

Valorização da Glicerina por Acetalização Catalítica com Compostos à Base de Mo e Nb

Isabelle Louise Dias Lago^{1*} Franciyellen Cota Torres¹ Samuel Moura Breder¹ Ana Pacheli Heitmann¹ Cinthia de Castro Oliveira¹ Luiz Carlos Alves de Oliveira¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Avenida Pres. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

*belquimica01@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores à base de molibdênio (CM) e nióbio (CN) foram preparados via calcinação direta de seus sais precursores a 500 °C e caracterizados por DRX, FTIR, FRX, adsorção de N₂ e titulação ácido-base. A eficiência catalítica foi avaliada na acetalização da glicerina com acetona para formação de solketal, monitorada por CG-EM. As reações foram conduzidas com 100 mg de catalisador e razão molar acetona:glicerina de 5:1. O CM apresentou elevada acidez titulável e comportamento cinético estável, com aumento progressivo de conversão, seletividade e rendimento. Já o CN mostrou menor acidez e instabilidade na conversão ao longo do tempo. O CM obteve resultados superiores em comparação a catalisadores de molibdênio relatados da literatura, especialmente em relação à seletividade. Os resultados destacam a influência da densidade de sítios ácidos no desempenho catalítico e apontam o CM como promissor para valorização de glicerina.

Palavras-chave: Solketal, Catálise heterogênea, Nióbio, Molibdênio, Acetalização

ABSTRACT - Molybdenum (CM) and niobium (CN) based catalysts were prepared by direct calcination of their precursor salts at 500 °C and characterized by XRD, FTIR, XRF, N₂ adsorption and acid-base titration. The catalytic efficiency was evaluated in the acetalization of glycerin with acetone to form solketal, monitored by GC-MS. The reactions were carried out with 100 mg of catalyst and an acetone:glycerin molar ratio of 5:1. CM showed high titratable acidity and stable kinetic behavior, with a progressive increase in conversion, selectivity and yield. CN, on the other hand, showed lower acidity and instability in conversion over time. CM obtained superior results compared to molybdenum catalysts reported in the literature, especially in terms of selectivity. The results highlight the influence of acid site density on catalytic performance and point to CM as promising for glycerin valorization.

Keywords: Solketal, Heterogeneous catalysis, Niobium, Molybdenum, Acetalization

Introdução

A busca por processos catalíticos mais eficientes, sustentáveis e seletivos tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas. Nesse contexto, catalisadores contendo metais de transição, como o nióbio e o molibdênio, têm se destacado por sua versatilidade e ampla gama de aplicações. Catalisadores à base de nióbio apresentam propriedades ácidas e redox que os tornam promissores em reações como esterificação, transesterificação, desidratação e oxidação seletiva (1-4). Sua estabilidade térmica e resistência a ambientes agressivos ampliam seu uso em processos industriais, incluindo na produção de biocombustíveis e químicos finos. Já os catalisadores de molibdênio são amplamente empregados em reações de hidrodesulfurização, oxidação e metátese, sendo valorizados por sua atividade em ambientes aquosos e capacidade de atuação em reações que envolvem transferência de oxigênio e hidrogênio (5-6).

Ambos os elementos vêm sendo estudados em tecnologias voltadas à valorização de resíduos industriais, como a glicerina, um subproduto da produção de biodiesel em diversas aplicações (7-10). Além disso, a crescente produção de glicerina como subproduto da indústria do biodiesel tem motivado pesquisas voltadas à sua valorização por meio de rotas catalíticas. No Brasil, o biodiesel é atualmente adicionado ao diesel fóssil na proporção de 7% em volume. Um grande desafio do programa brasileiro de biodiesel é encontrar usos economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis para a glicerina produzida como subproduto. Embora produtos de cuidados pessoais, sabões, fármacos e alimentos sejam setores que utilizam regularmente a glicerina, eles não são capazes de absorver, sozinhos, todo o volume gerado pela indústria de biodiesel (11).

Nesse sentido, a conversão catalítica da glicerina em solketal tem despertado interesse por se tratar de uma rota promissora de aproveitamento de resíduos, adicionando

valor a um subproduto muitas vezes excedente no mercado. O solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol) é um composto obtido pela acetalização da glicerina com cetona (geralmente acetona) na presença de catalisador ácido. Catalisadores à base de nióbio e molibdênio, portanto, têm demonstrado grande potencial nesse processo, oferecendo vantagens como alta seletividade e condições brandas de reação. O solketal é um aditivo oxigenado de alto valor agregado, utilizado para melhorar propriedades da gasolina e do diesel, como o número de octanas e a estabilidade à oxidação, além de contribuir para a redução de emissões. Sua aplicação também se estende como solvente e intermediário na indústria de especialidades químicas, reforçando a importância de rotas sustentáveis para seu aproveitamento.

Experimental

Materiais e Reagentes

Todos os reagentes foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. Água destilada foi empregada em todas as soluções. O molibdato de amônio tetra hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e o oxalato de nióbio $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos da Sigma-Aldrich.

Síntese do catalisador CM

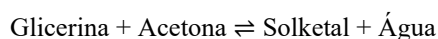
O catalisador à base de molibdênio foi obtido por calcinação direta do molibdato de amônio. 5,0 g de molibdato de amônio tetra hidratado foi pesado e transferido para um cadinho de porcelana limpo. O material foi calcinado em forno tubular (Sanchis) sob atmosfera de ar a 500 °C por 4 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após resfriamento em dessecador, o sólido amarelo-azulado foi armazenado em frasco limpo.

Síntese do catalisador CN

O catalisador de Nb foi preparado por calcinação direta do oxalato de nióbio hidratado. 5,0 g de oxalato de nióbio foram colocados em cadinho de porcelana. O precursor foi submetido a calcinação em forno tubular (Sanchis) a 500 °C por 4 h (rampa de 10 °C/min. O sólido resultante, de coloração branca, foi acondicionado em frasco limpo.

Curva cinética

A eficiência catalítica dos materiais de Nb (CN) e Mo (CM) foi avaliada por meio da reação de acetalização da glicerina com acetona, formando solketal.



Para avaliar o efeito cinético, as condições reacionais foram padronizadas em: 100 mg de catalisador, razão molar acetona:glicerina de 5:1, sob agitação magnética constante. A conversão de glicerina foi monitorada pelo desaparecimento do pico da glicerina e surgimento dos produtos (5-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-dioxano e 4-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-dioxolano) e foi monitorada via

Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). A cinética foi avaliada assumindo-se uma reação de pseudo-primeira ordem em relação à glicerina, de acordo com a equação:

$$\ln \left(\frac{G_0}{G} \right) = kt$$

Em que onde G_0 é a concentração inicial da glicerina, G a concentração no tempo t , e k a constante de velocidade da reação. A constante foi obtida pela inclinação da reta do gráfico $\ln \left(\frac{G_0}{G} \right)$ vs. tempo.

A reação ocorre via mecanismo ácido-catalisado envolvendo a protonação da carbonila da acetona, seguida do ataque nucleofílico do grupo hidroxila da glicerina e posterior ciclização com eliminação de água (11).

Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG-EM)

As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM), da marca Agilent Technologies, modelo 7890B-5977B, utilizando coluna HP-INNOWAX, 30 m x 250 μm x 0,15 μm . As condições utilizadas foram: temperatura do detector 280 °C, temperatura do injetor 250 °C, temperatura do forno 110 °C e razão de split: 1/50.

Quantificação de Sítios Ácidos por Titulação Ácido-Base

A acidez total dos catalisadores foi determinada por titulação ácido-base. Inicialmente, 25 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) padronizado a 0,1025 mol/L foram adicionados a 100 mg do catalisador. A suspensão foi mantida sob agitação constante por 3 horas para garantir o equilíbrio. Após o tempo de contato, o excesso de base remanescente foi titulado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) padronizado a 0,0967 mol/L. O volume gasto para a titulação do branco (NaOH sem catalisador) foi de 26,00 mL. A diferença entre o volume de HCl gasto na amostra e no branco foi utilizada para calcular a acidez consumida pelo catalisador, expressa em mmol de sítios ácidos por grama de material.

Caracterizações

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X da UFMG, com difratômetro Anton Paar XRDymanic-500 e radiação de Cu em ângulo alto. A espectroscopia na região do infravermelho foi feita no Laboratório de Espectroscopia Vibracional (LEV) da UFMG, com FTIR RX-1 (Perkin Elmer) via RTA. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (g) a 77 K foram obtidas com o Autosorb iQ2 (Quantachrom 2.0), após degaseificação das amostras (100 mg) a 100 °C por 12 h. A área específica foi calculada pelo método BET (P/P_0 : 0,05–1,00) e a distribuição de poros pelo método BJH (P/P_0 > 0,35). A análise de FRX foi feita no Laboratório de Materiais Avançados (LMA) da UFMG, com espectrômetro

Epsilon 1 (Malvern PANalytical) e curvas de calibração para Nb e Mo.

Resultados e Discussão

Os materiais obtidos foram investigados por diferentes técnicas de caracterização para determinação de suas propriedades químicas, físicas, estruturais e entendimento de suas propriedades catalíticas.

A partir da análise de difração de raios-X (DRX) foi possível identificar as fases formadas. Os dados foram analisados com o software Search Match® e comparados com o banco de dados PDF2.

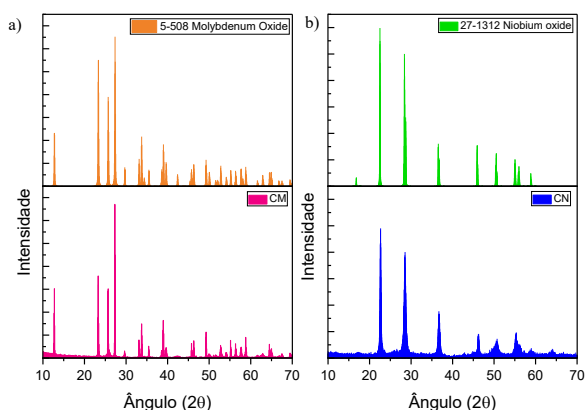


Figura 1. Difratoformas de raios X dos catalisadores (a) CM e (b) CN.

A fase cristalina óxido de molibdênio (MoO_3) ortorrômbico foi identificada pela verificação de seus picos característicos em 2θ por meio da comparação com a ficha cristalográfica padrão ICDD 5-508. O difratograma de raios X apresentado na figura 1(a) apresentou um perfil de picos bem definidos que pode ser comparado com aquele obtido na literatura (12), que realizou estudos envolvendo esse material em sua forma pura e com modificações térmicas. De modo semelhante, a fase cristalina óxido de nióbio (Nb_2O_5) monoclinico foi identificada pela correspondência com a ficha padrão ICDD 27-1312 como mostrado na figura 1(b). Além disso, outros autores foram capazes de obter o mesmo material possibilitando a comparação e posterior confirmação da síntese (15).

As figuras 2 e 3 apresentam os espectros na região do infravermelho (FTIR) dos catalisadores CM e CN, respectivamente. No FTIR do CM, são observadas bandas características atribuídas às ligações Mo=O (979 e 803 cm^{-1}), Mo-O-Mo (557 cm^{-1}) e Mo-OH (1133 cm^{-1}), consistentes com a formação de óxidos mistos de molibdênio. A presença desses sinais corrobora a efetiva conversão do precursor em espécies oxidadas após o tratamento térmico, indicando a formação de estruturas policondensadas típicas de MoO_3 .

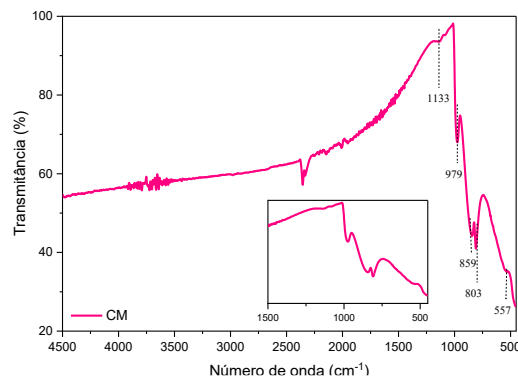


Figura 2. Espectro na região do infravermelho do catalisador CM.

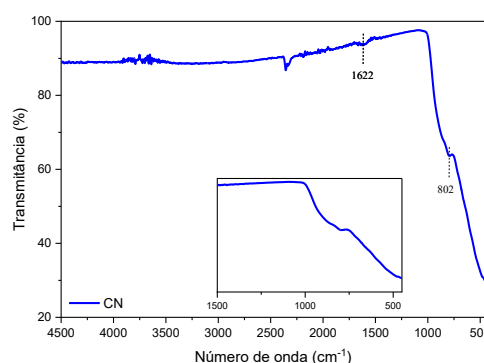


Figura 3. Espectro na região do infravermelho do catalisador CN.

Já no FTIR as atribuições dos catalisadores CM e CN estão resumidas na Tabela 1 e são consistentes com dados da literatura.

Tabela 1. Atribuições de pico FTIR para CM e CN.

Número de onda CM (cm^{-1})	Número de onda CN (cm^{-1})	Atribuição	Referência
-	1622	Vibração de água	15
1133	-	Modo de vibração da ligação Mo-OH	12, 13
979	-	Modo de alongamento assimétrico Mo=O	12, 14
859	-	Modos vibracionais de flexão de Mo-O-Mo	12, 14
-	804	Modo de alongamento simétrico das espécies de Nb=O de superfície, presentes em estruturas octaédricas de NbO_6 altamente distorcidas	15
803	-	Mo=O	12, 14
557	-	Mo-O-Mo	12, 14

A espectroscopia Raman, figura 4, também fornece informações sobre vibrações moleculares assim como FTIR, mas de forma diferente, sendo complementar. Nessa técnica os modos vibracionais das ligações metal-oxigênio são dependentes da ordem de ligação (12). As atribuições são assinaladas na tabela 2.

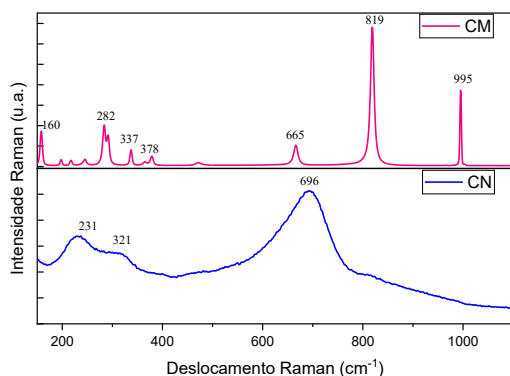


Figura 4. Espectro Raman dos catalisadores CM e CN.

Tabela 2. Atribuições de banda Raman para CM e CN.

Número de onda CM (cm ⁻¹)	Número de onda CN (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
995 e 819		A _g , Estiramento M=O	12
	696	Estiramento simétrico dos poliedros Nb–O	15
665		B _{2g} , B _{3g} , Estiramento O–M–O	12
378		B _{1g} , Tesoura O–M–O	12
337		A _g , B _{1g} , Desdobramento O–M–O	12
	321	Dobramento ou Estiramento assimétrico Nb–O	15
282		B _{2g} , Balanço O–M–O	12
	231	Estiramento Nb–O–Nb	15
160		A _g , modo de cadeia rígida translacional de MoO ₄	12
	123	Modos externos	15

As bandas observadas para o CN corroboram com a estrutura esperada do óxido de nióbio, indicando a presença de fases cristalinas pseudo-hexagonal ou ortorrômbica, conforme sugerido pelos modos vibracionais em 696 e 231 cm⁻¹. A ausência de um pico pronunciado próximo a 960

cm⁻¹ sugere um baixo grau de desordem estrutural e menor concentração de grupos ácidos superficiais (15).

A propriedade porosa dos catalisadores foi estudada via adsorção física de N₂ (g). As isotermas de adsorção/dessorção e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores estão apresentadas na figura 5.

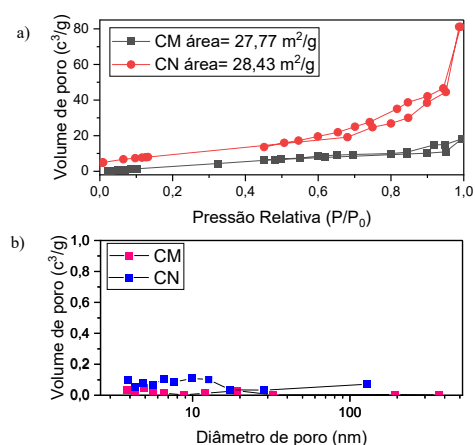


Figura 5. (a) isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (g) e (b) distribuição de tamanho dos poros dos catalisadores CM e CN.

Por meio do ensaio de área superficial foi possível perceber que devido ao fato que os materiais apresentaram baixo valor de área específica BET, iguais a 28 m²g⁻¹, a ação dos catalisadores não se deu por conta de adsorção. As isotermas apresentadas na figura 5 (a) indicam a ausência de poros, sendo do tipo II, de acordo com a classificação sugerida pela IUPAC, típica de materiais não porosos. Em concordância, a formação de uma pequena histerese em faixas de pressão relativa de 0,98 a 0,35, deve estar associada a uma porção de poros interpartículas, formados para materiais que apresentam agregados similares a escamas ou fendas (16). Esses poros analisados pelo método BJH (17) (figura 5 (b)), apresentam distribuição de tamanho com diâmetros menores que 100 nm. O que indica a presença de poros mesoporosos (2–50 nm) e, possivelmente, macroporos menores (até 100 nm). Essa característica pode ser benéfica ao ampliar o acesso aos sítios ativos, melhorando o transporte de massa e podendo favorecer reações catalíticas, principalmente aquelas envolvendo moléculas maiores ou em meios líquidos/gasosos.

A análise de fluorescência de raios X possibilitou ainda estabelecer a proporção (concentração) dos cátions centrais nos dois materiais sendo de 63,88 % de Mo no CM e 67,71 % de Nb no CN. Essa composição é relevante, pois os metais podem atuar como centro ativo catalítico ou influenciar propriedades eletrônicas e estruturais importantes para o desempenho catalítico. Além disso, a diferença na proporção entre os dois materiais sugere variação no grau de incorporação na estrutura.

A transformação térmica utilizada nas sínteses promoveu a decomposição do sal e do oxalato e a formação de óxidos

mistos de molibdênio ($\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$) e de óxido de nióbio (Nb_2O_5), como indicado pelas caracterizações feitas.

A quantificação da acidez superficial é relevante na avaliação desses catalisadores, pois em reações ácido-catalisadas, a quantidade e a força dos sítios ácidos influenciam diretamente a atividade e a seletividade catalítica. A acidez obtida por meio de titulação ácido-base dos catalisadores CM e CN foi determinada como sendo $13,3 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Comparando os resultados obtidos com a literatura recente, materiais contendo nióbio, como Nb_2O_5 incorporado em zeólitas SAPO-34, apresentaram acidez de $0,92 \text{ mmol g}^{-1}$ (18), enquanto catalisadores à base de molibdênio, como MoO_3 suportado em sílica, apresentaram acidez inferior, com valores médios de $0,65 \text{ mmol g}^{-1}$ (19). É possível inferir que o catalisador CM, com maior concentração de sítios ácidos, tende a apresentar melhor desempenho em reações que dependem fortemente da acidez do material, enquanto o catalisador CN pode apresentar atividade catalítica limitada devido à menor densidade de sítios ativos.

O estudo da acetalização do glicerol foi realizado utilizando a glicerina P.A. Para isso, foi construída uma curva de calibração de glicerina com padrões de glicerol P.A. (99,5 %) (figura 6).

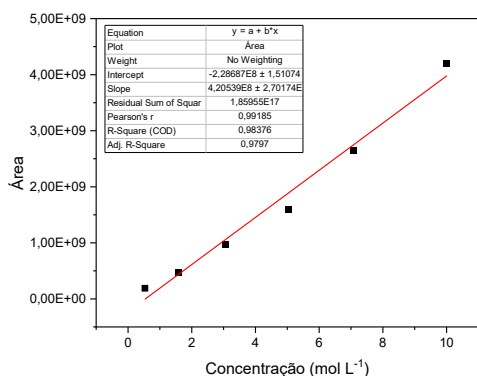


Figura 6. Curva de calibração de glicerina para quantificação.

O cálculo da conversão do glicerol e rendimento e seletividade do solketal foram obtidos empregando as seguintes equações:

$$\text{Convers\~ao (\%)} = 100 - \left[\left(\frac{\text{Concentra\~ao final de glicerol}}{\text{Concentra\~ao inicial de glicerol}} \right) \times 100 \right]$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Área do pico de solketal}}{\text{Soma da área dos produtos}} \times 100$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \text{Convers\~ao} \times \text{Seletividade}$$

Para o catalisador CM, observou-se um aumento contínuo na conversão da glicerina, na seletividade para solketal e no rendimento ao longo do tempo de reação (figura 7). Apesar da conversão absoluta ser considerada baixa, a seletividade manteve-se elevada em todas as condições, indicando que dentre os produtos formados, há formação majoritária do solketal desejado, com mínima formação de subprodutos.

Esse comportamento está alinhado com a alta densidade de sítios ácidos, que favorece a formação e a estabilidade do produto alvo sem promover reações paralelas por meio da estabilização do intermediário carbocatiônico. Resultados semelhantes são reportados na literatura, onde seletividades superiores a 80% também foram observadas para sistemas catalíticos com elevada acidez. Além disso, estudos indicam que o isômero com anel de seis membros apresenta menor estabilidade, o que contribui para a formação preferencial do isômero de cinco membros, o solketal, corroborando os resultados obtidos neste trabalho (18).

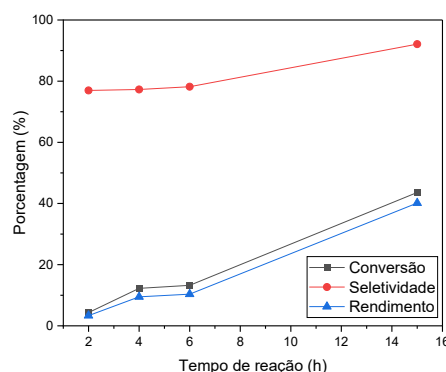


Figura 7. Curva cinética para o catalisador CM.

Em contrapartida, o catalisador CN apresentou um perfil cinético mais instável (figura 8). Esse comportamento sugere possível desativação temporária do catalisador ou variações nas condições locais da reação, como acúmulo de água, que poderia influenciar o equilíbrio da acetalização (11). Resultados semelhantes são discutidos na literatura, onde a presença de água é apontada como fator limitante na estabilidade e eficiência da reação. Para mitigar esse efeito, tem sido empregadas estratégias como o uso de solventes orgânicos para extração do produto, sistemas em refluxo (19) e o desenvolvimento de catalisadores com características hidrofóbicas (20). Além disso, a seletividade inicial para solketal foi alta, mas diminuiu progressivamente com o tempo, indicando a formação crescente de subprodutos em tempos de reação mais longos.

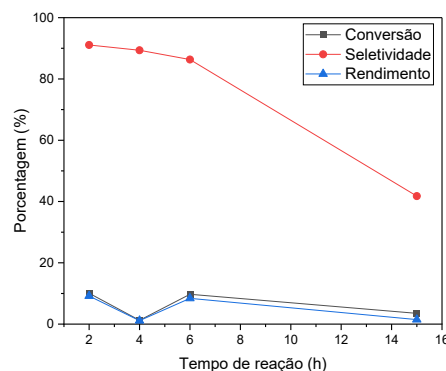


Figura 8. Curva cinética para o catalisador CN.

Os resultados obtidos para o catalisador CM são bastante promissores quando comparados à literatura recente. Em estudos envolvendo materiais à base de nióbio para a acetalização da glicerina, foram reportadas conversões de 40–60% com seletividades superiores a 90% após 6–8 horas de reação (21–23). No presente trabalho, embora a conversão obtida com o CM tenha sido relativamente baixa em termos absolutos, a elevada seletividade para a formação de solketal, mantida mesmo após longos tempos de reação, é um indicativo da qualidade catalítica do material. Além disso, o aumento contínuo do rendimento ao longo do tempo mostra que o CM possui estabilidade em meio reacional, uma boa resposta para a aplicação industrial.

Conclusões

Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados catalisadores contendo molibdênio (CM) e nióbio (CN) para aplicação na reação de acetalização da glicerina com acetona, visando a produção de solketal. A caracterização ácido-base realizada por titulação revelou que o CM apresenta uma acidez titulável significativamente maior que o CN, o que influenciou diretamente o desempenho catalítico de cada material.

Comparando com dados recentes da literatura, o desempenho do CM supera catalisadores de molibdênio já reportados, especialmente pela boa seletividade, enquanto o CN apresentou comportamento condizente com catalisadores de nióbio de menor acidez descritos em outros estudos.

Dessa forma, o catalisador CM se mostra um material promissor para aplicações em processos de valorização de glicerina, especialmente em aplicações onde a alta seletividade e pureza do solketal são mais relevantes do que a conversão total, sendo possível futuramente otimizar parâmetros como temperatura, razão molar e tempo de reação para alcançar maior eficiência global e reforçando a importância da densidade de sítios ácidos no desenvolvimento de catalisadores eficientes para a produção de compostos com valor agregado como o solketal.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Materiais Avançados (LMA) e ao Núcleo de Extensão e Prestação de Serviços (NEPS) pelo suporte técnico e estrutural, e às agências CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo financiamento e incentivo à pesquisa.

Referências

1. M. Trejda, K. Stawicka, A. Dubinska, M. Ziolk, *Catal. Today*, **2012**, 187, 129–134.

2. L.-Z. Yu, X.-W. Zhang, F. Wang, J. Xu, B. Xue, *Appl. Catal. A* **2024**, 678, 119729.
3. Gonçalves, I.M., Chaves, D.M., da Silva, V.L., Peternelli, L.A., Barbosa, M.H.P., Teófilo, R.F. *Biomass Bioenerg.* **2024**, 188, 107330.
4. S. Mahendran, V.V. Srinivasan, G. Karthikeyan, M.P. Pachamuthu, *Mol. Catal.* **2021**, 510, 111682.
5. Hongtao Liu, Xueli Wang, Wenjie Zhang, Jiawei Wen, Junlian Wang, Jianzhong Ye, Youbei Zhan, Guoyong Huang, Shengming Xu, *Journal of Environmental Management*, **2025**, v. 380, 125029.
6. S. Cotchim, S. Kongkaew, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, W. Limbut, *Talanta*. **2024**, v. 272 125755.
7. Zhou, C. H.; Beltramini, J. N.; Fan, Y. X.; Lu, G. Q., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 27, 527.
8. Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Pina, C. D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4434.
9. Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F.; *Green Chem.* **2008**, 10, 13.
10. Jérôme, F.; Pouilloux, Y.; Barrault, J.; *ChemSusChem* **2008**, 1, 586.
11. P.A. Oliveira; R.O.M.A. Souza; C.J.A. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, 27, 1832–1837.
12. C.P. Anaswarakrishna; M.S. Swapna; S. Sankararaman, *Appl. Surf. Sci.* **2025**, 684, 161823.
13. A. Gopala Krishna; R.V.S.S.N. Ravikumar; T. Vijaya Kumar; S. Daniel Ephraim; B. Ranjith; M. Pranoy; S. Dola, *Mater. Today Proc.* **2016**, 3, 54–63.
14. S. Kothaplamoottil, S. Akshay, K.K.P. Vinod, V.T.P. Rajendra, *Clean Technol. Environ. Policy* **2019**, 21, 1557–1566.
15. N. B. Ribeiro. *Materiais de Óxido de Nióbio: síntese, caracterização e aplicações*. Universidade Federal de Uberlândia, **2023**.
16. Kruk, M.; Jaroniec, M. *Chemistry of Materials*, **2001**, v. 13, 3169–3183.
17. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, **1951**, n. 1, 373–380.
18. Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Ghaziaskar, H. S.; Xu, C. C. *Fuel* **2014**, 117, 470–477.
19. Deutsch, J.; Martin, A.; Lieske, H. *J. Catal.* **2007**, 245(2), 428–435.
20. Li, L.; Qu, Y.; Liu, X.; Wang, Y. *Green Chem.* **2012**, 14(6), 1611.
21. X. Wang, N. Lu, Y. Fu, C. Lu, M. Guan, K. Wang, H. Yu, *Chin. J. Chem. Phys.* **2023**, 36(3), 319–328.
22. M. Myradova, A. Węgrzynowicz, A. Węgrzyniak, M. Gierada, P. Jodłowski, J. Łojewska, J. Handzlik, P. Michorczyk, *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 2134–2145.
23. S. H. Bakhtiar, A. Ismail, S. Ali, F. Raziq, S. A. Hussain, A. Zada, W. Dong, M. Zahid, Q. Fu, *Inorg. Chem. Commun.* **2024**, 159, 111835.