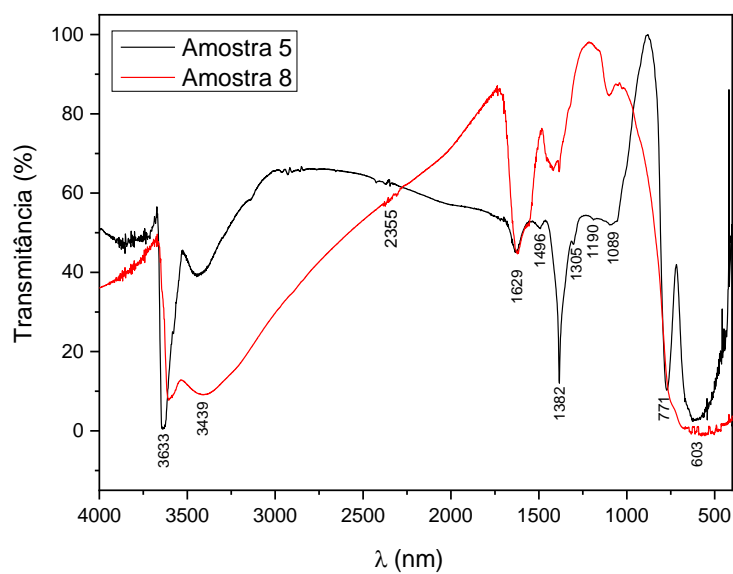
Figura 17: Espectros na região do infravermelho das amostras 1, 2 e 3



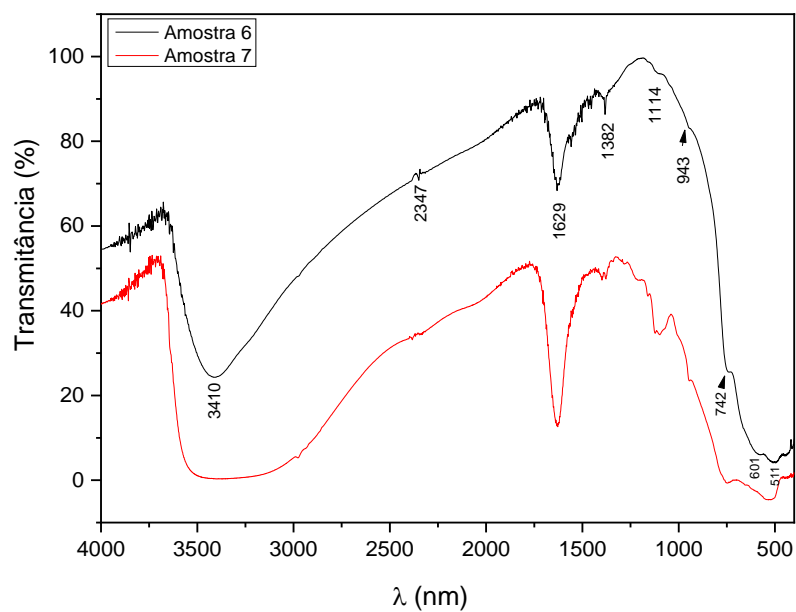
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 18: Espectros na região do infravermelho das amostras 3, 4 e 5

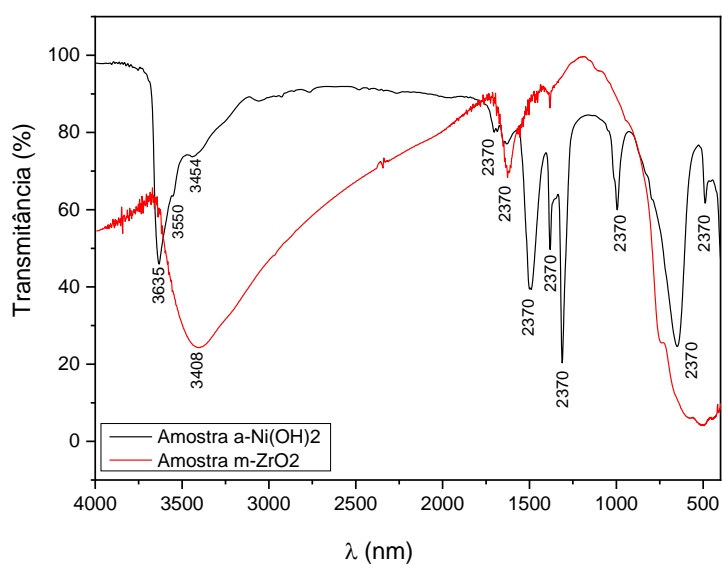
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 19: Espectros na região do infravermelho das amostras 5 e 8

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 20: Espectros na região do infravermelho das amostras 6 e 7

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 21: Espectros na região do infravermelho das amostras 9 e 10

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Segundo Rajesh (2020), nanopartículas de ZrO_2 puras mostram bandas de absorção em 3411, 2978, 2937, 1571, 1425, 1300, 961, 808, 617, 509 e 451 cm^{-1} , sem distinção das fases.

Bandas entre 3000 e 3700 cm^{-1} , representam modos vibracionais referentes ao alongamento de grupos hidroxila e das moléculas de H_2O presentes nas intercamadas em hidróxidos (Siddaiah et al., 2018). As amostras 2 e 3 apresentam uma banda intensa e estreita, possivelmente devido à vibração do grupo O–H da superfície. É possível perceber que esta banda está presente em amostras com níquel, mas não nas amostras puras, 6 e 7 (Figura 19). Este resultado corrobora com os resultados da literatura (Motlagh et al., 2013). Estruturas cristalinas de ZrO_2 apresentam bandas largas no intervalo da região entre 3200 e 3600 cm^{-1} , acompanhada da banda de O-H entre a região entre 1500 e 1700 cm^{-1} (Padovini, 2013). Segundo Arafati (2019), bandas aparentes em 1250 a 1650 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de Zr-O e às vibrações de ligação de Zr-OH.

Bandas bem pequenos em 2874 e 2920 cm^{-1} são atribuídos às vibrações C=H, que aparecem muito fracas nas amostras. Também é possível observar em todos os casos a presença de uma banda por volta de 1000 a 1100 cm^{-1} que está relacionado à banda do C-H. Essas bandas são mais nítidas em amostras preparadas no n-propóxido.

Bandas pequenas e largas na região entre 800 e 400 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração zircônio e oxigênio (Zr–O) e normalmente se sobrepõem formando uma banda larga. Neste estudo, as bandas por volta de 730 - 760 , 500 - 550 e 420 - 440 cm^{-1} foram encontradas. Diversos estudos relatam os mesmos modos em espectros como Patel et al. (2021) e Zare et al. (2022). Segundo Boran (2023) as bandas observadas em 448 e 501 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Zr-O da fase tetragonal e monoclinica, respectivamente, enquanto em 766 e 574 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento assimétrico Zr-O-Zr e Zr–O, respectivamente.

Bandas em foram relatadas em β -Ni(OH)₂ por Gund (2013). Os autores relatam bandas em 459 e 545 cm^{-1} atribuídas à vibração de estiramento Ni–OH para β -Ni(OH)₂, bem como bandas absorção em 1027 , 1301 , 1380 , 1612 e 1660 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional dos íons nitrato adsorvidos na superfície (NO_3^-) devido ao uso do nitrato de níquel. Algumas dessas bandas foram encontradas na amostra pura. Por outro lado, na amostra pura, as bandas 650 e 490 cm^{-1} , confirmam que não se trata da β -Ni(OH)₂ e sim da α -Ni(OH)₂. Segundo Niasari (2012), para esta fase são atribuídas bandas em torno de 648 e 480 cm^{-1} devido às vibrações δOH e $\nu Ni-OH$. A banda de fraca intensidade em 460 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento Ni–O.

Ressalta-se ainda que nas amostras 2, 4, 5 e 9, onde a fase hidróxido de níquel está presente, a banda entre 740 - 780 cm^{-1} está nitidamente separada. Embora ela seja relatada como

atribuída ao modo de vibração zircônio e oxigênio (Zr–O), a mesma se apresenta-se dessa forma, apenas na presença dos hidróxidos de níquel.

5.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As amostras sintetizadas foram submetidas à análise de espectroscopia de refletância difusa (DRS) na região UV-Vis para estimar as energias de *bandgap* dos fotocatalisadores e investigar os processos transição. Os espectros foram registrados na faixa de $\lambda = 190$ a $\lambda = 900$ nm e convertidos em termos da função Kubelka Munk, para identificação da região de absorção energética dos fotocatalisadores. Em termos de atividade catalítica, pode-se dizer que um *bandgap* menor é favorável uma vez que, a lacuna entre a banda de valência e a banda de condução será menor. O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado a partir da Equação de Scherrer do pico de maior intensidade de cada uma das fases, para correlação com os *band gaps*.

Na Figuras 22 estão apresentados os espectros utilizados para os cálculos de energia de *bandgap* para o ZrO_2 , Ni/ZrO_2 e $Ni(OH)_2$. Na Tabela 3 estão representadas todos os valores de forma conjunta.

Tabela 3: Resultados de *bandgap* e tamanho de cristalito para as amostras

Amostra	Temperatura da síntese	Estrutura Cristalina	Tamanho da Partícula	Eg (eV)
1	120	Tetragonal e monoclinica	13,27 (t) 13,01 (m)	5,05
2*	160	Tetragonal e monoclinica	9,25 (m)	4,74
3	200	Tetragonal e monoclinica	9,73 (t)	4,98
4*	160	Tetragonal e monoclinica	8,44 (t)	4,76
5*	200	Tetragonal e monoclinica	15,04 (m)	4,9
6	200	Monoclinica	5,48 (m)	5,07
7	200	Monoclinica	4,39 (m)	5,1
8*	200	Monoclinica	7,27 (t) 10,93 (m)	4,84
9*	200	Monoclinica	18,07 (m)	4,82
10	200	Monoclinica	20,04 (m)	5,03
11	200	Trigonal	21,53	3,36

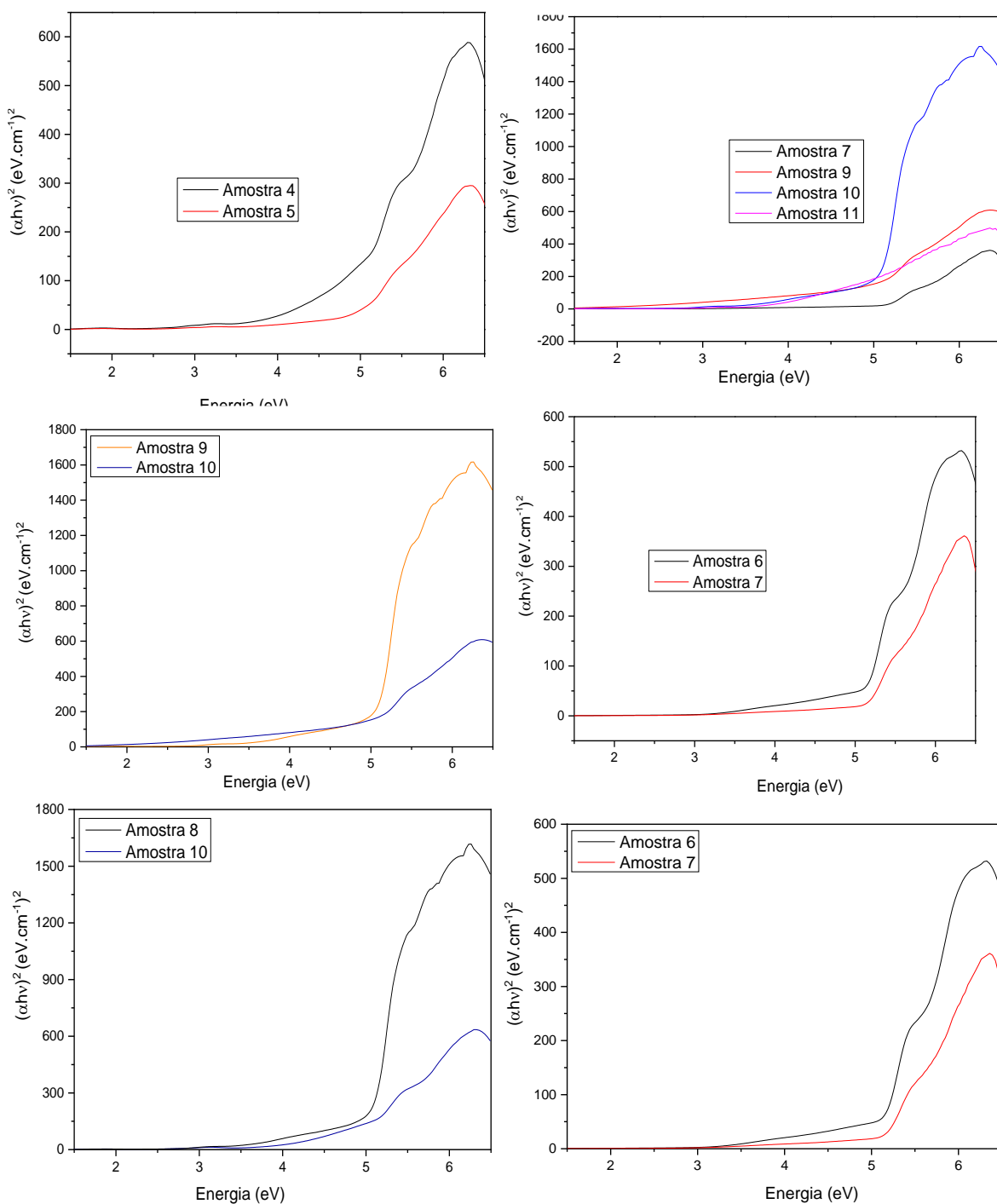
*Amostras de óxido de zircônio que apresentam fase de hidróxido de níquel

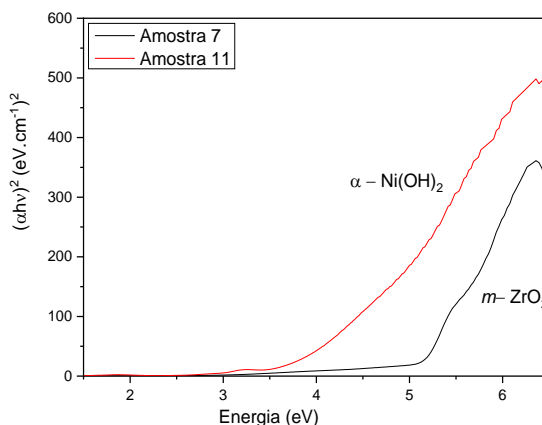
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As curvas utilizadas para a determinação dos valores de *bandgap*, foram obtidas para o caso de transição indireta, conforme mostra Khattab e colaboradores (2021), pela aplicação do

formalismo de Tauc, que relaciona $(F(R) \times hv)^2$ versus energia de fótons hv , proporcionaram um melhor ajuste dos dados de absorbância, em comparação à transição direta.

Figura 22: Espectros de absorção na região UV-Visível das amostras





Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Segundo Seyrek et al. (2023) os sinais de absorção na região de 200 a 300 nm são atribuídas as transições de transferência de carga $O_2 \rightarrow Zr^{4+}$ com Zr em estados de baixa coordenação. Os autores revisam uma série de estudos com *bandgaps* entre 5,15 e 2,85 eV para amostras puras nas suas diferentes estruturas, em seu trabalho encontram um valor de 3,062 eV e relatam que a diminuição do *bandgap* está relacionada às distorções estruturais na rede. Diversos outros autores encontram gaps na faixa de 3,5 e 5,7 eV (Rajesh et al., 2020; Basahel et al., 2015) e diminuição do mesmo, em função da inserção de metais dopantes ou suportados (Kumar et al. 2020; Li et al., 2024). Nesse estudo, os valores encontrados estão entre 4,98 e 5,1 para amostras puras, enquanto nas amostras com fase hidróxido de níquel os valores estão na faixa de 4,74-4,9, o que corrobora com a literatura.

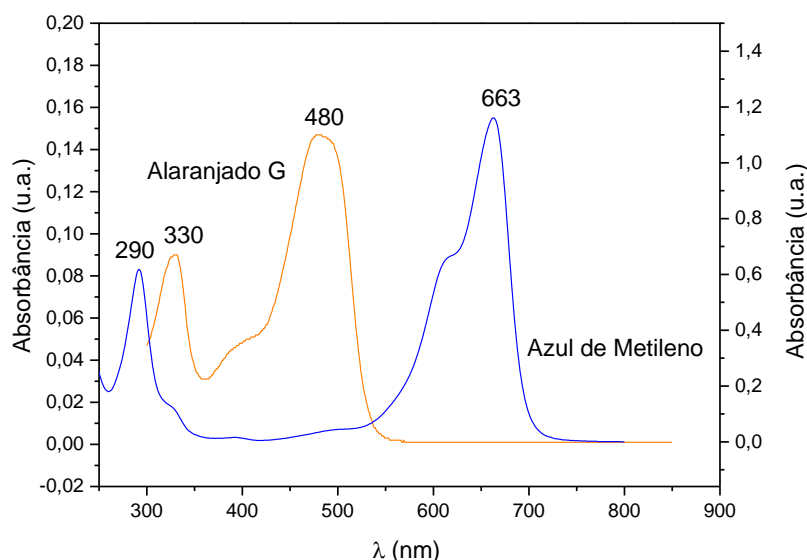
O *bandgap* da amostra pura, da fase hidróxido de níquel, foi calculado a partir do gap direto, de acordo com Soni e colaboradores (2022). Comparando os resultados da amostra para a fase α -Ni(OH)₂ são encontrados valores entre 2,64 e 2,74 eV, enquanto para a fase β -Ni(OH)₂ os valores experimentais são relatados entre 2,5 e 3,5 eV (Jansi Rani et al., 2019; Hall et al., 2015). Neste trabalho o valor de 3,36 eV foi encontrado. Portanto, o estreitamento do *bandgap* eletrônico das amostras com a fase Ni(OH)₂ é ocasionado pela presença desta fase.

5.5 Degradação Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal foi avaliada utilizando os materiais como fotocatalisadores para a degradação/descoloração de corantes orgânicos em soluções aquosas, com irradiação UVC. Os testes foram realizados utilizando o corante catiônico azul de metileno (AM) e o corante aniônico alaranjado G (AG). O monitorando o tempo de irradiação UVC na degradação dos corantes em solução foi de 5h,

sobre as bandas de absorção nas máximas regiões cromóforas em 663 nm e 480 nm. Os espectros obtidos, dos corantes sem catalisador, podem ser observados na Figura 23.

Figura 23: Espectros dos corantes AG e AM



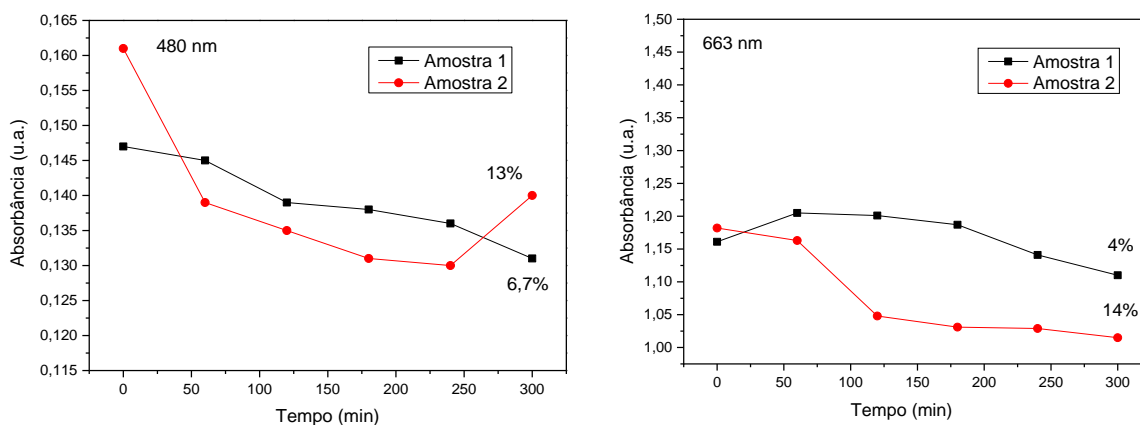
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As Figuras 24 a 35 apresentam dados de absorção na região de cada um dos corantes, que representam os resultados de degradação fotocatalítica e a eficiência dos processos de adsorção e fotocatalise, em comparação à solução original no tempo 0, ou seja, sem irradiação do catalisador. Como a carga é um fator fundamental na eficiência da fotodegradação, devido a interação do corante com o catalisador utilizado, realizamos os testes fotocatalíticos com o AM e AG para todas as amostras.

Dentre as amostras 1, 2, 3 e 4 (Fig. 24-27), sintetizadas em diferentes temperaturas e que possuem estruturas monoclinicas e tetragonais, as amostras 2 e 4, com fase predominantemente tetragonal e presença de fases de Ni(OH)_2 , obtiveram melhores resultados na fotodegradação dos corantes AG e AM, com valores próximos para os dois corantes e entre si. Esse resultado corrobora com os valores de *bandgap*, que são menores para estas amostras, confirmando uma modificação estrutural. Dentre as amostras 3, 5 e 8 (Fig. 28 a 31), sintetizadas com reagentes diferentes, foi observado que a amostra 5 sintetizada com o oxiclreto obtém melhor desempenho fotocatalítico nos dois corantes. Todavia, são as amostras com presença da fase hidróxido de níquel (5 e 8) que possuem o melhor desempenho, o que pode estar relacionado ao menor *bandgap* dessas amostras devido à presença do hidróxido de níquel. Além disso, a amostra 8 de menor *bandgap* entre as três, apresenta mistura de fases tetragonal e

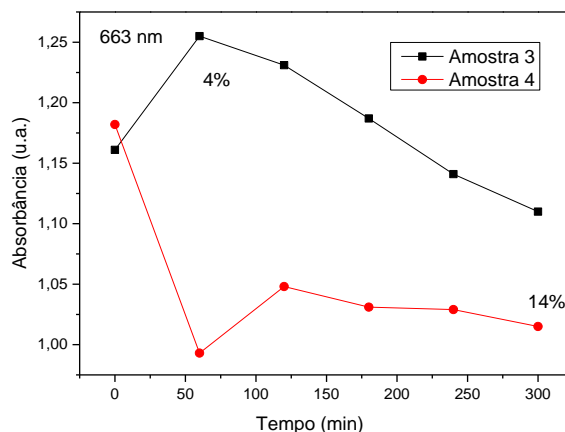
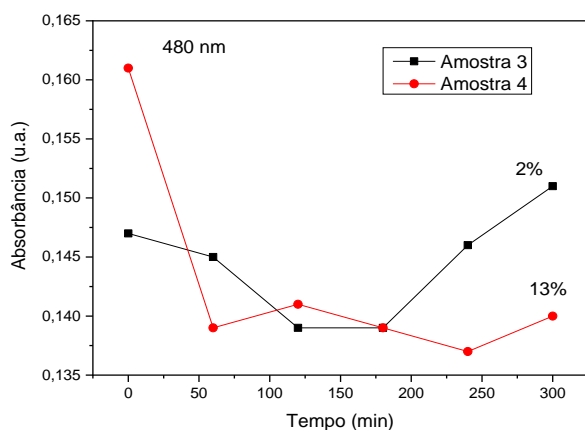
monoclínica, além do Ni(OH)_2 , favorecendo o melhor desempenho com o corante AM, alcançando 52% de fotodegradação. As amostras puras 6 e 7 (Fig. 32 e 33) obtiveram uma excelente performance fotocatalítica com até 93% de absorção do corante Alaranjado G. Todavia, essas amostras sugerem alta adsorção de compostos e não necessariamente fotodegradação, o que corrobora com os valores de *bandgap* equivalentes a uma menor faixa no ultravioleta. As amostras foram refeitas com o corante alaranjado de metila e foi observado mudança de coloração na solução e o surgimento de outros picos, apesar do pico referente ao corante diminuir. Acreditamos, que o ZrO_2 tem elevado poder de adsorção e após algumas horas libera subprodutos da superfície. Por outro lado, as amostras monoclínicas 9 e 10 (Fig. 34 e 35), apresentaram muito baixo desempenho fotocatalítico, com valores de absorção crescentes para a amostra 10. Esses valores podem estar relacionados a partículas em suspensão ou a reação da amostra com o corante da solução. A amostra 9 foi avaliada em pH ácido com o corante AG e houve aumento na fotodegradação para 44%, o que pode estar relacionado a presença de vacâncias na superfície que em pH ácido agem como espécies oxidantes, favorecendo a fotocatalise. Esse resultado corrobora com o de Seyrek e colaboradores (2023) que atribuem o melhor desempenho ao ambiente ácido que promove o aprisionamento de hidroxilas

Figura 24: Fotodegradação das amostras 1 e 2 no AG **Figura 25:** Fotodegradação das amostras 1 e 2 no AM



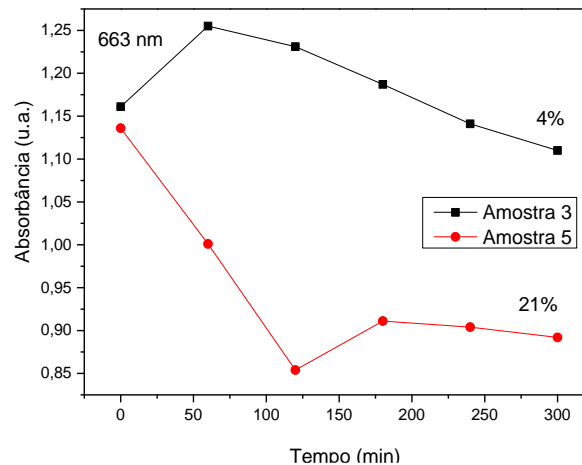
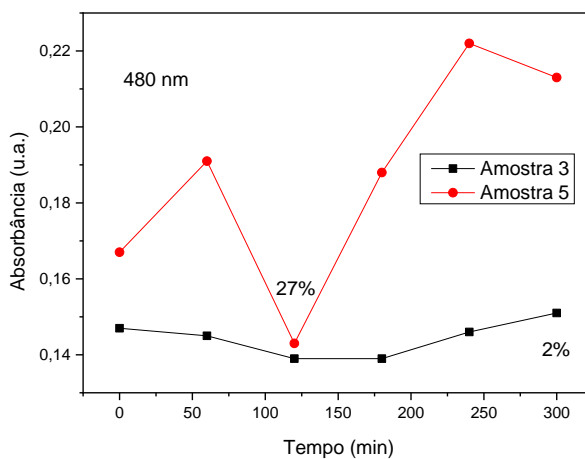
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 26: Fotodegradação das amostras 3 e 4 no AG **Figura 27:** Fotodegradação das amostras 3 e 4 no AM



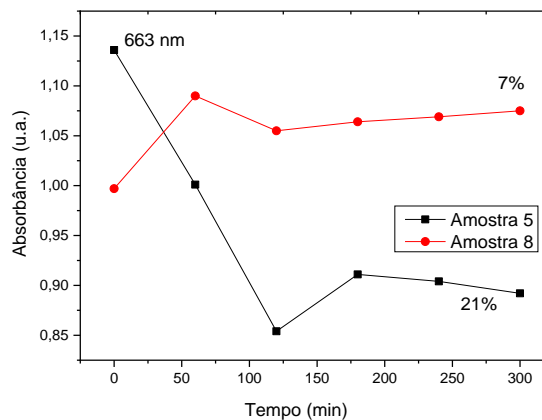
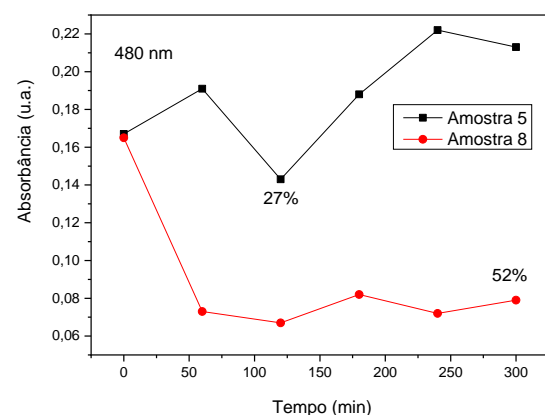
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 28: Fotodegradação das amostras 3 e 5 no AG **Figura 29:** Fotodegradação das amostras 3 e 5 no AM

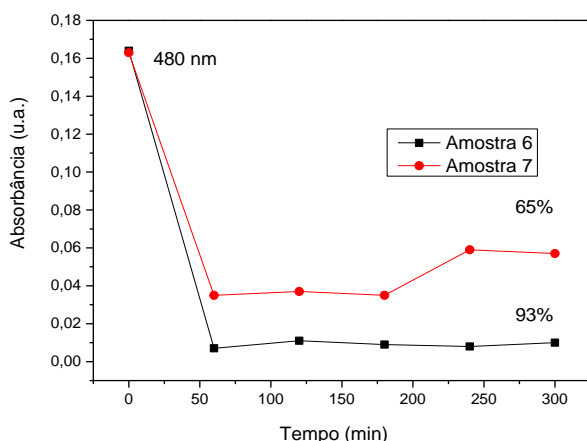
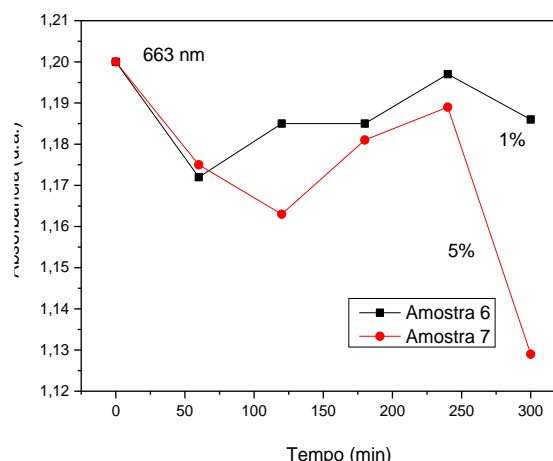


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

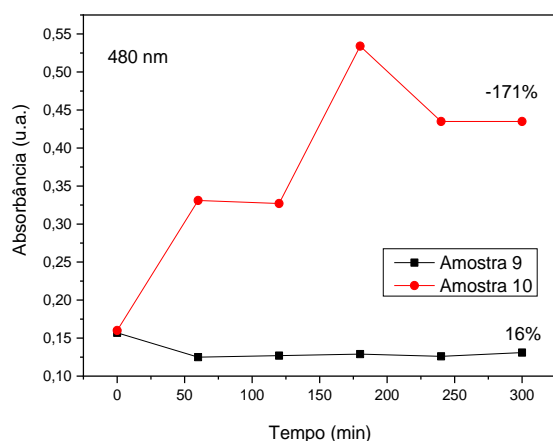
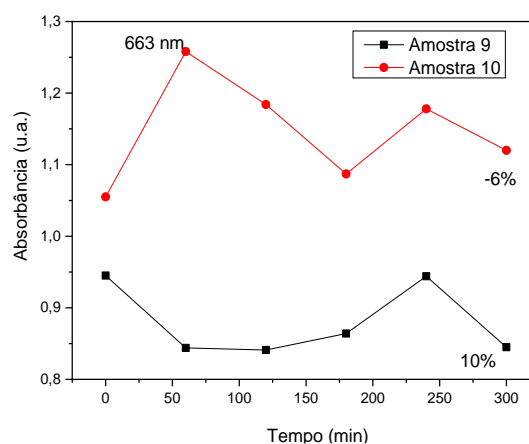
Figura 30: Fotodegradação das amostras 5 e 8 no AG **Figura 31:** Fotodegradação das amostras 5 e 8 no AM



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 32: Fotodegradação das amostras 6 e 7 no AG**Figura 33:** Fotodegradação das amostras 6 e 7 no AM

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 34: Fotodegradação das amostras 9 e 10 no AG**Figura 35:** Fotodegradação das amostras 9 e 10 no AM

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Segundo estudos anteriores de Ahmed e Iqbal (2021), fotocatalisadores de ZrO_2 com fase cristalina tetragonal e diferentes concentrações de níquel alcançaram fotodegradação do corante AM de 94% em 120 minutos. Por outro lado, Reddy e colaboradores (2020) obtiveram 90% de fotodegradação em 100 minutos. Segundo a literatura, podemos considerar que a fase cristalina tetragonal tem grande potencial para a fotodegradação.

No nosso trabalho em 60 min, a amostra 6 já havia degradado 90% do corante, possuindo estrutura monofásica. Esse resultado corrobora com o estudo de Basahel e colaboradores (2015), no qual nanopartículas porosas de ZrO_2 nas fases monoclinica, tetragonal e cúbica foram sintetizadas e testadas na degradação do corante alaranjado de metila. A elevada eficiência da fase monoclinica ($m-ZrO_2$) é atribuída aos sítios ácidos do material e alta

densidade de grupos hidroxila na superfície. Os autores afirmam que a superfície ácida facilita o processo de fotodegradação promovendo maior interação com moléculas de corantes aniônicos, tornando o material mais eficiente.

5.6. Desempenho Termocatalítico da Produção de H₂

A reação que envolve NaBH₄ e água produz hidrogênio e tetra-hidroxiborato de sódio, NaB(OH)₄, como subproduto. A reação é exotérmica e pode ocorrer espontaneamente, mas em pH básico é necessário a presença de um catalisador ou acelerador para controlar a taxa de produção de hidrogênio e garantir conversões completas. A capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio do NaBH₄ e da água em condições estequiométricas é de 7,3% em peso (Demirci, 2023). Assim, a hidrólise catalítica de NaBH₄ sob condições moderadas, pode ser uma via interessante, que significaria, armazenar e transportar sem grandes riscos e converter com baixo custo.

Neste trabalho, analisamos a espontaneidade da reação de hidrólise do NaBH₄ na presença de catalisadores de ZrO₂, Ni/ ZrO₂ e Ni(OH)₂ na temperatura de 50°C. Os experimentos foram realizados com 0,1 g do catalisador inseridos em uma solução alcalina com concentração de 0,264 M NaBH₄ e 0,175 M NaOH. Para conter a hidrólise em um momento inicial, a reação foi conduzida sob condições alcalinas, usado como agente estabilizador, evitando a liberação espontânea do hidrogênio. Na Tabela 5 são apresentados os tempos de início da liberação observado pelo deslocamento da água.

Tabela 4: Tempo reacional da hidrólise do NaBH_4 via catálise ao produzir 100 mL de H_2

Catalisador	horas da reação	Início da liberação do H_2 (h)
Sem catalisador e sem temperatura	01:03	00:03
Sem catalisador	01:24	01:16
Ni/ZrO ₂ 1	00:50	00:03
Ni/ZrO ₂ 2	00:31	00:03
Ni/ZrO ₂ 3	00:51	00:03
Ni/ZrO ₂ 4	00:17	00:01
Ni/ZrO ₂ 5	00:21	00:05
Ni/ZrO ₂ 6	00:48	00:03
Ni/ZrO ₂ 7	00:37	00:02
Ni/ZrO ₂ 8	00:17	00:02
Ni/ZrO ₂ 9	00:34	00:32
Ni/ZrO ₂ 10	00:05	00:01

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

É possível perceber que os catalisadores promovem a aceleração da reação chegando a acelerar o tempo de início da reação em 98%. Oliveira (2021) relata um aumento no desempenho reacional do NaBH_4 na presença de catalisadores metalorgânicos a 46°C . Sem a presença de catalisador a reação durou 1 hora e 24 minutos, enquanto sem catalisador e de temperatura, a reação durou 1 hora e 3 minutos. Por outro lado, utilizando os catalisadores 1, 3 e 6, os tempos reacionais diminuíram para um total 50 minutos, 51 minutos e 48 minutos de duração de reação, iniciando processo de liberação do H_2 em 3 minutos de reação. Os catalisadores 2, 7 e 9 obtiveram tempos de reações próximas na faixa de 31 a 37 minutos, com destaque a amostra 2 que teve o melhor desempenho com 31 minutos, seguido de 34 minutos da amostra 9, e 37 minutos da amostra 7. O melhor cenário foi o dos catalisadores 4 e 8 que tiveram o mesmo tempo de reação, 17 minutos, e 10, que liberou 100 mL de H_2 em 5 minutos.

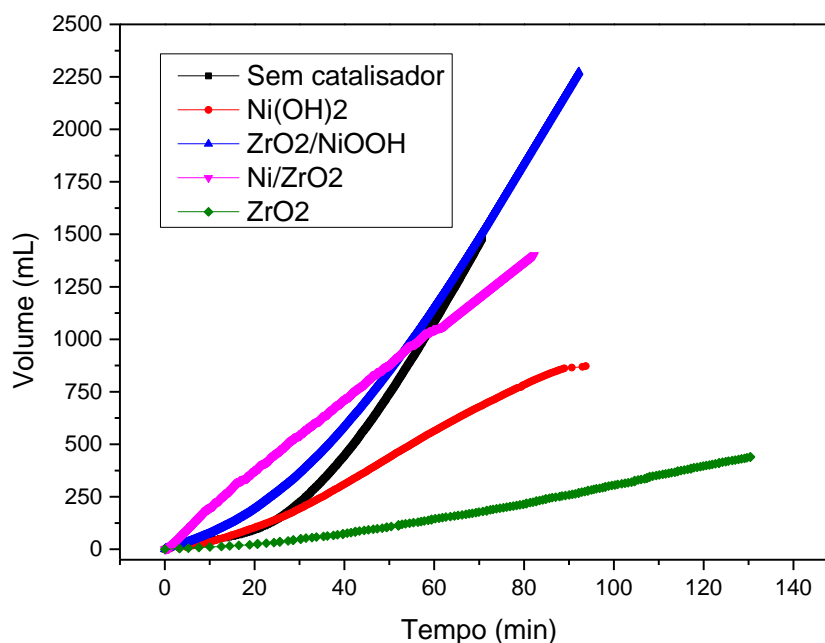
Na Tabela 6 estão descritos os respectivos catalisadores e o tempo e a taxa da reação no processo de hidrólise do NaBH_4 , medidos no MFlow.

Tabela 5: Volume reacional da hidrólise do NaBH₄ das amostras que mais produziram

Amostra	Início	Fim	Produção (mL)	Taxa da reação (mL/g catalisador/min)
Sem catalisador	23m	1h12m	1482,67	
6	3m16s	2h10m	440,88	33,86
7	2m11s	2h	464,64	38,72
8	1m15s	1h8m	1011,12	147,82
9	12s	1h12m	1565,24	217,39
10	50s	1h5m	1080,59	166,24
11	1m27	1h12m	707,23	98,22

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A Figura 36 apresenta as curvas relativas ao volume de H₂ gerado em função do tempo da reação de hidrólise do NaBH₄ na presença e sem catalisador. Portanto, a reação de hidrólise do NaBH₄ ocorre mais rápido na presença do catalisador, principalmente os catalisadores 9 e 10. O gráfico mostra que os catalisadores aumentam não só a velocidade da reação, mas a quantidade de gás formado. Em todas as situações a reação se inicia em menor tempo. Especificamente a amostra 9 possui uma taxa de reação bem maior que as outras o que pode estar relacionado a fase α -Ni(OH)₂, que possui camadas intercaladas de água e resulte em um desempenho catalítico aprimorado para a produção de hidrogênio. Vale salientar que essa amostra foi deixada produzindo livremente e após 12h ela havia produzido 11983 mL. A reação é bem estimulada pela amostra 10, que ocorre rapidamente, mas, ao final da reação, possui uma quantidade semelhante à amostra sem catalisador.

Figura 36: Volume de H₂ vs tempo das amostras 7, 9, 10 e 11

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Nos estudos de Ayala (2022), uma série de experimentos foi realizada, onde variou-se a concentração de NaBH₄ de 0,066 M a 0,198 M, mantendo constante a concentração de NaOH em 0,94 M e utilizando 0,1 g de Co-Ce/HDL como catalisador. A geração de H₂ foi mais rápida ao aumentar a concentração de NaBH₄ para 0,132 M. A eficiência diminuiu em concentrações mais altas devido à formação de NaBO₂, aumentando a viscosidade da solução e reduzindo a taxa de geração de H₂. Todavia o autor alcança a mais alta taxa de reação de 52,54 mL/min com o composto Co-Ce/HDL que mostrou alta atividade catalítica.

Oliveira (2021), investigou a produção de hidrogênio através da desidrogenação do NaBH₄, em condições de temperatura (26°C, 36°C e 46°C) e utilizando diferentes catalisadores, nomeadamente Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC. O Co-BDC destacou-se como o catalisador mais eficaz, com taxas de formação de hidrogênio a 26 °C, de 207,90 mLH₂min-1g⁻¹. A temperatura influenciou significativamente a produção de hidrogênio, onde houve um aumento na taxa de formação com o aumento da temperatura.

Xia et al. (2023), investigou o efeito da concentração de dopantes (Sn, Mn, Cr e Bi) na hidrólise de NaBH₄ para a produção de hidrogênio ao usar catalisadores Co-Sn-B, Co-Mn-B, Co-Cr-B e Co-Bi-B. A taxa de produção de hidrogênio foi analisada em função do tempo de reação para cada catalisador. Os resultados indicam que o efeito promotor do dopante Sn na

atividade catalítica é limitado para o CoB, mostrando um aumento leve na taxa de geração de hidrogênio. Da mesma forma, Mn apresentou um efeito promotor moderado, com um ligeiro aumento na taxa de produção de hidrogênio.

Wang et al. (2021), aplicou na hidrólise de NaBH₄ catalisadores Co-Fe-B preparados em espuma de Cu, e observou que a espuma de Cu não exibiu atividade catalítica significativa. A otimização do valor de pH foi realizada, mostrando que um pH 12 resultou na melhor atividade catalítica, evidenciada por um aumento notável na taxa de geração de hidrogênio. A estrutura com cavidades da superfície do catalisador, pode facilitar o contato entre a solução de hidrólise e o catalisador, promovendo a transferência e escape de H₂ do sistema.

Xia et al. (2023), afirma que em catalisadores que já possuem atividade, dois fatores podem ter efeito promotor na atividade catalítica, através do uso de dopantes, a área superficial específica e a transferência eletrônica entre os dopantes.

Em estudos mais recentes, Ababaii et al. (2024), analisaram a adição de Cr ao Ni-B na hidrólise de NaBH₄. Utilizando galvanoplastia sem eletrodos, o catalisador foi depositado em casca de arroz. Com 0,8% de Cr, a produção de hidrogênio dobrou de 394 para 801 ml min⁻¹ g⁻¹. O catalisador Ni-B-Cr_{0,8} apresentou melhor desempenho em ambientes alcalinos, com a taxa de 1428 ml.min⁻¹.g⁻¹ conforme a concentração de NaOH aumentou de 1,25%. Bao et al., estudaram o efeito do teor de Ni em Co_{100-x}Ni_x (x = 1, 5, 10 e 15) na hidrólise de NaBH₄. Aumentar o teor de Ni diminuiu a atividade catalítica e aumentou a energia de ativação da geração de hidrogênio.

Não foram encontrados materiais semelhantes a este estudo, para produção de hidrogênio através da hidrólise do NaBH₄. Abdulaziz e colaboradores (2024) produziram nanocompósitos de ZrO₂/MoO₃ com taxa de geração de hidrogênio de 18,451 mL/g.min. Nosso resultado chega a ser mais de dez vezes maior que o apresentado.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa demonstra que é possível sintetizar com sucesso óxidos de zircônio e níquel através do método hidrotermal. Mais ainda, as estruturas obtidas podem ser modificadas dependendo das condições reacionais, levando a propriedades desejadas devido às condições estruturais dos óxidos.

Na maioria das sínteses obtidas, a 200°C, o níquel é inserido na estrutura como dopante, quando o ZrO₂ permanece na fase monoclínica, o que é favorecido em pH 2. Em temperaturas mais baixas ou tempos mais curtos é possível favorecer a coexistência da fase tetragonal e a forma Ni(OH)₂. O níquel não foi suportado, já que não houve presença de picos referentes ao Ni metálico.

Amostras que apresentam a presença das fases tetragonal e monoclínica, bem como as de hidróxido de níquel, geram novos níveis de energia, o que causa a diminuição do *bandgap* dos materiais. zircônia, Os menores gaps são obtidos em amostras com a fase Ni(OH)₂, quando comparados às amostras puras. Ademais, a amostra com a mistura de fase tetragonal, monoclínica e Ni(OH)₂, apresentou melhor atividade fotocatalítica para o corante AG. Os óxidos 6 e 7 apresentaram muito boa performance fotocatalítica na degradação de corantes e razoável atividade catalítica para hidrólise do NaBH₄.

As amostras 6 e 7 (monoclínicas) apresentam melhor desempenho fotocatalítico com 90% e 63% de degradação em 60 minutos do AG, promovido pelo excesso de radicais hidroxilas do ambiente alcalino. No entanto, não há diferença óbvia entre as amostras, indicando que não é necessariamente a estrutura de bandas, o efeito promotor da atividade.

As amostras 9 e 10 apresentaram excelentes resultados na hidrólise do NaBH₄, com taxas de reação bem maior que as da literatura. A temperatura da reação pode acelerar significativamente a taxa de reação, principalmente na presença dos catalisadores, o que também é um excelente resultado. O catalisador obtido não possui relatos na literatura e abre uma excelente oportunidade para aprofundamento do estudo, sendo a amostra 9 uma forte candidata a aplicação nessa área.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar análise termogravimétrica dos materiais com hidróxidos de níquel, para identificação das fases.

Realizar medições eletroquímicas e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) nos hidróxidos de níquel para avaliação de espécies eletroativas, visando sua aplicação em dispositivos como baterias.

Estudar melhores proporções de α -Ni(OH)₂/ZrO₂, para produção de hidrogênio, através da reação de hidrólise do NaBH₄.

Realizar medidas de fluorescência de raios-x para identificação da presença do níquel em amostras monofásicas monoclinicas ou tetragonais.

REFERÊNCIAS

- ABABAIL, Mohammad Amin; GILANI, Neda; PASIKHANI, Javad Vahabzadeh. Hydrogen evolution from NaBH₄ solution using Cr-doped Ni–B metallic catalyst deposited on rice husk via electroless plating. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 51, p. 648-662, jan. 2024.
- ABDALLA, Amr et al. The effects of WO₃ addition to NiO/ZrO₂ oxygen carriers for chemical looping combustion of methane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106945, 2022.
- ABDULAZIZ, Fahad et al. Investigating the potential of ZrO₂/MoO₃ nanocomposites for efficient hydrogen generation through NaBH₄ methanolysis. **Ceramics International**, 2024.
- AHMED, Waheed; IQBAL, Javed. Effect of Ni doping on structural, optical and magnetic characteristics of ZrO₂ nanoparticles with efficient visible light driven photocatalytic activity. **Ceramics International**, [S.L.], v. 47, n. 17, p. 24895-24905, set. 2021.
- ALBUQUERQUE, J. S. **Produção de energia elétrica a partir de um sistema integrado que utiliza hidrogênio como combustível**. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2019.
- ALFECHE, Dale Mhar; CERVERA, Rinlee Butch. Highly conducting Sc and Y co-doped ZrO₂ thin film solid electrolyte on a porous Ni/YSZ electrode prepared via simple drop-coating method. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 10561-10567, 2020.
- ALTDNSOY, Merve; CEYHAN, Ayhan Abdullah. Synthesis of cobalt-doped catalyst for NaBH₄ hydrolysis using eggshell biowaste. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 48, n. 72, p. 28018-28033, ago. 2023.
- ANGELES-CHAVEZ, C. et al. Structural Analysis of HR-TEM Images of Ni-doped Zirconia Nanoparticles. **Microscopy and Microanalysis**, v. 25, n. S2, p. 2112-2113, 2019.
- ARAFATI, Ali; BORHANI, Ehsan; NOURBAKHS, Seyed Mohammad Sadegh; ABDOOS, Hassan. Synthesis and characterization of tetragonal / monoclinic mixed phases nanozirconia powders. **Ceramics International**, [S.L.], v. 45, n. 10, p. 12975-12982, jul. 2019.
- ASTHANA, Vandana; SHUKLA, Ashok Chandra. **Water security in India: hope, despair, and the challenges of human development**. Bloomsbury Publishing USA, 2014.
- AWAD, Abdelrahman M.; JALAB, Rem; BENAMOR, Abdelbaki; NASSER, Mustafa S.; BABBAD, Muneer M.; EL-NAAS, Muftah; MOHAMMAD, Abdul Wahab. Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: an overview. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 301, p. 112335, mar. 2020.
- AYALA, Randall Fernando Yopez. **Desenvolvimento de catalisador de Co-Ce/HDL para produção de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio**. 2022. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

AZEEM, Subhan; ASLAM, Rabya; SALEEM, Mahmood. Dry Reforming of Methane with Mesoporous Ni/ZrO₂ Catalyst. **International Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 2022, p. 1-13, 16 dez. 2022.

BAI, Jing; ZHOU, Baoxue. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 19, p. 10131-10176, 12 jun. 2014.

BAKAR, Amalina Amirah Abu; JAMIL, Nurul Athirah; ALI, Khairul Ammar Muhammad; BADREALAM, Sabariah. Removal of methylene blue (MB) from polluted water by using eco-friendly dragon fruit peels and pineapple crown leaves. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S.L.], v. 1369, n. 1, p. 012017, 1 jun. 2024.

BALAJI, R.; SASIKUMAR, M. Development of strain and damage monitoring system for polymer composites with embedded nickel alloys. **Measurement**, v. 111, p. 307 – 315, 2017

BALGIS, Ratna; ISKANDAR, Ferry; OGI, Takashi; PURWANTO, Agus; OKUYAMA, Kikuo. Synthesis of uniformly porous NiO/ZrO₂ particles. **Materials Research Bulletin**, [S.L.], v. 46, n. 5, p. 708-715, maio 2011.

BAO, Anyang; ZHUANG, Xiao; LI, Zhao; YANG, Cuizhen; LIU, Guoqiang; LIU, Dongming. Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by nanoporous Co_{100-x}Ni_x (x = 1, 5, 10 and 15) solid solutions. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-10, 4 maio 2024.

BAO, Anyang; ZHUANG, Xiao; LI, Zhao; YANG, Cuizhen; LIU, Guoqiang; LIU, Dongming. Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by nanoporous Co_{100-x}Ni_x (x = 1, 5, 10 and 15) solid solutions. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, [S.L.], v. 137, n. 4, p. 1861-1870, 4 maio 2024.

BASAHHEL, Sulaiman N. et al. Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. **Nanoscale research letters**, v. 10, p. 1-13, 2015.

BASAHHEL, Sulaiman N. et al. Porous Fe₂O₃-ZrO₂ and NiO-ZrO₂ nanocomposites for catalytic N₂O decomposition. **Catalysis Today**, v. 348, p. 166-176, 2020.

BEKIROGULLARI, Mesut. Hydrogen production from sodium borohydride by ZnCl₂ treated defatted spent coffee ground catalyst. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 16, p. 9733-9743, mar. 2020.

BHARTI, Vikash et al. Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. **Environmental research**, v. 171, p. 356-364, 2019.

BHASKARUNI, Sandeep VHS et al. Four-component fusion protocol with NiO/ZrO₂ as a robust recyclable catalyst for novel 1, 4-Dihydropyridines. **ACS omega**, v. 4, n. 25, p. 21187-21196, 2019.

BELLAJ, Mouhsine; NABOULSI, Aicha; AZIZ, Khalid; REGTI, Abdelmajid; HIMRI, Mamoune El; HADDAD, Mohammadine El; ACHABY, Mounir El; ABOURRICHE, Abdelkrim; GEBRATI, Lhoucine; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Bio-based composite

from chitosan waste and clay for effective removal of Congo red dye from contaminated water: experimental studies and theoretical insights. **Environmental Research**, [S.L.], v. 255, p. 119089, ago. 2024.

BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. J. E. A. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 8, p. 1079-1087, 1966.

BORAN, Filiz; OKUTAN, Merve. Synthesis optimization of ZrO₂ nanostructures for photocatalytic applications. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 448-464, 2023.

BOZKURT, Gamze; ÖZER, Abdulkadir; YURTCAN, Ayşe Bayrakçeken. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: ru, pt, pd nanoparticles supported on co₃o₄. **Energy**, [S.L.], v. 180, n. 1, p. 702-713, ago. 2019.

CASAS-CABANAS, Montse; RADIN, Maxwell D.; KIM, Jongsik; GREY, Clare P.; VEN, Anton van Der; PALACÍN, M. Rosa. The nickel battery positive electrode revisited: stability and structure of the β -niooh phase. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 6, n. 39, p. 19256-19265, 2018.

CHAISUK, Choowong et al. Effects of Co dopants and flame conditions on the formation of Co/ZrO₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis and their catalytic properties in CO hydrogenation. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 10, p. 917-922, 2011.

CHAGUETMI, Samiha; MAMMERI, Fayna; NOWAK, Sophie; DECORSE, Philippe; LECOQ, Hélène; GACEUR, Meriem; NACEUR, Jamila Ben; ACHOUR, Slimane; CHTOUROU, Radhouane; AMMAR, Souad. Photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers sensitized with ZnS quantum dots. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 3, n. 8, p. 2572, 2013.

CHAUBEY, Rashmi; SAHU, Satanand; JAMES, Olusola O.; MAITY, Sudip. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 23, p. 443-46 2, jul. 2013.

CHEN, Dagui; HUANG, Feng; REN, Guoqiang; LI, Dongsong; ZHENG, Meng; WANG, Yongjing; LIN, Zhang. **ZnS nano-architectures: photocatalysis, deactivation and regeneration**. **Nanoscale**, [S.L.], v. 2, n. 10, p. 2062, 2010.

CHEN, Qiang et al. Ni foam supported NiO nanosheets as high-performance free-standing electrodes for hybrid supercapacitors and Ni–Zn batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 40, p. 19488-19494, 2018.

CHINNAPPAN, Amutha; PUGUAN, John Marc C.; CHUNG, Wook-Jin; KIM, Hern. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride using chemically modified multiwalled carbon nanotubes with pyridinium based ionic liquid and decorated with highly dispersed Mn nanoparticles. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 293, p. 429-436, out. 2015.

CHUENJAI, Matinee et al. Synthesis of NiO/MgO/ZrO₂ catalyst for syngas production from partial oxidation and dry reforming of biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 98, p. 41386-41396, 2022.

Confederação Nacional da Indústria. Hidrogênio sustentável: perspectivas e potencial para a indústria brasileira / Confederação Nacional da Indústria. – Brasília : CNI, 2022.

CONTRERAS, Margarita et al. Bio-removal of methylene blue from aqueous solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A. **Water**, v. 11, n. 2, p. 282, 2019.

COPACIU, Florina et al. Poluição difusa da água por antraquinona e corantes azo no ambiente altera significativamente os voláteis da folhagem, carotenoides e fisiologia no trigo (*Triticum aestivum*). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, p. 1-11, 2013.

CRONMILLER, L. Estelle; CRAWFORD, James M.; ZHANG, Jing; VARDON, Derek R.; STRATHMANN, Timothy J.. Hydrothermal catalytic conversion of oleic acid to heptadecane over Ni/ZrO₂. **Journal Of Hazardous Materials Advances**, [S.L.], v. 10, p. 100273, maio 2023.

DAI, Ping; ZHAO, XI; XU, Dongyan; WANG, Chuansheng; TAO, Xumei; LIU, Xien; GAO, Jun. Preparation, characterization, and properties of Pt/Al₂O₃/cordierite monolith catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in a flow reactor. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 53, p. 28463-28470, nov. 2019.

DANISH, Mohtaram; QAMAR, M.; SULIMAN, Mh; MUNEER, M.. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of Fe@ZnSQDs/TiO₂ nanocomposites for degradation of different chromophoric organic pollutants in aqueous suspension. **Advanced Composites And Hybrid Materials**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 570-582, 3 nov. 2020.

DARYAKENARI, Ahmad Ahmadi et al. Formation of NiO nanoparticle-attached nanographitic flake layers deposited by pulsed electrophoretic deposition for ethanol electro-oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 571-576, 2017.

DEMIRCI, Umit B.. Exploring the technological maturity of hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], p. 1-17, abr. 2023.

DEPERO, Laura E.; LEVRANGI, Pierluca. Rigid-disordered models for inorganic structures: the case of zirconia nanopowders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 110, n. 1, p. 190-192, 1994.

DHATSHANAMURTHI, P.; SUBASH, B.; SENTHILRAJA, A.; KUZHALOSAI, V.; KRISHNAKUMAR, B.; SHANTHI, M.. Synthesis and Characterization of ZnS–TiO₂ Photocatalyst and Its Excellent Sun Light Driven Catalytic Activity. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, [S.L.], v. 14, n. 7, p. 4930-4939, 1 jul. 2014.

DIAZ-MORALES, Oscar; FERRUS-SUSPEDRA, David; KOPER, Marc T. M.. The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation. **Chemical Science**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 2639-2645, 2016.

DONGARE, M. K. et al. Oxidation activity and ¹⁸O-isotope exchange behavior of Cu-stabilized cubic zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 2, p. 209-216, 2001.

DOUGHMI, Omar; SALIHI, Mustapha; HSINI, Abdelghani; HSISSOU, Rachid; MOUSSOUT, Hamou; ALBOURINE, Abdallah; SHAIM, Abdelillah. Development and investigation of a new polyaniline@oak acorn biocomposite as a potential adsorbent for efficiently removing orange G dye from aqueous solution. **Materials Science And Engineering: B**, [S.L.], v. 307, p. 117493, set. 2024.

DURANO, Milki Mae; TAMBOLI, Ashif H.; KIM, Hern. Cobalt oxide synthesized using urea precipitation method as catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 520, n. 1, p. 355-360, maio 2017.

EL-SALAMONY, Radwa A. et al. Enhanced direct methanation of CO₂ using Ni-based catalysts supported on ZrO₂, CeO₂-ZrO₂, and La₂O₃-ZrO₂: The effect of support material on the reducible NiO-interacted species and catalytic activity. **Molecular Catalysis**, v. 547, p. 113378, 2023.

ELGARNI, Moheddin Mohamed; TIJANI, Mansour Mohammedramadan; MAHINPEY, Nader. Characterization, kinetics and stability studies of NiO and CuO supported by Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ and their combinations in chemical looping combustion. **Catalysis Today**, v. 397, p. 206-219, 2022.

ELSADDIK, Majd; NZIHOU, Ange; DELMAS, Guo-Hua; DELMAS, Michel. Renewable and high-purity hydrogen from lignocellulosic biomass in a biorefinery approach. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 1-13, 2 jan. 2024.

FAKEEHA, Anis; KURDI, Abdulrahman; AL-BAQMAA, Yousef; IBRAHIM, Ahmed; ABASAEED, Ahmed; AL-FATESH, Ahmed. Performance Study of Methane Dry Reforming on Ni/ZrO₂ Catalyst. **Energies**, [S.L.], v. 15, n. 10, p. 3841, 23 maio 2022.

FANG, Xiaosheng; ZHAI, Tianyou; GAUTAM, Ujjal K.; LI, Liang; WU, Limin; BANDO, Yoshio; GOLBERG, Dmitri. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. **Progress In Materials Science**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 175-287, fev. 2011.

FANGAJ, Enis; ALI, Abdirahman Abib; GÜNGÖR, Furkan; BEKTAŞ, Selinay; CEYHAN, Ayhan Abdullah. The use of metallurgical waste sludge as a catalyst in hydrogen production from sodium borohydride. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 24, p. 13322-13329, maio 2020.

FARIA, Henrique Antonio Mendonça; QUEIROZ, Alvaro Antonio Alencar de. A novel drug delivery of 5-fluorouracil device based on TiO₂/ZnS nanotubes. **Materials Science And Engineering: C**, [S.L.], v. 56, p. 260-268, nov. 2015.

FAN, Y.; YANG, Z.; CAO, X.; LIU, P.; CHEN, S.; CAO, Z. Hierarchical macroporous Ni(OH)₂ for nonenzymatic electrochemical sensing of glucose. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, p. B201 – B206, 2014.

FENG, Zhao; WU, Chaoling; ZHONG, Shuang; CHEN, Yungui; CHEN, Hui; WANG, Yao. Promoted hydrolysis performances and mechanism of Si-NaBH₄-AlCl₃ in deionized water. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 28, n. 12, p. 3136-3144, dez. 2020.

FERREIRA, Aline Rose. **PERSPECTIVAS DE FUTURO NO USO DO HIDROGÊNIO COMO RECURSO RENOVÁVEL NA MATRIZ ENERGÉTICA**. 2020. 61 f. Monografia (Especialização) - Curso de Especialização em Fontes Renováveis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

FILIPPOV, Sergey P.; YAROSLAVTSEV, Andrey B.. Hydrogen energy: development prospects and materials. **Russian Chemical Reviews**, [S.L.], v. 90, n. 6, p. 627-643, 1 jun. 2021.

GAWALI, Swati R. et al. Ce doped NiO nanoparticles as selective NO₂ gas sensor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 114, p. 28-35, 2018.

GAO, M.; SHENG, W.; ZHUANG, Z.; FANG, Q.; GU, S.; JIANG, J.; YAN, Y. Efficient water oxidation using nanostructured α -nickel-hydroxide as an electrocatalyst. **Journal of American Chemical Society**, v. 136, p. 7077 – 7084, 2014.

GAO, N.; HAN, Y.; QUAN, C.; WU, C. Promoting hydrogen – rich syngas production from catalytic reforming of biomass pyrolysis oil on nanosized nickel – ceramic catalysts. **Applied Thermal Engineering**, v. 125, p. 297 – 305, 2017.

GHODKE, N.P.; RAYAPROL, S.; BHORASKAR, S.V.; MATHE, V.L.. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma synthesized nickel nanoparticles. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 33, p. 16591-16605, jun. 2020.

GUAN, Shuyan; AN, Lulu; CHEN, Yumei; LI, Mingbin; SHI, Jianchao; LIU, Xianyun; FAN, Yanping; LI, Baojun; LIU, Baozhong. Stabilized cobalt-based nanofilm catalyst prepared using an ionic liquid/water interfacial process for hydrogen generation from sodium borohydride. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 608, p. 3111-3120, fev. 2022.

GUI, Xinxin; ZHOU, Yuting; LIANG, Qian; ZHOU, Man; LI, Xiazhang; XU, Song; LI, Zhongyu. Construction of porous ZnS/TiO₂ S-scheme heterostructure derived from MOF-on-MOF with boosting photocatalytic H₂-generation activity. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 48, n. 97, p. 38237-38250, dez. 2023.

GUND, Girish S.; DUBAL, Deepak P.; SHINDE, Sujata S.; LOKHANDE, Chandrakant D.. One step hydrothermal synthesis of micro-belts like β -Ni(OH)₂ thin films for supercapacitors. **Ceramics International**, [S.L.], v. 39, n. 6, p. 7255-7261, ago. 2013.

GURLIT, W.; Guillaumon, J; Aude, M; CEOTTO, H. Hidrogênio verde: uma oportunidade de geração de riqueza com sustentabilidade, para o Brasil e o mundo. **McKinsey & Company**, 25 nov. 2021.

HALL, David S.; LOCKWOOD, David J.; BOCK, Christina; MACDOUGALL, Barry R.. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proceedings Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S.L.], v. 471, n. 2174, p. 20140792, fev. 2015.

HAN, Yong; ZHU, Junfa. Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts. **Topics In Catalysis**, [S.L.], v. 56, n. 15-17, p. 1525-1541, 30 jul. 2013.

HASSAN, Mohammad M.; CARR, Christopher M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201-219, 2018.

HAUEL, Anna P. The Cadmium-Nickel Storage Battery. **Transactions of The Electrochemical Society**, v. 76, n. 1, p. 435, 1939.

HUO, Fupeng et al. Fabrication of NiO/ZrO₂ nanocomposites using ball milling-pyrolysis method. **Vacuum**, v. 191, p. 110370, 2021.

HE, X.; WANG, F.; LIU, H.; LI, J.; NIU, L. Synthesis and coloration of highly dispersed NiTiO₃@TiO₂ yellow pigments with core-shell structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 2965 – 2972, 2017.

HELENE, Gustavo Boniatti. **Fotodegradação De Corante Orgânico Em Meio Aquoso Por Fotocatálise Plasmônica Com Uso De Nanopartículas De Ag E Tio₂**. 2022. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química – Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade, Instituto de Ciência Ambientais, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2022.

HSINI, Abdelghani; NACIRI, Yassine; BOUZIANI, Asmae; AARAB, Nouh; ESSEKRI, Abdelilah; IMGHARN, Abdelaziz; LAABD, Mohamed; NAVÍO, J. A.; PUGA, F.; LAKHMIRI, Rajae. Polyaniline coated tungsten trioxide as an effective adsorbent for the removal of orange G dye from aqueous media. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 11, n. 50, p. 31272-31283, 2021.

IBRAHIM, Ahmed Aidid; FAKEEHA, Anis Hamza; LANRE, Mahmud Sofiu; AL-AWADI, Abdulrhman S.; ALRESHAIDAN, Salwa Bader; ALBAQMAA, Yousef Abdulrahman; ADIL, Syed Farooq; AL-ZAHRANI, Ateyah A.; ABASAEED, Ahmed Elhag; AL-FATESH, Ahmed S.. The Effect of Calcination Temperature on Various Sources of ZrO₂ Supported Ni Catalyst for Dry Reforming of Methane. **Catalysts**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 361, 23 mar. 2022.

IBRAHIM, Ahmed; FAKEEHA, Anis; ABASAEED, Ahmed; AL-FATESH, Ahmed. Dry Reforming of Methane Using Ni Catalyst Supported on ZrO₂: the effect of different sources of zirconia. **Catalysts**, [S.L.], v. 11, n. 7, p. 827, 8 jul. 2021.

IEA (2021), Global Hydrogen Review 2021 , OCDE Publishing, Paris.

ISACFRANKLIN, M.; DAWOUD, Turki; AMEEN, Fuad; RAVI, G.; YUVAKKUMAR, R.; KUMAR, P.; HONG, S.I.; VELAUTHAPILLAI, Dhayalan; SARAVANAKUMAR, B.. Synthesis of highly active biocompatible ZrO₂ nanorods using a bioextract. **Ceramics International**, [S.L.], v. 46, n. 16, p. 25915-25920, nov. 2020.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER et al. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **IARC Sci Publ**, v. 100, p. 385, 2012.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER et al. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans**, 1997.

ISMAIL, Muhammad; AKHTAR, Kalsoom; KHAN, M.I.; KAMAL, Tahseen; KHAN, Murad A.; ASIRI, Abdullah M.; SEO, Jongchul; KHAN, Sher B.. Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation. **Current Pharmaceutical Design**, [S.L.], v. 25, n. 34, p. 3645-3663, 19 nov. 2019.

JANSI RANI, Balasubramanian et al. Electrochemical performance of β -NiS@ Ni (OH)₂ nanocomposite for water splitting applications. **ACS omega**, v. 4, n. 6, p. 10302-10310, 2019.

JIAO, Yang et al. Metal-organic framework derived Ni/NiO micro-particles with subtle lattice distortions for high-performance electrocatalyst and supercapacitor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 732-739, 2019

JIN, Qijie et al. Methanol steam reforming for hydrogen production over Ni/ZrO₂ catalyst: Comparison of thermal and non-thermal plasma catalysis. **Catalysis Today**, v. 425, p. 114360, 2024.

JIN, Qijie; CHEN, Shaowei; MENG, Xuelu; ZHOU, Ranran; XU, Mutao; YANG, Mengfei; XU, Haitao; FAN, Xiaolei; CHEN, Huanhao. Methanol steam reforming for hydrogen production over Ni/ZrO₂ catalyst: comparison of thermal and non-thermal plasma catalysis. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 425, p. 114360, jan. 2024.

JOY, K. Microstructure and optical properties of Ag-doped ZrO₂ thin films prepared by sol gel method. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 66, p. 293-300, 2013.

KANAKARAJU, Devagi; CHANDRASEKARAN, Aneshaa. Recent advances in TiO₂/ZnS-based binary and ternary photocatalysts for the degradation of organic pollutants. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 868, p. 161525, abr. 2023.

KAUR, Arshdeep; GANGACHARYULU, D.; BAJPAI, Pramod K.. Catalytic hydrogen generation from NaBH₄/H₂O system: effects of catalyst and promoters. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 35, n. 1, p. 131-140, jan. 2018.

KEÇEBAŞ, Ali; KAYFECİ, Muhammet. Hydrogen properties. **Solar Hydrogen Production**, [S.L.], p. 3-29, 2019.

KENZHIM, M. R.; BAUMAN, Y. I.; VOLODIN, A. M.; MISHAKOV, I. V.; VEDYAGIN, A. A. Synthesis of carbon nanofibers by catalytic CVD of chlorobenzene over bulk nickel alloy. **Applied Surface Science**, v. 427, Part B, p. 505 – 510, 2018.

KHAN, Shahzad Ahmad; FU, Zhengyi; REHMAN, Sahibzada Shakir; ASIF, Muhammad; WANG, Weimin; WANG, Hao. Study of template-free synthesis hierarchical m-ZrO₂ nanorods by hydrothermal method. **Powder Technology**, [S.L.], v. 256, p. 71-74, abr. 2014.

KHATTAB, El-Sayed R. et al. Band structure engineering and optical properties of pristine and doped monoclinic zirconia (m-ZrO₂): density functional theory theoretical prospective. **ACS omega**, v. 6, n. 44, p. 30061-30068, 2021.

KILINÇ, Dilek; ŞAHİN, Ömer; SAKA, Cafer. Salicylaldimine-Ni complex supported on Al₂O₃: highly efficient catalyst for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 251-261, jan. 2018.

KILINÇ, Dilek; ŞAHİN, Ömer. Synthesis of polymer supported Ni (II)-Schiff Base complex and its usage as a catalyst in sodium borohydride hydrolysis. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 43, n. 23, p. 10717-10727, jun. 2018.

KIM, Changwoo; LEE, Seung Soo; LI, Wenlu; FORTNER, John D.. Towards optimizing cobalt based metal oxide nanocrystals for hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 589, n. 1, p. 117303, jan. 2020.

KONG, Junhan; LIU, Zhe; XIONG, Yehan; LIU, Zhanhong; WANG, Yongqian. Synthesis and photo-catalytic property of TiO₂ nanotube arrays/ZnS. **Applied Physics A**, [S.L.], v. 123, n. 4, p. 249-257, 16 mar. 2017.

KRIVOSHAPKINA, F. E. Synthesis and characterization of carbono/ceramic composite materials for environmental applications. **Composites Communications**, v. 6, p.17-19, 2017.

KRONKA, Matheus S.; CORDEIRO-JUNIOR, Paulo J.M.; MIRA, Letícia; SANTOS, Alexandro J. dos; FORTUNATO, Guilherme V.; LANZA, Marcos R.V.. Sustainable microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon-supported ZrO₂ nanoparticles for H₂O₂ electrogeneration. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 267, p. 124575, jul. 2021.

KUMAR, S. Shiva; HIMABINDU, V.. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science For Energy Technologies**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 442-454, dez. 2019.

KUMAR, D. et al. Tailoring structural and optical properties of ZrO₂ with nickel doping. **SN Applied Sciences**, 2 (4), 644. 2020.

KYTSYA, Andriy; BEREZOVETS, Vasyl; VERBOVYTSKYY, Yuriy; BAZYLYAK, Liliya; ZAVALIY, Ihor; YARTYS, Volodymyr. Zeolite Supported Ni and Co Catalysts for Hydrogen Generation via Hydrolysis of NaBH₄. In: 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE “NANOMATERIALS: APPLICATIONS & PROPERTIES” (NAP-2021), 11., 2021, Odesa. **Conference**. Odesa: 2021.

LAI, Hongwei; WU, Qiang; ZHAO, Jin; SHANG, Longmei; LI, He; CHE, Renchao; LYU, Zhiyang; XIONG, Jingfang; YANG, Lijun; WANG, Xizhang. Mesostructured NiO/Ni composites for high-performance electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, [S.L.], v. 9, n. 6, p. 2053-2060, 2016.

LAMAS, D. G.; WALSOE DE RECA, N. E. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 5563-5567, 2000.

LEE, Chee Mei; PALANIANDY, Pugeseshwary; DAHLAN, Irvan. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, p. 1-19, 2017.

LEE, Yu-Jin; LEE, Yong-Seok; A SHIN, Hyun; JO, Young Suk; JEONG, Hyangsoo; SOHN, Hyuntae; YOON, Chang Won; KIM, Yongmin; KIM, Kwang-Bum; NAM, Suk Woo. Surface area enhancement of nickel foam by low-temperature chemical alloying/dealloying and its application for sodium borohydride hydrolysis. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 843, p. 155759, nov. 2020.

LI, Jiangwei et al. Highly-dispersed Ni-NiO nanoparticles anchored on an SiO₂ support for an enhanced CO methanation performance. **Catalysts**, v. 9, n. 6, p. 506, 2019.

LI, Jianlin; WU, Qingliu; WU, Ji. Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. **Handbook Of Nanoparticles**, [S.L.], p. 295-328, 2016.

LI, Kai; MA, Min; XIE, Lisi; YAO, Yadong; KONG, Rongmei; DU, Gu; ASIRI, Abdullah M.; SUN, Xuping. Monolithically integrated NiCoP nanosheet array on Ti mesh: an efficient and reusable catalyst in NaBH₄ alkaline media toward on-demand hydrogen generation. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 42, n. 30, p. 19028-19034, jul. 2017.

LI, Li-Fen; LI, Ye-Fei; LIU, Zhi-Pan. Oxygen Evolution Activity on NiOOH Catalysts: four-coordinated Ni cation as the active site and the hydroperoxide mechanism. **Acs Catalysis**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 2581-2590, 24 jan. 2020.

LI, Liuan et al. Self-powered GaN ultraviolet photodetectors with p-NiO electrode grown by thermal oxidation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 76, p. 61-64, 2018.

LI, Qiming; KIM, Hern. Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 100, p. 43-48, ago. 2012.

LI, Ruimin; ZHANG, Rong; QIAO, Yalei; ZHANG, Ding; CUI, Zixiang; WANG, Wenyang. Heterostructure Ni(OH)₂/ZrO₂ catalyst can achieve efficient oxygen reduction reaction. **Chemical Engineering Science**, [S.L.], v. 250, p. 117398, mar. 2022.

LI, Tengfei et al. Hollow spherical Ni/ZrO₂ as a superior catalyst for syngas production from photothermal synergistic dry reforming of methane. **Catalysis Science & Technology**, v. 14, n. 2, p. 405-418, 2024.

LI, Xianglin; SHAO, Yuewen; ZHANG, Shu; WANG, Yi; XIANG, Jun; HU, Song; XU, Leilei; HU, Xun. Pore diameters of Ni/ZrO₂ catalysts affect properties of the coke in steam reforming of acetic acid. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 46, n. 46, p. 23642-23657, jul. 2021.

LI, Xiuyan; SHI, Zhu; LIU, Jiani; WANG, Jian. Shell thickness dependent photocatalytic activity of TiO₂/ZnS core-shell nanorod arrays. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 6, n. 12, p. 1250b3, 6 jan. 2020.

LI, Zhong; YAO, Zhengjun; HAIDRY, Azhar Ali; PLECENIK, Tomas; XIE, Lijuan; SUN, Linchao; FATIMA, Qawareer. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: a review. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 43, n. 45, p. 21114-21132, nov. 2018.

LIANG, Yuan-Chang; XU, Nian-Cih. Synthesis of TiO₂-ZnS nanocomposites via sacrificial template sulfidation and their ethanol gas-sensing performance. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 8, n. 40, p. 22437-22446, 2018.

LIMA, Paulo Henrique de Souza. **Fotocatálise Aplicada Na Degradação De Tintas/Corantes Utilizadas Em Impressão Gráfica**. 2023. 43 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

LIN, Fanzhen; ZHANG, Anguo; ZHANG, Jiapeng; YANG, Lijing; ZHANG, Fengming; LI, Ran; DONG, Hua. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis promoted by MOF-derived carbon supported cobalt catalysts. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 626, p. 127033, out. 2021.

LIU, Chengbin; MENG, Deshui; LI, Yue; WANG, Longlu; LIU, Yutang; LUO, Shenglian. Hierarchical architectures of ZnS-In₂S₃ solid solution onto TiO₂ nanofibers with high visible-light photocatalytic activity. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 624, p. 44-52, mar. 2015.

LIU, Xu-Jing; LI, Ming-Fei; SINGH, Sandip K.. Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 12, p. 1434-1445, maio 2021.

LÓPEZ-RODRÍGUEZ, Daniel; JORDAN-NUÑEZ, Jorge; MICÓ-VICENT, Bàrbara; LLOPIS, Raúl Llinares; MONCHO-SANTONJA, María. Synthesis and characterisation of hybrids composed of calcined hydrotalcite and residual textile dyes. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [S.L.], v. 63, n. 3, p. 172-186, maio 2024.

LU, Xinsheng; ZHANG, Hailing; NAJAFI, Meysam. Possibility of NiO, ZrO₂, ZnO and GrO₂ Attached to Silicon and Carbon Nanostructures as Anode of Battery: Computational Examination. **Silicon**, v. 12, n. 9, p. 2107-2110, 2020.

LYSKOV, N.V.; SHCHEGOLIKHIN, A.N.; STOLBOV, D.N.; KOLBANEV, I.V.; GOMES, E.; ABRANTES, J.C.C.; SHLYAKHTINA, A.V.. Study of oxygen-ion conductivity and luminescence in the ZrO₂ - Nd₂O₃ system: impact of local heterogeneity. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 403, p. 139632, jan. 2022.

MA, Lixuan et al. Enhanced low-temperature CO₂ methanation performance of Ni/ZrO₂ catalysts via a phase engineering strategy. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, p. 137031, 2022.

MA, Miaolian; OUYANG, Liuzhang; LIU, Jiangwen; WANG, Hui; SHAO, Huaiyu; ZHU, Min. Air-stable hydrogen generation materials and enhanced hydrolysis performance of MgH₂-LiNH₂ composites. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 359, p. 427-434, ago. 2017.

MAARISETTY, Dileep; MAHANTA, Sasmita; SAHOO, Akshaya Kumar; MOHAPATRA, Priyabrat; BARAL, Saroj Sundar. Steering the Charge Kinetics in Dual-Functional Photocatalysis by Surface Dipole Moments and Band Edge Modulation: a defect study in tio2-zns-rgo composites. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 12, n. 10, p. 11679-11692, 18 fev. 2020.

MAGHTADA, A.; SHAHROUZIANFAR, A.; ASHIRI, R. Facile synthesis of NiTiO₃ yellow nano-pigments with enhanced solar radiation reflection efficiency by na innovative one-step method at low temperature. **Dyes and Pigments**, v. 139, p. 388 – 396, 2017.

MCDONNELL, A. M. et al. Suspected serotonin syndrome in a patient being treated with methylene blue for ifosfamide encephalopathy. **Journal of Oncology Pharmacy Practice**, v. 18, n. 4, p. 436-439, 2012.

MENG, Ge et al. Hierarchical mesoporous NiO nanoarrays with ultrahigh capacitance for aqueous hybrid supercapacitor. **Nano energy**, v. 30, p. 831-839, 2016.

MENG, Ze-Da; ULLAH, Kefayat; ZHU, Lei; YE, Shu; OH, Won-Chun. Synthesis and Characterization of ZnS and ZnS/TiO₂Nanocomposites and Their Enhanced Photo-decolorization of MB and 1,5-Diphenyl Carbazide. **Journal Of The Korean Ceramic Society**, [S.L.], v. 51, n. 4, p. 307-311, 31 jul. 2014.

MIAO, Y.; OUYANG, L.; ZHOU, S.; XU, L.; YANG, Z.; XIAO, M.; OUYANG, R. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p. 428– 439, 2014

MING, Wuyi; JIANG, Zhiwen; LUO, Guofu; XU, Yingjie; HE, Wenbin; XIE, Zhuobin; SHEN, Dili; LI, Liwei. Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 12, n. 9, p. 1491, 27 abr. 2022.

MITTAL, Anuj; SHARMA, Shankar; KUMARI, Vijaya; YADAV, Suprabha; CHAUHAN, Nar Singh; KUMAR, Naveen. Highly efficient, visible active TiO₂/CdS/ZnS photocatalyst, study of activity in an ultra low energy consumption LED based photo reactor. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.L.], v. 30, n. 19, p. 17933-17946, 9 set. 2019.

MOMIRLAN, M; VEZIROGLU, T. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 30, n. 7, p. 795-802, jul. 2005.

MOTLAGH, M.M. Kashani; YOUZBASHI, A.A.; HASHEMZADEH, F.; SABAGHZADEH, L.. Structural properties of nickel hydroxide/oxyhydroxide and oxide nanoparticles obtained by microwave-assisted oxidation technique. **Powder Technology**, [S.L.], v. 237, p. 562-568, mar. 2013.

MUMIN, Md Abdul; MOULA, Golam; CHARPENTIER, Paul A.. Supercritical CO₂ synthesized TiO₂ nanowires covalently linked with core-shell CdS-ZnS quantum dots: enhanced photocatalysis and stability. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 83, p. 67767-67779, 2015.

NABGAN, Walid; ABDULLAH, Tuan Amran Tuan; MAT, Ramli; NABGAN, Bahador; GAMBO, Yahya; TRIWAHYONO, Sugeng. Influence of Ni to Co ratio supported on ZrO₂ catalysts in phenol steam reforming for hydrogen production. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 41, n. 48, p. 22922-22931, dez. 2016.

NARDI, Katie L. et al. Creating highly active atomic layer deposited NiO electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 17, p. 1500412, 2015.

NASCIMENTO, Keyte Nayara da Silva. **Processos Fotocatalíticos Em Corantes Orgânicos**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco - Univasf, Juazeiro, 2015.

NASCIMENTO, R. F. do; ABDALA NETO, E. F.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G. de; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. de F. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. [S. l.]: Imprensa Universitária da UFC, 2017.

NATSIR, Muhammad et al. Application of TiO₂-S modified clay composite for adsorption-degradation of methylene blue. **Tech Rep Kansai Univ**, v. 6, p. 4539-4550, 2020.

NIC, Kresimir; WOLFBEISSER, Astrid; LI, Hao; RAMESHAN, Christoph; FÖTTINGER, Karin; BERNARDI, Johannes; RUPPRECHTER, Günther. Surface Spectroscopy on UHV-Grown and Technological Ni-ZrO₂ Reforming Catalysts: from uhv to operando conditions. **Topics In Catalysis**, [S.L.], v. 59, n. 17-18, p. 1614-1627, 12 ago. 2016.

OBREGÓN, Sergio; AMOR, Gabriela; VÁZQUEZ, Alejandro. Electrophoretic deposition of photocatalytic materials. **Advances In Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 269, p. 236-255, jul. 2019.

OLIVEIRA, Maria Alaide de. **Nanocatalisadores de Fe-BDC, Co-BDC e FeCo-BDC: da síntese e caracterização à aplicação na produção de hidrogênio via desidrogenação do borohidreto de sódio**. 2021. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

OLIVEIRA, Rosana Cavalcante de. TD 2787 - Panorama do hidrogênio no Brasil. Texto Para Discussão, [S.L.], p. 1-59, 4 ago. 2022. **Instituto de Pesquisa Economica Aplicada - IPEA**.

OZEROVA, Anna M.; KOMOVA, Oksana V.; MUKHA, Svetlana A.; SIMAGINA, Valentina I.; ODEGOVA, Galina V.; ARZUMANOV, Sergei S.; BULAVCHENKO, Olga A.; NETSKINA, Olga V.. An improved purification of NaBH₄ from storage-induced impurities by ammonia assisted crystallization in diglyme. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 55, p. 30756-30766, nov. 2020.

PADOVINI, David Santos Souza. **Síntese E Caracterização De Nanopartículas De Zro2 Por Rota Hidrotérmica**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Faculdade de Ciências - Campus Bauru, Bauru, 2013.

PALHARES, Dayana D'Arc de Fátima. **Produção De Hidrogênio Por Eletrólise Alcalina Da Água E Energia Solar**. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

PANG, Zhibin et al. A ceramic NiO/ZrO₂ separator for high-temperature supercapacitor up to 140° C. **Journal of Power Sources**, v. 400, p. 126-134, 2018.

PATEL, Dijit M.; GUJARATI, Vivek P.; SUMESH, C.K.; PATANIYA, Pratik M.. Enhanced hydrolysis of NaBH₄ using cobalt sulphide for hydrogen production. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 166, p. 112678, ago. 2024.

PATEL, Rutu; FAKEEHA, Anis H.; KASIM, Samsudeen O.; SOFIU, Mahmud L.; IBRAHIM, Ahmed A.; ABASAEED, Ahmed E.; KUMAR, Rawesh; AL-FATESH, Ahmed S.. Optimizing yttria-zirconia proportions in Ni supported catalyst system for H₂ production through dry reforming of methane. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 510, p. 111676, jun. 2021.

PANG, Guangsheng et al. Preparation and characterization of monodispersed YSZ nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 20, p. 4647-4652, 2001.

PEARRE, Nathaniel; ADYE, Katherine; SWAN, Lukas. Proportioning wind, solar, and in-stream tidal electricity generating capacity to co-optimize multiple grid integration metrics. **Applied Energy**, [S.L.], v. 242, p. 69-77, maio 2019.

PRASANNALAKSHMI, P.; SHANMUGAM, N.. Fabrication of TiO₂/ZnS nanocomposites for solar energy mediated photocatalytic application. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 175, p. 1-10, mar. 2017.

PRIYA, G. Hannah; SHALY, A. Alinda; LINET, J. Mary. Effect of Zn variation in TiO₂/ZnS nanocomposite on photocatalysis for the degradation of the hazardous crystal violet dye. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.L.], v. 32, n. 5, p. 5790-5802, 1 fev. 2021.

QIN, Rui; MENG, Fanming; KHAN, Muhammad Wasim; YU, Bo; LI, Huijie; FAN, Zhenghua; GONG, Jinfeng. Fabrication and enhanced photocatalytic property of TiO₂-ZnO composite photocatalysts. **Materials Letters**, [S.L.], v. 240, p. 84-87, abr. 2019.

QIU, Lei et al. Enhanced, stable, humidity-tolerant xylene sensing using ordered macroporous NiO/ZrO₂ nanocomposites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 324, p. 128648, 2020.

RAJESH, G; AKILANDESWARI, S; GOVINDARAJAN, D; THIRUMALAI, K. Facile precipitation synthesis, structural, morphological, photoluminescence and photocatalytic properties of Ni doped ZrO₂ nanoparticles. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 6, n. 10, p. 1050, 11 set. 2019.

RAJESH, G.; AKILANDESWARI, S.; GOVINDARAJAN, D.; THIRUMALAI, K.. Enhancement of photocatalytic activity of ZrO₂ nanoparticles by doping with Mg for UV light photocatalytic degradation of methyl violet and methyl blue dyes. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.L.], v. 31, n. 5, p. 4058-4072, 3 fev. 2020.

RAMSAY, Rona Ruth; DUNFORD, C.; GILLMAN, PK Azul de metileno e toxicidade da serotonina: a inibição da monoamina oxidase A (MAO A) confirma uma previsão teórica. **British journal of pharmacology**, v. 152, n. 6, p. 946-951, 2007.

RAN, J.; YU, J.; JARONIEC, M. Ni(OH)₂ modified CdS nanorods for highly eficiente visible-light-driven photocatalytic H₂ generation. **Green Chemistry**, v. 13, p. 2708 – 2713, 2011.

RANA, Akash; QANUNGO, Kushal. Orange G dye removal from aqueous-solution using various adsorbents: a mini review. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 81, p. 754-757, 2023.

RAWAT, Deepak; MISHRA, Vandana; SHARMA, Radhey Shyam. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591-605, 2016.

REDDY, Ch Venkata; REDDY, I. Neelakanta; REDDY, Kakarla Raghava; JAESOO, Shim; YOO, Kisoo. Template-free synthesis of tetragonal Co-doped ZrO₂ nanoparticles for applications in electrochemical energy storage and water treatment. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 317, p. 416-426, set. 2019.

RENUKA, L. et al. Hollow microspheres Mg-doped ZrO₂ nanoparticles: green assisted synthesis and applications in photocatalysis and photoluminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 609-622, 2016.

ROBERT, Ameln Karl. **Alkaline electric storage battery cell**. U.S. Patent n. 2,677,006, 27 abr. 1954.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, Vicente; TERASHIMA, Chiaki; FUJISHIMA, Akira. Aplicações de nanomateriais fotocatalíticos à base de dióxido de titânio na agricultura sustentável. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 49-67, 2019.

ROSTAM, A. B.; TAGHIZADEH, M. Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 1-4, 2020.

RUSLAN, Nuraini; YAHYA, Muhammad Syarifuddin; SIDDIQUE, Md. Nurul Islam; YENGANTIWAR, Ashish Prabhakar; ISMAIL, Mohammad; AWAL, Md. Rabiul; YUSOFF, Mohd Zaki Mohd; YAP, Muhammad Firdaus Asyraf Abdul Halim; MUSTAFA, Nurul Shafikah. Review on Magnesium Hydride and Sodium Borohydride Hydrolysis for Hydrogen Production. **Crystals**, [S.L.], v. 12, n. 10, p. 1376, 28 set. 2022.

SALAVATI-NIASARI, Masoud; ENTESARI, Maryam. Controlled synthesis of spherical α -Ni(OH)₂ hierarchical nanostructures via a simple hydrothermal process and their conversion to NiO. **Polyhedron**, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 302-309, fev. 2012.

SAKAR; PRAKASH. Insights into the TiO₂-Based Photocatalytic Systems and Their Mechanisms. **Catalysts**, [S.L.], v. 9, n. 8, p. 680, 9 ago. 2019.

SANTAMARIA, L.; ARREGI, A.; ALVAREZ, J.; ARTETXE, M.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M.. Performance of a Ni/ZrO₂ catalyst in the steam reforming of the volatiles derived from biomass pyrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 136, p. 222-231, nov. 2018.

SANTHI, K.; HARISH, S.; NAVANEETHAN, M.; PONNUSAMY, S.. Enhanced Photocatalytic activities of TiO₂ through Metal chalcogenides based Nanocomposites

(ZnS/TiO₂) for Methylene Blue degradation. **Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 41, p. 103205, out. 2023.

SANTOS, Fernanda Lima dos. **Degradação Do Corante Têxtil Rb5 Em Efluente Modelo Via Processo De Fotocatálise Heterogênea E Foto-Fenton Visando O Reuso De Água**. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

SATOU, Shun-Ichi; GOSHIMA, Okichika; HASHIMOTO, Tadanori; ISHIHARA, Atsushi. Hydrothermal gasification of phenol with Ru added carbon-metal oxide composite-supported Ni catalysts prepared by sol-gel method. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [S.L.], v. 188, p. 105694, set. 2022.

SATTAR, U; IKRAM, M; JUNAID, M; AQEEL, M; IMRAN, M; ALI, S. Annealing effect on synthesized ZnS/TiO₂ nanocomposite for treatment of industrial wastewater. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 6, n.

SEYREK, Mustafa; BORAN, Filiz; OKUTAN, Merve. Treatment of Automotive Paint Wastewater: Photocatalytic degradation of methylene blue using semi-conductive ZrO₂. **International Journal of Automotive Science And Technology**, v. 7, n. 4, p. 316-324, 2023.

SHANGGUAN, Enbo; CHANG, Zhaorong; TANG, Hongwei; YUAN, Xiao-Zi; WANG, Haijiang. Synthesis and characterization of high-density non-spherical Ni(OH)₂ cathode material for Ni-MH batteries. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 35, n. 18, p. 9716-9724, set. 2010.

SHARIFI, Abdolkarim; MONTAZERGHAEEM, Leila; NAEIMI, Alireza; ABHARI, Abbas Rajabi; VAFAEE, Maedeh; ALI, Gomaa A.M.; SADEGH, Hamidreza. Investigation of photocatalytic behavior of modified ZnS: mn/mwcnts nanocomposite for organic pollutants effective photodegradation. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 247, p. 624-632, out. 2019.

SHARMA, Babita; DANGI, Arun Kumar; SHUKLA, Pratyosh. Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: a review. **Journal of environmental management**, v. 210, p. 10-22, 2018.

SHEN, Tingzhe; ZENG, Danni; LIU, Ze; HU, Yadong; TIAN, Yaxi; SONG, Jun; YANG, Tao; GUAN, Rongfeng; ZHOU, Changjian. S-scheme Bi/Bi₂WO₆/TiO₂ nanofiber photocatalyst for efficient degradation of sulfamethoxazole. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 351, p. 128130, dez. 2024.

SHERLY, E.D.; VIJAYA, J. Judith; SELVAM, N. Clament Sagaya; KENNEDY, L. John. Microwave assisted combustion synthesis of coupled ZnO-ZrO₂ nanoparticles and their role in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol. **Ceramics International**, [S.L.], v. 40, n. 4, p. 5681-5691, maio 2014.

SHI, Limin; CHEN, Zheng; JIAN, Zengyun; GUO, Fenghai; GAO, Chuanlei. Carbon nanotubes-promoted Co-B catalysts for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 36, p. 19868-19877, jul. 2019.

SILVA, Vinícius D. et al. Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 6648-6659, 2020.

SINGHA, Rajib Kumar; SHUKLA, Astha; YADAV, Aditya; ADAK, Shubhadeep; IQBAL, Zafar; SIDDIQUI, Nazia; BAL, Rajaram. Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni–ZrO₂ catalyst. **Applied Energy**, [S.L.], v. 178, p. 110-125, set. 2016.

SOARES SOBRINHO, José Fernando Ávila. **Emprego De Óxidos De Zinco E Titânio Na Oxidação Fotocatalítica Do Azul De Metileno**. 2013. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, Se, 2013.

SOHI, M. H.; HOJJATZADEH, S. M. H.; KHADAYAR, A. AMADEH, A. Liquid phase surfasse alloying of a nickel aluminum bronze alloy with titanium. *Surface e Coatings Technology*, v. 325, p. 617 – 626, 2017.

SONG, Yue-Qin; LIU, Hui-Min; HE, De-Hua. Effects of Hydrothermal Conditions of ZrO₂ on Catalyst Properties and Catalytic Performances of Ni/ZrO₂ in the Partial Oxidation of Methane. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 24, n. 5, p. 2817-2824, 14 abr. 2010.

SONI, Anshu et al. Optical band gap enhancements of chemically synthesized α -Ni (OH) 2 nanoparticles by a novel technique: Precipitator molarity variation. **Luminescence**, v. 38, n. 7, p. 1287-1296, 2023.

SULAIMAN, R. N. R.; OTHMAN, N. Synergistic green extraction of nickel ions from electroplating waste via mixtures of chelating and organophosphorus carrier. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 77 – 84, 2017.

SUN, Liang et al. Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 23, p. 4773, 2019.

SUVACI, Ender; ÖZEL, Emel. Hydrothermal Synthesis. *Encyclopedia Of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, [S.L.], p. 59-68, 2021.

TCHINDA, Alex; CHÉZEAU, Laëtitia; PIERSON, Gaël; KOUITAT-NJIWA, Richard; RIHN, B H; BRAVETTI, Pierre. Biocompatibility of ZrO₂ vs. Y-TZP Alloys: influence of their composition and surface topography. **Materials**, [S.L.], v. 15, n. 13, p. 4655, 1 jul. 2022.

TEKIN, Derya; TEKIN, Taner; KIZILTAS, Hakan. Photocatalytic degradation kinetics of Orange G dye over ZnO and Ag/ZnO thin film catalysts. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 1-7, 26 nov. 2019.

TIETZ, F. et al. X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance investigations of the fluorite material Y_{0.25}Ti_{0.15}Zr_{0.60}O_{2-x}. **Chemistry of materials**, v. 14, n. 5, p. 2252-2257, 2002.

TIGNOL, Pierre; DEMIRCI, Umit B.. Nickel-based catalysts for hydrogen evolution by hydrolysis of sodium borohydride: from structured nickel hydrazine nitrate complexes to reduced counterparts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 27, p. 14207-14216, maio 2019.

TIWARI, Soni; TRIPATHI, Ashutosh; GAUR, Rajeeva. Bioremediation of plant refuges and xenobiotics. **Principles and applications of environmental biotechnology for a sustainable future**, p. 85-142, 2017.

TUAN, Duong Dinh; LIN, Kun-Yi Andrew. Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 351, p. 48-55, nov. 2018.

UGALE, Ashok D.; GHODKE, Neha P.; KANG, Gil-Seon; NAM, Ki-Bong; BHORASKAR, Sudha V.; MATHE, Vikas L.; YOO, Ji Beom. Cost-effective synthesis of carbon loaded Co₃O₄ for controlled hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 1, p. 16-29, jan. 2022.

UMMARTYOTIN, Sarute; INFAHSAENG, Yingyot. A comprehensive review on ZnS: from synthesis to an approach on solar cell. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 55, p. 17-24, mar. 2016.

UZUNDURUKAN, Arife; DEVRIM, Yılser. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: a kinetic study. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 33, p. 17586-17594, jul. 2019.

VIDOTTI, M.; GRECO, C. V.; PONZIO, E. A.; TORRESI, S. C. Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 554 – 560, 2006.

VIDOTTI, Marcio; TORRESI, Roberto; TORRESI, Susana I. Córdoba de. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 10, p. 2176-2186, 2010.

VIKRANT, Kumar et al. Recent advancements in bioremediation of dye: current status and challenges. **Bioresource technology**, v. 253, p. 355-367, 2018.

WAGHCHAURE, Ravindra H.; ADOLE, Vishnu A.. Fabrication, characterization and photocatalytic investigation of modified ZrO₂ nanomaterial for effective removal of organic pollutants. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 58, n. 36, p. 14343-14356, set. 2023.

WALTER, Joshua C.; ZURAWSKI, Andrew; MONTGOMERY, Daniel; THORNBURG, Matt; REVANKAR, Shripad. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 179, n. 1, p. 335-339, abr. 2008.

WANG, J. A. et al. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. **Catalysis today**, v. 68, n. 1-3, p. 21-30, 2001.

WANG, Quanpeng; WANG, Guohong; WANG, Juan; LI, Jinmao; WANG, Kai; ZHOU, Shuang; SU, Yaorong. In Situ Hydrothermal Synthesis of ZnS/TiO₂ Nanofibers S-Scheme Heterojunction for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. **Advanced Sustainable Systems**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1-11, 31 maio 2022.

WANG, Yan; LU, Yunshu; WANG, Dan; WU, Shiwei; CAO, Zhongqiu; ZHANG, Ke; LIU, Hongxin; XIN, Shigang. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using nanostructured NiB catalysts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 41, n. 36, p. 16077-16086, set. 2016.

WANG, Yan; ZHANG, Di; WANG, Xue; ZHANG, Ke; CAO, Zhongqiu; QI, Nan; WU, Shiwei; BAI, Shuchong; LI, Guode. Co-Fe-B as an effective catalyst for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. **Materials Letters: X**, [S.L.], v. 12, p. 100104, dez. 2021.

WANG, Yannan; SUN, Yifei; HU, Changwei. Synergy of Oxygen Vacancies and NiO Species to Promote the Stability of a Ni/ZrO₂ Catalyst for Dry Reforming of Methane at Low Temperatures. **Acs Catalysis**, [S.L.], v. 13, n. 10, p. 6486-6496, 27 abr. 2023.

WANG, Yuan; WU, Tao; ZHOU, Yun; MENG, Chuanmin; ZHU, Wenjun; LIU, Lixin. TiO₂-Based Nanoheterostructures for Promoting Gas Sensitivity Performance: designs, developments, and prospects. **Sensors**, [S.L.], v. 17, n. 9, p. 1971, 27 ago. 2017.

WEI, Yongsheng; WANG, Yan; WEI, Lu; ZHAO, Xinsheng; ZHOU, Xiangyang; LIU, Hongtan. Highly efficient and reactivated electrocatalyst of ruthenium electrodeposited on nickel foam for hydrogen evolution from NaBH₄ alkaline solution. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 592-600, jan. 2018.

WU, Xianli; ZHANG, Xiaoyu; HAN, Guosheng; LIU, Yanyan; LIU, Baozhong; GAO, Jie; FAN, Yanping; LI, Baojun. Reaction of Co₃O₄ Nanocrystals on Graphene Sheets to Fabricate Excellent Catalysts for Hydrogen Generation. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 7, p. 8427-8436, 29 maio 2018.

XIA, Yuanyu; PEI, Yujie; WANG, Yusheng; LI, Fang; LI, Qiming. Effects of various metal doping on the structure and catalytic activity of CoB catalyst in hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. **Fuel**, [S.L.], v. 331, p. 125733, jan. 2023.

YAMASAKI, Michiaki; HABAZAKI, Hiroki; ASAMI, Katsuhiko; IZUMIYA, Kohichi; HASHIMOTO, Koji. Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni-Zr alloys. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 24-28, jan. 2006.

YAN, Z.; YU, X.; ZHANG, Y.; JIA, H.; SUN, Z.; DU, P. Enhanced visible lightdriven hydrogen production from water by a noble-metal-free system containing organic dye-sensitized titanium dioxide loaded with nickel hydroxide as the cocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160 – 161, p. 173–178, 2014.

YANG, Feiyan; XIANG, Cuili; FANG, Songwen; XU, Fen; SUN, Lixian; SHEN, Chua Yong; ZOU, Yongjin. Synthesis and catalytic performance of nanoflower-like Ru@CoAl-LDH composite catalyst for NaBH₄ hydrolysis. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 945, p. 169280, jun. 2023.

YANG, Y.; CHEN, H.; LI, M. Dissimilar copper-aluminum joint processed by low – temperature nickel electroplating. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 242, p. 68 – 76, 2017.

YAO, Jinhuan; LI, Yanwei; PAN, Guanlin; JIN, Xiuying; LUO, Kang; LE, Shangwang. Electrochemical property of hierarchical flower-like α -Ni(OH)₂ as an anode material for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, [S.L.], v. 363, p. 115595, maio 2021.

YI, Xuerui; CELORRIO, Veronica; ZHANG, Haoyu; ROBERTSON, Neil; KIRK, Caroline. α/β -Ni(OH)₂ phase control by F-ion incorporation to optimise hybrid supercapacitor performance. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 11, n. 41, p. 22275-22287, 2023.

YU, J.; HAI, Y.; CHENG, B. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 4953 – 4958, 2011.

YUAN, Y.F.; XIA, X.H.; WU, J.B.; YANG, J.L.; CHEN, Y.B.; GUO, S.y.. Nickel foam-supported porous Ni(OH)₂/NiOOH composite film as advanced pseudocapacitor material. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 56, n. 6, p. 2627-2632, fev. 2011.

ZARE, Masoud Habibi; MEHRABANI-ZEINABAD, Arjomand. Photocatalytic activity of ZrO₂/TiO₂/Fe₃O₄ ternary nanocomposite for the degradation of naproxen: characterization and optimization using response surface methodology. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1, 20 jun. 2022.

ZHANG, Dongen; WU, Jinbo; ZHOU, Bingpu; HONG, Yaying; LI, Shunbo; WEN, Weijia. Efficient photocatalytic activity with carbon-doped SiO₂ nanoparticles. **Nanoscale**, [S.L.], v. 5, n. 13, p. 6167, 2013.

ZHANG, Enlei; XU, Rui; WANG, Lijie; CHEN, Jiaojiao; ZHANG, Bengui; WANG, Guosheng. One-pot synthesis of magnetic copper ferrite nanocubes for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. **Ceramics International**, [S.L.], v. 49, n. 14, p. 23464-23470, jul. 2023.

ZHANG, Fei; HOU, Chengyi; ZHANG, Qinghong; WANG, Hongzhi; LI, Yaogang. Graphene sheets/cobalt nanocomposites as low-cost/high-performance catalysts for hydrogen generation. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 135, n. 2-3, p. 826-831, ago. 2012.

ZHANG, Hongming et al. Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis. **Applied Surface Science**, v. 540, p. 148296, 2021.

ZHANG, Jiao; HAO, Jinghao; MA, Qianli; LI, Chuanqi; LIU, Yushan; LI, Baojun; LIU, Zhongyi. Polyvinylpyrrolidone stabilized-Ru nanoclusters loaded onto reduced graphene oxide as high active catalyst for hydrogen evolution. **Journal Of Nanoparticle Research**, [S.L.], v. 19, n. 6, p. 1-13, jun. 2017.

ZHANG, Jiapeng; LIN, Fanzhen; YANG, Lijing; HE, Zhaoyi; HUANG, Xiaoshan; ZHANG, Dingwei; DONG, Hua. Ultrasmall Ru nanoparticles supported on chitin nanofibers for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. **Chinese Chemical Letters**, [S.L.], v. 31, n. 7, p. 2019-2022, jul. 2020.

ZHANG, Li; QIN, Mingke; YU, Wei; ZHANG, Qinghong; XIE, Hongyong; SUN, Zhiguo; SHAO, Qian; GUO, Xingkui; HAO, Luhan; ZHENG, Yongjun. Heterostructured TiO₂/WO₃Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Toluene under Visible Light. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 164, n. 14, p. 1086-1090, 2017.

ZHANG, Meng et al. Deciphering the ZrO₂ phase engineering effects on dry reforming of methane over the Ni/ZrO₂ catalysts. **Fuel**, v. 349, p. 128705, 2023.

ZHANG, Rong-Jun et al. Efeito do suporte no desempenho do catalisador à base de Ni na reforma a seco de metano. **Journal of Fuel Chemistry and Technology** , v. 43, n. 11, p. 1359-1365, 2015.

ZHAO, Dan; YANG, Chun-Feng. Recent advances in the TiO₂ /CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 54, p. 1048-1059, fev. 2016.016.

ZHOU, Gongbing; JIANG, Lan; ELE, Daiping. Nanoparticulate Ru on TiO₂ exposed the {1 0 0} facets: Support facet effect on selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. **Journal of Catalysis** , v. 352-362, 2019