



CAPTAR
ciência e ambiente para todos

volume 13 • 2024 • art. 4

Nanopartículas de tungsténio para a eletrólise da água: uma abordagem sustentável e os seus desafios ambientais

A procura intensa por novas fontes de energia mais sustentáveis, como a produção de hidrogénio através do processo de separação dos componentes da molécula de água, tem estado associada à implementação de estratégias e políticas promotoras da neutralidade carbónica das sociedades. Neste sentido, têm sido realizados esforços para explorar catalisadores, para o processo de hidrólise da água, baseados em compostos metálicos de transição, tais como tungsténio (W), nomeadamente com recurso a nanopartículas à base de W (NPW), que apresentam propriedades únicas que variam amplamente com base nas suas dimensões, morfologia e composição. No entanto, a utilização de NPW pode resultar em exposições significativas dos seres humanos e da biota a estes materiais, remetendo assim para diversas questões de segurança ambiental. Portanto, esta revisão salienta a aplicação de NPW como fotocatalisadores para a produção de hidrogénio, bem como as vantagens e as implicações ambientais que esta aplicação pode proporcionar.

Palavras-chave

tecnologias sustentáveis
nanopartículas
tungsténio
crise energética
segurança ambiental

Catarina Ganiho^{1*}

Ana Marta Cordeiro¹

Tatiana Andreani^{1,2}

Carlos Manuel Pereira²

Ruth Pereira¹

¹ GreenUPorto, Centro de investigação em Produção Agroalimentar Sustentável & INOV4AGRO, Departamento de Biologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua Campo Alegre, Porto, Portugal.

² Centro de Investigação em Química (CIQ) & Instituto de Ciência Molecular (IMS), Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, Porto, Portugal.

*catarina.ganiho@fc.up.pt

ISSN 1647-323X

Artigo em acesso aberto sob licença CC-BY

© 2024 Autores



INTRODUÇÃO

A crise energética e a poluição ambiental são das maiores preocupações no desenvolvimento sustentável. A principal causa da poluição ambiental e das mudanças climáticas tem sido o aumento ou a continuidade das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) provenientes de diversas fontes, entre as quais, a queima de combustíveis fósseis para produção de energia (Mohsin et al., 2023; Sonu et al., 2023). Os combustíveis fósseis não são uma solução adequada e sustentável para a atual demanda energética uma vez que são uma fonte de energia não renovável, ou seja, um recurso finito cuja taxa de consumo é muito superior à sua taxa de reposição na natureza. Além disso, a combustão de combustíveis fósseis contribui para o aumento de emissões de GEE, como o dióxido de carbono (CO₂), sendo estes uma das causas das alterações climáticas (Liao et al., 2012).

Complementarmente, a transição para cidades inteligentes e com baixo consumo energético, apresentam vários desafios. Neste contexto, são cruciais a investigação e o investimento em novas fontes limpas de energia capazes de substituir ou reduzir a utilização de combustíveis fósseis. O desenvolvimento de sistemas energéticos com propriedades mais sustentáveis é um tema cada vez mais relevante para o setor primário e indústria e para a comunidade científica. A alternativa às fontes de energia convencionais requer uma aposta em fontes de energia renováveis amplamente estudadas, nomeadamente, energia hídrica, solar e eólica. No entanto, estas duas últimas fontes de energia têm as desvantagens da distribuição geográfica desigual e da intermitência, que restringem seriamente a sua extensa utilização e aplicação (Morales-Guio et al., 2024). O hidrogénio pode assim representar um extraordinário contributo, pois para além de ser um substituto para os combustíveis fósseis, é uma solução para o armazenamento da energia gerada por fontes intermitentes que de outra forma seria desperdiçada.

Cidades inteligentes e produção de hidrogénio como fonte de energia limpa

Cerca de 75% da população da Europa vive em cidades, sendo que as zonas urbanas da União Europeia (UE) são importantes contribuintes para o consumo de energia e para as emissões de GEE da UE, gerando um enorme impacto nas alterações climáticas. A Comissão Europeia (CE) define as cidades inteligentes como um grupo de sistemas e de pessoas que interagem de forma inteligente utilizando energia, materiais, serviços e recursos de forma sustentável (CE, 2022 - https://commission.europa.eu/news/focus-energy-and-smart-cities-2022-07-13_en).

A promoção dos esforços de investigação e inovação é fundamental para transformar o sistema energético da UE para um sistema energético hipocarbónico em matéria de clima e energia nas cidades. Para o efeito, a CE está a colocar as cidades inteligentes na vanguarda dos seus esforços para alcançar os objetivos do Pacto Ecológico Europeu e alcançar a neutralidade carbónica europeia até 2050. A Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU) integra diversas ações globais e apresenta importantes diretrizes que orientam os países nas suas estratégias para estes atingirem a sustentabilidade por meio da concretização dos “17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)”. Os objetivos 7, 11 e 12 – “Energias Renováveis e Acessíveis”, “Cidades e Comunidades Sustentáveis” e “Produção e Consumo Sustentáveis” respetivamente, salientam a importância de se garantir o acesso a energia renovável, de se aumentar a sua produção e o consumo, o acesso à pesquisa e ao desenvolvimento de tecnologias de

energia limpa, de se expandir as infraestruturas e atualizar as tecnologias para fornecer serviços de energia modernos e sustentáveis para todos, incluindo nos países em desenvolvimento (ODS, 2023 - <https://ods.pt/ods/>). Neste sentido, a produção de hidrogénio a partir do processo de eletrólise da água é fundamental para a transição global para o uso de formas de energia sustentáveis uma vez que emprega uma série de benefícios como fonte energética renovável, segura e não poluente, destacando-se por isso como o combustível do futuro.

Hidrogénio o combustível do futuro

O hidrogénio contempla várias características que o tornam um combustível promissor para o futuro. Em primeiro lugar, é um dos elementos mais abundantes na Terra e está presente na água e na biomassa. Tem um rendimento energético elevado quando comparado com outros combustíveis e pode ser armazenado em diferentes formas, nomeadamente, na forma gasosa e na forma líquida. Além disso, durante a combustão, o hidrogénio somente emite vapor de água e não emite GEE e outros poluentes com efeitos nocivos para o ambiente (Jayaprabakar et al., 2023). Espera-se que o hidrogénio desempenhe um papel significativo no desenvolvimento de energias limpas sustentáveis devido à sua elevada densidade energética, alto rendimento energético e características amigas do ambiente (Balat 2008). Há inúmeras matérias-primas relevantes para a obtenção de hidrogénio, como o gás natural, a água, o petróleo e a biomassa. No entanto, atualmente a produção de hidrogénio (hidrogénio “cinza”) provém maioritariamente do gás natural, não sendo, portanto, um processo verde, já que ocorre a emissão de CO₂ durante o mesmo. Para ser classificado como “verde”, o hidrogénio deve ser produzido a partir da eletrólise da água, a qual consiste na separação química das moléculas de água (H₂O), nos seus componentes, nomeadamente em hidrogénio (H₂) e oxigénio (O₂), através da aplicação de uma corrente elétrica com origem em fontes renováveis. Como a corrente elétrica advém de uma fonte de energia renovável (e.g., luz solar, eólica ou hídrica), o processo é considerado como limpo e sustentável (Figura 1). Para o efeito, um conjunto de elétrodos associados a uma fonte de energia externa separa a molécula de água por meio de uma reação de oxidação e redução. Os sistemas energéticos à base de hidrogénio verde podem assim ser considerados como uma solução sustentável a longo prazo para os problemas ambientais, sendo capazes de aliviar a atual pressão energética e de suportar as crescentes necessidades energéticas futuras.

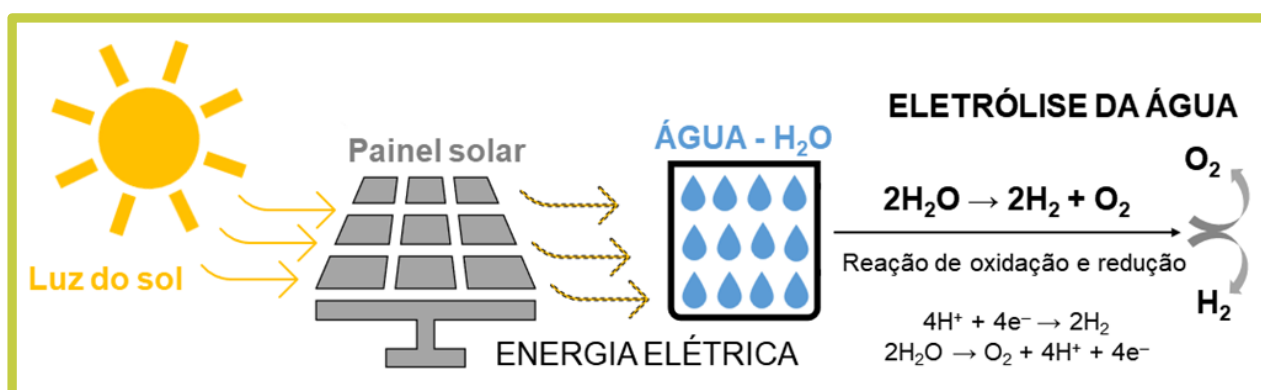


FIGURA 1: Representação esquemática da eletrólise da água para a produção de hidrogénio verde.

Outra tecnologia para a produção de hidrogénio “verde” envolve a utilização de partículas fotocatalisadoras. Este processo, diferentemente do da fotoeletrólise que faz uso de elétrodos e de um potencial externo, ocorre diretamente à superfície de um fotocatalisador semicondutor disperso na água capaz de absorver luz e fornecer as cargas necessárias às reações para dissociação da água. A utilização de catalisadores (materiais semicondutores) é responsável pela conversão eficiente da água em hidrogénio e torna o processo mais viável. No entanto, como a utilização de catalisadores é baseada em metais nobres, este processo gera um encarecimento da produção do hidrogénio. Os catalisadores são essenciais para melhorar a eficiência, reduzir custos e aumentar a sustentabilidade do processo de eletrólise da água. O desenvolvimento contínuo de novos materiais catalíticos e técnicas de otimização é vital para a implementação prática de tecnologias de produção de hidrogénio em larga escala. Os catalisadores com base em nanopartículas de tungsténio (NPW) aumentam a viabilidade do processo de eletrólise da água porque se verifica: i) redução da energia de ativação necessária para as reações de oxidação e redução envolvidas na eletrólise da água, ii) aumento da eficiência da reação, iii) redução do consumo de energia, iv) materiais com maior estabilidade e v) melhoria da cinética da reação (Nayaran et al., 2019; Ndolomingo et al., 2020). Deste modo, com a finalidade de reduzir os custos e manter a eficácia na obtenção de hidrogénio, várias estratégias sustentáveis têm sido desenvolvidas para explorar novos materiais nanoestruturados à base de óxidos metálicos, tais como as NPW. Os catalisadores em nanoescala têm atraído a atenção para a produção fotocatalítica de hidrogénio devido às suas propriedades benéficas, como tamanho reduzido, elevada área superficial específica, morfologia e alta absorção de luz (Jayaprabakar et al., 2024). O mecanismo fotocatalítico da eletrólise da água por meio de nanopartículas envolve (i) a absorção de fótons pelas nanopartículas e geração de eletrões; (ii) migração de eletrões para a superfície da nanopartícula e (iii) reação de redução (H^+ em H_2) e reação de oxidação (H_2O em O_2) na superfície da nanopartícula (Kumaravel et al., 2019) (Figura 2).

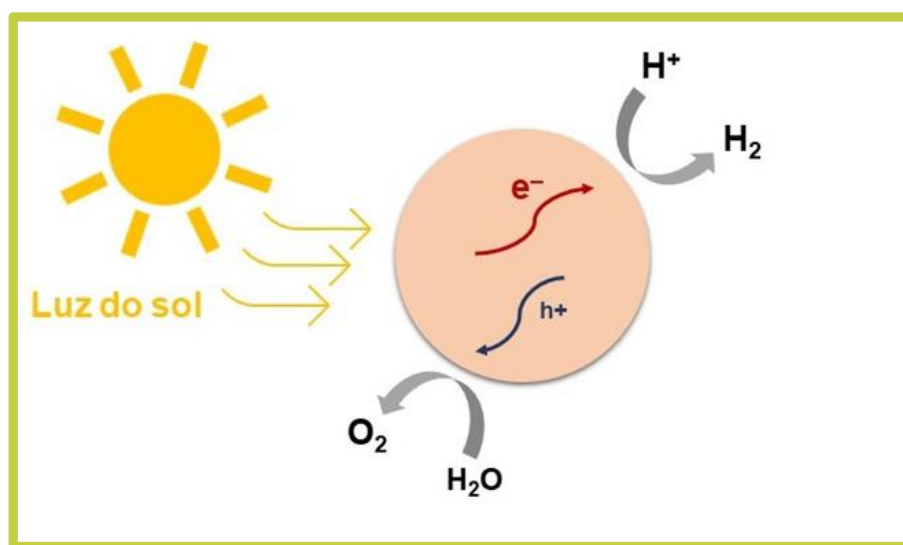


FIGURA 2: Processo fotocatalítico em nanopartículas para a geração de hidrogénio verde. O círculo representa uma nanopartícula a atuar como um fotocatalisador.

O que são nanopartículas e qual o seu benefício na produção de hidrogénio?

A nanotecnologia está diretamente associada com a manipulação de átomos e moléculas para a obtenção de nanopartículas (NP), as quais são comumente definidas como partículas funcionais com tamanho ≤ 100 nm em pelo menos uma das suas dimensões. As NP apresentam propriedades únicas (físicas, químicas, biológicas, óticas, eletrônicas e magnéticas) e muitas vezes melhoradas em comparação com o material que lhes deu origem (Figura 3). As NP podem possuir diversos tamanhos, diferentes morfologias (esfera, cilindro, triângulo, cubo), diferentes funcionalizações (e.g. adição de moléculas (polímeros, enzimas, anticorpos) com determinados grupos químicos na superfície da nanopartícula para lhe conferir características físico-químicas específicas) alterar a carga superficial e conferir reatividade específica (Figura 3).

Como reportado anteriormente, os catalisadores de alta eficiência para a produção de hidrogénio são constituídos principalmente por metais nobres (e.g. platina, paládio ou o ouro) (Li et al., 2018; Tiwari et al., 2019), o que resulta em elevados custos de produção.

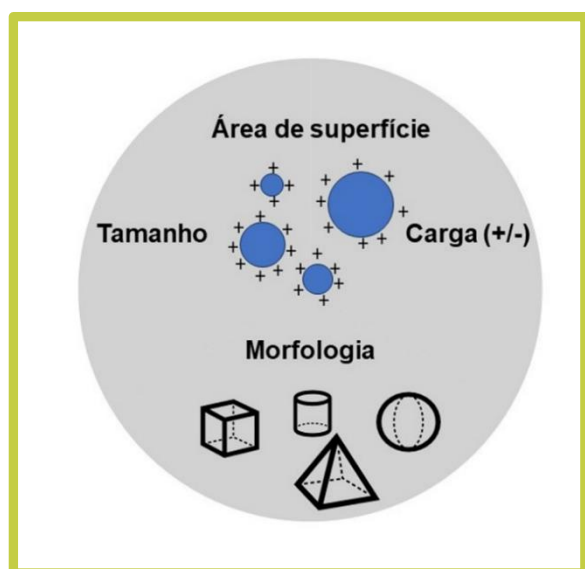


FIGURA 3: Principais características das nanopartículas.

Uma abordagem seguida para reduzir os custos e promover sua aplicação prática é a de desenvolver um catalisador de baixo custo com desempenho semelhante (Yu et al., 2019). Deste modo, a aplicação de nanopartículas inorgânicas baseadas em óxidos metálicos como as NPW é considerada como uma estratégia promissora para a produção de hidrogénio através da fotólise da água, ao associar o uso da água e da energia solar. Neste contexto, as NPW agem como fotocatalisadores, em que recebem a luz solar, quebram as ligações químicas da molécula de água a partir de processos de transferência de cargas que ocorrem à superfície dos fotocatalisadores tal como já ilustrado anteriormente (Figura 2).

Nanotecnologia e sustentabilidade: o uso de NPW pode prejudicar o ambiente?

As NPW surgem como materiais promissores para o processo de eletrólise da água e produção de hidrogénio verde. O impacto da exposição da biota às NPW e a interação das mesmas com as matrizes ambientais merecerem uma especial atenção pelas suas propriedades únicas e sua elevada estabilidade (Yao et al., 2023). Os mais recentes estudos publicados focam-se no processo e na eficiência da produção das NPW (Tehrani e Jamali, 2019; Baharlounezhad et al., 2023; Thanakkasaranee et al., 2023), com vista a otimizar a sua produção seguindo uma metodologia sustentável/verde (Ghazal et al., 2022).

As NPW *per se*, têm revelado um elevado potencial para diferentes aplicações. Nomeadamente, são capazes de reduzir infeções e atuam no combate à resistência antimicrobiana, tal como demonstrado por exemplo por Matharu et al. (2020) que avaliaram a atividade antimicrobiana das NPW (80 mg) contra

Escherichia coli, *Staphylococcus aureus* e o bacteriófago T4 (vírus de ADN) e os resultados sugeriram que as NPW promoveram a inibição do crescimento microbiano (Matharu et al., 2020). Allard et al. (2013) demonstraram também que as NPW (1 mg L⁻¹) foram capazes de inibir o crescimento da bactéria diazotrófica *Azotobacter vinelandii* (Allard et al., 2013).

Um estudo conduzido por Selim et al. (2021), avaliou o efeito fitotóxico das NPW em algumas leguminosas (alfafa, ervilha e soja). O solo contaminado com NPW (5–150 mg kg_{solo}⁻¹) induziu a acumulação de W em todas as espécies testadas, levando a um atraso acentuado no crescimento das plantas leguminosas e uma inibição da fotossíntese, bem como danos oxidativos visíveis nos tecidos vegetais (Selim et al., 2021). Estudos ecotoxicológicos com espécies aquáticas indicaram que apesar de uma aglomeração e sedimentação das NPW, estas foram claramente absorvidas pelo cladóceros *Daphnia magna*, um invertebrado planctônico¹ dos ecossistemas de água doce lânticos (lagos, lagoas, albufeiras). A exposição a longo prazo (56 dias) de *D. magna* às NPW resultou em efeitos na reprodução, através de um aumento do tempo até à primeira ninhada (n1). No entanto, as NPW (10 mg L⁻¹) não causaram efeitos a longo prazo (2 meses) em invertebrados bentônicos² (*Asellus aquaticus*) no que respeita à dinâmica populacional ou ao seu papel nos serviços ecossistêmicos (Ekvall et al., 2018).

Os estudos toxicológicos/ecotoxicológicos que visam determinar a segurança da aplicação das NPW são na sua maioria relacionados com a saúde ocupacional demonstrando que as NPW promovem danos no ADN, alterações enzimáticas e biodistribuição nos tecidos hepático, pulmonar e cerebral (Turkez et al., 2014; Chinde et al., 2017; Chinde e Grover, 2017; George et al., 2019; Zhou et al., 2019; Marui et al., 2022; Yao et al., 2023) quer em humanos quer na biota, havendo contudo uma lacuna de conhecimento dos efeitos das NPW na biota terrestre e aquática, pelo que é necessária uma investigação mais detalhada e com diferentes espécies para melhor avaliar o impacto das NPW no ambiente (Kumah et al., 2023). Neste sentido, o projeto intitulado “Desenvolvimento de materiais sustentáveis para a eletrólise da água: um estudo integrado do berço à sepultura” (H2Innovate - NORTE-01-0145-FEDER-000076) teve como um dos seus objetivos, comparar os efeitos do óxido de tungsténio (W) como *bulk material* e as NPW, testados em concentrações 0-1000 mg kg_{solo}⁻¹ em diferentes espécies terrestres como as plantas monocotiledóneas *Zea mays* (milho) e *Avena sativa* (aveia) e invertebrados do solo como *Folsomia candida* (colêmbolo). Ambos os compostos foram também testados em concentrações 0-200 mg L⁻¹ em espécies aquáticas como a microalga *Raphidocelis subcapitata*, a planta aquática *Lemna minor* e o crustáceo *D. magna*. Os resultados preliminares dos parâmetros avaliados mostraram que a reprodução de *F. candida* foi afetada pela exposição ao W (296-1000 mg kg_{solo}⁻¹), mas não pelas NPW. Verificou-se também que a exposição ao W e a NPW reduziu a taxa de crescimento da microalga e da planta aquática (39,50, 59,20 e 200 mg L⁻¹), mas não afetou a capacidade natatória de *D. magna*. Os resultados demonstraram que as NPW foram menos tóxicas comparativamente ao W. Contudo, os efeitos causados destes materiais estão relacionados com a resposta individual de cada organismo podendo ser úteis para avaliar risco do aumento e da disponibilidade de W no ambiente, como resultado da sua utilização em novas aplicações.

¹ Organismos que vivem e se deslocam ativamente na coluna de água.

² Organismos que vivem associados ao sedimento em ecossistemas aquáticos.



CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Os crescentes problemas ambientais, tais como a poluição atmosférica, através das emissões de GEE, e o aquecimento global, são provocados pelo consumo exacerbado de combustíveis fósseis. Para fazer face a estes problemas, torna-se necessário o desenvolvimento rápido de fontes de energia alternativas. Assim, a procura de recursos energéticos limpos, rentáveis e renováveis é um desafio inadiável para alcançar um desenvolvimento sustentável. A eletrólise da água tem sido considerada como uma forma limpa e de elevada eficiência para obter energia verde com uma contribuição significativa para os objetivos de neutralidade carbónica. Neste contexto, a utilização de fotocatalisadores baseados em NPW para a dissociação das moléculas de água pode contribuir para uma abordagem viável para reduzir os custos da energia e promover a sua aplicação prática. Apesar de haver escassos estudos científicos que avaliam a toxicidade das NPW, alguns estudos relatam que as NPW podem causar efeitos em determinadas espécies terrestres e aquáticas.

agradecimentos • O presente trabalho foi apoiado pelo projeto: “Development of Sustainable Materials or Water Splitting: An integrated study from cradle to grave” (NORTE-01-0145-FEDER-000076) financiado pelo FEDER através do Programa NORTE 2020. Este trabalho é apoiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) ao abrigo de fundos estratégicos atribuídos por Unidades de Investigação, nomeadamente UIDB/05748/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/05748/2020>) e UIDP/05748/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/05748/2020>) - GreenUPorto/INOV4AGRO e UIDB/00081/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/00081/2020>) - CIQUP e LA/P/0056/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0056/2020>) - IMS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allard, P., Darnajoux, R., Phalyvong, K., & Bellenger, J. P. (2013). Effects of tungsten and titanium oxide nanoparticles on the diazotrophic growth and metals acquisition by *Azotobacter vinelandii* under molybdenum limiting condition. *Environmental Science and Technology*, 47(4), 2061–2068. <https://doi.org/10.1021/es304544k>
- Baharlounezhad, F., Mohammadi, M. A., & Zakerhamidi, M. S. (2023). Plasma-based one-step synthesis of tungsten oxide nanoparticles in short time. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34612-y>
- Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, 33, 4013–4029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.047>
- Chinde, S., Dumala, N., Rahman, M. F., Kamal, S. S. K., Kumari, S. I., Mahboob, M., & Grover, P. (2017). Toxicological assessment of tungsten oxide nanoparticles in rats after acute oral exposure. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(15), 13576–13593. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8892-x>
- Chinde, S., & Grover, P. (2017). Toxicological assessment of nano and micron-sized tungsten oxide after 28 days repeated oral administration to Wistar rats. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 819, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2017.05.003>
- Ekvall, M. T., Hedberg, J., Odnevall Wallinder, I., Hansson, L.-A., & Cedervall, T. (2018). Long-term effects of tungsten carbide (WC) nanoparticles in pelagic and benthic aquatic ecosystems. *Nanotoxicology*, 12(1), 79–89. <https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1421274>

- George, I., Uboldi, C., Bernard, E., Sobrido, M., Dine, S., Hagège, A., Vrel, D., Herlin, N., Rose, J., Orsière, T., Grisolia, C., Rousseau, B., Malard, V., 2019. Toxicological Assessment of ITER-Like Tungsten Nanoparticles Using an In Vitro 3D Human Airway Epithelium Model. *Nanomaterials* 9, 1374. <https://doi.org/10.3390/nano9101374>
- Ghazal, S., Mirzaee, M., & Darroudi, M. (2022). Green synthesis of tungsten oxide (WO₃) nanosheets and investigation of their photocatalytic and cytotoxicity effects. *Micro and Nano Letters*. <https://doi.org/10.1049/mna2.12134>
- Jayaprabakar, J., Sri Hari, N. S., Badreenath, M., Anish, M., Joy, N., Prabhu, A., Rajasimman, M., & Kumar, J. A. (2023). Nano materials for green hydrogen production: Technical insights on nano material selection, properties, production routes and commercial applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.109>
- Jayaprabakar, J., Sri Hari, N. S., Badreenath, M., Anish, M., Joy, N., Prabhu, A., Rajasimman, M., & Kumar, J. A. (2024). Nano materials for green hydrogen production: Technical insights on nano material selection, properties, production routes and commercial applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 674–686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.109>
- Kumah, E. A., Fopa, R. D., Harati, S., Boadu, P., Zohoori, F. V., & Pak, T. (2023). Human and environmental impacts of nanoparticles: a scoping review of the current literature. *BMC Public Health*, 23(1). <https://doi.org/10.1186/s12889-023-15958-4>
- Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., & Pillai, S. C. (2019). Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 1021–1064. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>
- Li, Y., Li, F. M., Meng, X. Y., Li, S. N., Zeng, J. H., & Chen, Y. (2018). Ultrathin Co₃O₄ Nanomeshes for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, 8(3), 1913–1920. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03949>
- Liao, C.-H., Huang, C.-W., & Wu, J. C. S. (2012). Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts*, 2(4), 490–516. <https://doi.org/10.3390/catal2040490>
- Marui, T., Tomonaga, T., Izumi, H., Yoshiura, Y., Nishida, C., Higashi, H., Wang, K. Y., Shijo, M., Kubo, M., Shimada, M., & Morimoto, Y. (2022). Pulmonary toxicity of tungsten trioxide nanoparticles in an inhalation study and an intratracheal instillation study. *Journal of Occupational Health*, 64(1). <https://doi.org/10.1002/1348-9585.12367>
- Matharu, R. K., Ciric, L., Ren, G., & Edirisinghe, M. (2020). Comparative study of the antimicrobial effects of tungsten nanoparticles and tungsten nanocomposite fibres on hospital acquired bacterial and viral pathogens. *Nanomaterials*, 10(6). <https://doi.org/10.3390/nano10061017>
- Mohsin, M., Ishaq, T., Bhatti, I. A., Maryam, M., Jilani, A., Melaibari, A. A., & Abu-Hamdeh, N. H. (2023). Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel. *Nanomaterials*, 13(3), 546. <https://doi.org/10.3390/nano13030546>
- Morales-Guio, C.G.; Tilley, S.D.; Vrubel, H.; Grätzel, M.; Hu, X. Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst. *Nat. Commun.*2014,5, 3059. <https://doi.org/10.3390/nano13111727>
- Narayan N, Meiyazhagan A, Vajtai R. Metal Nanoparticles as Green Catalysts. *Materials* (Basel). 2019 Nov 2;12(21):3602. doi: 10.3390/ma12213602.
- Ndolomingo, M.; Bingwa, N. & Meijboom R. (2020). Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. *Journal of Materials Science*. 55. 10.1007/s10853-020-04415-x.
- Selim, S., Madany, M. M. Y., Mohamed Reyad, A., F Alowaiesh, B., Hagagy, N., Al-Sanea, M. M., Alsharari, S. S., & AbdElgawad, H. (2021). *Saccharomonospora actinobacterium* alleviates phytotoxic hazards of tungsten nanoparticles on legumes' growth and osmotic status. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106395>
- Sonu, Rani, G. M., Pathania, D., Abhimanyu, Umapathi, R., Rustagi, S., Huh, Y. S., Gupta, V. K., Kaushik, A., & Chaudhary, V. (2023). Agro-waste to sustainable energy: A green strategy of converting agricultural waste to nano-enabled energy applications. *Science of The Total Environment*, 875, 162667. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162667>
- Tehrani, F., & Jamali, M. (2019). Effect of synthesis route on the structural and morphological properties of WO₃ nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104829>
- Thanakkasaranee, S., Kasi, G., Kadiravan, S., Arumugam, A., Al-Ghanim, K. A., Riaz, M. N., & Govindarajan, M. (2023). Synthesis of Tungsten Oxide Nanoflakes and Their Antibacterial and Photocatalytic Properties. *Fermentation*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/fermentation9010054>
- Tiwari, J., Mossen Harzandy, A., Ha, M., Sultan, S., Myung, C. W., Park, H., Kim, D. Y., Thangavel, P., Singh, A., Sharma, P., S, S. C., Salehnia, F., Jang, J., Shin, H., Lee, Z., & Kim, K. (2019). Hydrogen Evolution: High-Performance Hydrogen Evolution by Ru Single Atoms and Nitrided-Ru Nanoparticles Implanted on N-Doped Graphitic Sheet (Adv. Energy Mater. 26/2019). *Advanced Energy Materials*, 9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201970101>



- Turkez, H., Sonmez, E., Turkez, O., Mokhtar, Y. I., di Stefano, A., & Turgut, G. (2014). The risk evaluation of tungsten oxide nanoparticles in cultured rat liver cells for its safe applications in nanotechnology. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 57(4), 532–541. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132014005000021>
- Yao, J., Zhou, P., Zhang, X., Yuan, B., Pan, Y., & Jiang, J. (2023). The Cytotoxicity of Tungsten Ions Derived from Nanoparticles Correlates with Pulmonary Toxicity. *Toxics*, 11(6), 528. <https://doi.org/10.3390/toxics11060528>
- Yu, P., Wang, F., Shifa, T. A., Zhan, X., Lou, X., Xia, F., & He, J. (2019). Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 58, 244–276. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.017>
- Zhou, F., Liao, F., Chen, L., Liu, Y., Wang, W., & Feng, S. (2019). The size-dependent genotoxicity and oxidative stress of silica nanoparticles on endothelial cells. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1911–1920. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3695-2>