

Síntese e caracterização de óxidos à base de cério e nióbio pelos métodos de Pechini modificado e de complexação metal-quitosana

Dhara B. A. Pryston^{1*}, Thatiane V. S. Martins¹, Wemerson N. Silva¹, Renato S. Ferreira¹, Jailma B. Santos¹, Daniel. S. V. Ferreira¹, Rodrigo S. Viana², Mario R. Meneghetti¹, Simoni M. P. Meneghetti¹

¹ Grupo de Catálise e Reatividade Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n°, Maceió-AL – 57072-970, Brasil. *dhara_b@hotmail.com

² Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n°, Maceió-AL – 57072-970, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Sistemas catalíticos eficientes para conversão de biomassa em produtos valiosos têm sido extensivamente pesquisados, destacando-se os catalisadores heterogêneos devido às múltiplas vantagens que oferecem, como a facilidade de reutilização. Portanto, neste estudo, foram sintetizados uma variedade de óxido à base de Ce e/ou Nb variando a carga teórica de nióbio em 5, 15 e 25%, empregando duas metodologias de síntese: o método de Pechini e o método de complexação metal-quitosana. Assim, com o intuito de elucidar as propriedades estruturais, texturais e eletrônicas, os catalisadores foram amplamente caracterizados por diversas técnicas físico-químicas de análise. Resultados interessantes como distorções na rede cristalina e redução nos valores de *band gap* devido a adição do nióbio foram observados, além de uma boa estabilidade térmica. Assim, foi observado que o uso de precursores sustentáveis, como o glicerol e a quitosana, é eficaz na produção de óxidos metálicos. Além disso, estudos preliminares indicam que os sistemas são ativos e seletivos a 5-HMF, sendo observadas, para os óxidos mistos, conversão de frutose ~80% e rendimento a 5-HMF de ~34% para os óxidos mistos em 6 horas.

Palavras-chave: óxidos de metais, cério, nióbio, quitosana, glicerol.

ABSTRACT - Efficient catalytic systems for the conversion of biomass into valuable products have been extensively researched, with heterogeneous catalysts standing out due to the multiple advantages they offer, such as ease of recovery and reuse. Therefore, in this study, a variety of Ce and/or Nb-based oxides were synthesized, varying the theoretical niobium load by 5, 15 and 25%, using two synthesis methodologies: the Pechini method and the metal-chitosan complexation method. Thus, in order to elucidate the structural, textural and electronic properties, the catalysts were extensively characterized by several physicochemical analysis techniques. Interesting results such as distortions in the crystal lattice and progressive reduction in band gap values due to the addition of niobium were observed, in addition to good thermal stability. Thus, it was observed that the use of sustainable precursors, such as glycerol and chitosan, is effective in the production of metal oxides. Furthermore, preliminary studies indicate that the systems are active and selective to 5-HMF, with fructose conversion of ~80% and 5-HMF yield of ~34% being observed for mixed oxides in 6 hours.

Keywords: metal oxides, cerium, niobium, chitosan, glycerol.

Introdução

A biomassa é considerada uma fonte sustentável promissora de combustível e energia para o futuro (1). O processamento da biomassa, em especial os carboidratos, em uma ampla gama de produtos com potencial comercial, como o 5-HMF, tem atraído atenção dos pesquisadores.

Neste contexto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos seletivos e eficientes é crucial, pois visam superar as dificuldades relacionadas a separação e reutilização, além da alta nocividade ao meio ambiente dos sistemas homogêneos (2). Os óxidos de metais são catalisadores amplamente empregados, destacando-se por

suas propriedades ácido-básicas e resistência à desativação (3).

Os óxidos de cério e nióbio são materiais catalíticos de grande relevância, uma vez que já são empregados em diversos processos. Essas aplicações se fundamentam em um conjunto de propriedades específicas que ambos apresentam. O CeO_2 exibe, dentre outras características, elevada estabilidade química, alta concentração de vacâncias de oxigênio e alta mobilidade do oxigênio. O Nb_2O_5 , por sua vez, ganha destaque pela sua acidez pronunciada e estabilidade em meio aquoso. Considerando que a combinação de óxidos leva à formação de novos materiais com propriedades distintas em relação aos óxidos originais e proporciona uma possível modulação no desempenho catalítico, tais sistemas são interessantes no campo da catálise (4-5).

No entanto, para que os óxidos mistos atuem como catalisadores competitivos, é fundamental empregar um método de síntese que seja de fácil manuseio e promova uma dispersão e distribuição homogênea dos componentes (4). Dentre vários métodos de síntese reportados na literatura, destaca-se o método de Pechini pelas suas vantagens como simplicidade, baixo custo e temperatura branda de síntese. De forma geral, consiste em três etapas fundamentais (i) reação de complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico, (ii) adição do poliol, geralmente o etilenoglicol, para formação de uma rede polimérica e, por fim, (iii) a calcinação. Uma modificação interessante é substituição do etilenoglicol pelo glicerol - matéria-prima renovável e coproduto da obtenção do biodiesel - que pode contribuir na agregação de valor à cadeia sustentável do biodiesel em escala industrial (6-9).

Outro método que merece destaque pela sua simplicidade é o método de complexação metal-quitosana, que consiste na formação de partículas híbridas compostas pelo precursor do metal e o biopolímero quitosana (10). É importante mencionar que a quitina, matéria-prima da quitosana, é amplamente extraída a partir de conchas de crustáceos, considerados resíduos da indústria de processamento de frutos do mar (11).

Portanto, neste estudo, uma variedade de óxidos de cério e nióbio foram sintetizados pelos métodos de Pechini e complexação metal-quitosana. O objetivo principal foi explorar rotas de sínteses que possam agregar valor a produtos/ resíduos amplamente disponíveis e estabelecer a relação entre as propriedades estruturais e texturais dos sistemas obtidos.

Experimental

1- Método de Pechini

Inicialmente, foram preparadas separadamente as soluções aquosas de nitrato de cério hexahidratado e/ou

oxalato amoniacal de nióbio, bem como a do ácido cítrico, seguindo a proporção mássica 3:1 (ácido cítrico: metal). Na etapa seguinte, as soluções de ácido cítrico e a do precursor metálico foram misturadas por 30 minutos à 70 °C para a formação do citrato metálico. Em relação aos óxidos mistos, a única modificação no procedimento é que foi necessária uma prévia homogeneização entre as soluções dos precursores de nióbio e cério por 10 minutos em 30 °C e ambos foram inseridos simultaneamente à solução de ácido cítrico, respeitando variações na proporção mássica de cério e nióbio CeNb_x ($x = 5, 15$ e 25%). Em seguida, foi adicionado o glicerol, na proporção molar de 60:40 em relação a quantidade de ácido cítrico, à solução do citrato metálico, mantendo-a sob agitação vigorosa a 70 °C por 2 horas para garantir a homogeneidade do sistema. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 130 °C com o intuito de promover a reação de poliesterificação e a subsequente formação da resina polimérica. A Última etapa consistiu no processo de calcinação.

2- Método de Complexação metal-quitosana.

A síntese dos catalisadores puros e mistos foi realizada na proporção mássica quitosana: metal (precursor) de 1:3. Inicialmente, as soluções aquosas dos precursores metálicos (nitrato de cério hexahidratado e/ou oxalato amoniacal de nióbio) foram preparadas e, em seguida, a quitosana solubilizada em uma quantidade adequada da solução de ácido acético (5% v/v), usando um agitador mecânico. Na etapa seguinte, a solução dos precursores foi adicionada à solução do polímero, sendo completamente homogeneizadas com o auxílio de um agitador mecânico. Em relação aos óxidos mistos, a única diferença é que nessa etapa ambos os precursores foram inseridos simultaneamente, respeitando a proporção em massa de cério e nióbio CeNb_x ($x = 5, 15$ e 25%). Finalmente, para precipitação do material, a solução metal-quitosana foi adicionada gota a gota a uma solução de NH_4OH (50% v/v), sob agitação moderada e à temperatura ambiente. As esferas formadas foram separadas da solução por meio de filtração e secas à temperatura ambiente durante 48 h. Para o óxido de nióbio puro, a etapa final consistiu na formação de sólidos semelhantes a placas, que também foram secas por 48 horas.

Independentemente do método, os óxidos foram calcinados seguindo duas etapas de calcinação. Na primeira, utilizou-se 280 °C (para o óxido de cério e óxidos mistos) ou 350 °C (para o óxido de nióbio), após finalização os materiais foram macerados e peneirados (granulometria de 100 mesh). Finalmente, todos os catalisadores foram calcinados na temperatura de 550 °C por 4 h, para formar o material desejado.

Com intuito de facilitar a compreensão, a Tabela 1 lista todos os sistemas sintetizados.

Tabela 1. Código dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Método	Código
CeO ₂	Pechini	Ce Pec
Nb ₂ O ₅		Nb Pec
CeO ₂ com 5% de Nb		CeNb5Pec
CeO ₂ com 15% de Nb		CeNb15Pec
CeO ₂ com 25% de Nb		CeNb25Pec
CeO ₂	Complexação metal-quitosana	Ce Qui
Nb ₂ O ₅		Nb Qui
CeO ₂ com 5% de Nb		CeNb5 Qui
CeO ₂ com 15% de Nb		CeNb15 Qui
CeO ₂ com 25% de Nb		CeNb25 Qui

Todos os catalisadores sintetizados foram amplamente caracterizados pelas técnicas de: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de Raios-X, fisissorção de nitrogênio (BET e BJH), espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e dessorção a temperatura programada (TPD-NH₃ e TPD-CO₂).

3- Estudo preliminar da conversão da frutose

Segundo condições otimizadas em trabalhos anteriores (6), as reações foram realizadas usando 0,016 g de frutose, 2 mL de água deionizada e 0,003g de catalisador (% em relação a frutose). As reações foram conduzidas a 160°C, em tempos reacionais de 1 a 6 horas.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas da análise termogravimétrica. Independentemente do método utilizado, foi possível observar a presença de um discreto evento térmico em temperaturas inferiores a 100°C, atribuído a liberação da água fisissorvida. Além disso, também foi confirmado a ausência de matéria orgânica nos óxidos sintetizados, indicando a efetividade do processo de calcinação (12).

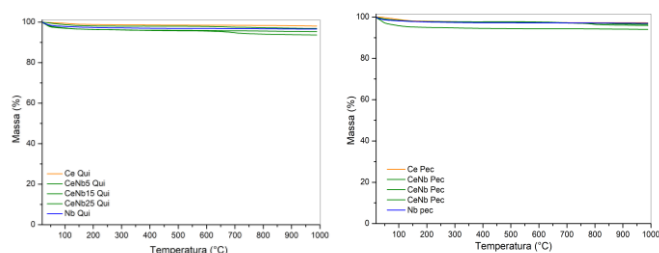


Figura 1. Curvas das análises termogravimétricas.

A ausência de matéria orgânica também foi verificada pela análise de FTIR, na qual, para ambos os métodos, foram observadas apenas bandas associadas à deformação angular da água adsorvida nas superfícies do material, ao estiramento da hidroxila e, por fim, da ligação metal-oxigênio, característica típica dos óxidos (6), conforme apresentado na Figura 2.

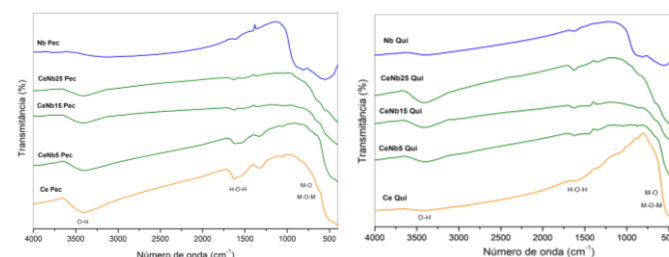


Figura 2. Espectros de FTIR dos óxidos.

A Figura 3, apresenta os espectros Raman dos óxidos sintetizados. O óxido de cério, tanto pelo método de Pechini quanto por complexação metal-quitosana, exibiu para banda em torno de 468 cm⁻¹, que é relacionada ao alongamento simétrico da unidade Ce-O. Já para os óxidos de nióbio foram observadas bandas correspondentes às vibrações de estiramento das ligações Nb-O-Nb do poliedro octaédrico distorcido, ao modo de estiramento das espécies Nb=O e modos de flexão das ligações Nb-O-Nb (13-14). Finalmente, para os óxidos mistos (Qui e Pec), os espectros mostraram perfis semelhantes aos materiais de origem. No entanto, a houve uma redução significativa da banda em torno de 468 cm⁻¹ com o incremento de nióbio. Estudos na literatura (14-16), sugerem tal fato pode ser associado a presença de defeitos/ distorção na rede devido à incorporação de nióbio.

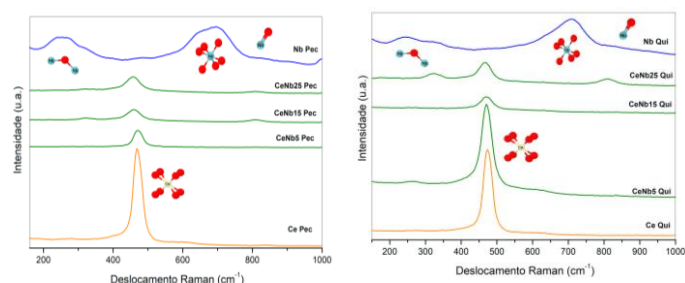


Figura 3. Espectros Raman dos catalisadores sintetizados.

As mudanças estruturais com o incremento do nióbio também foram observadas por difração de Raios-X. Os difratogramas estão apresentados na Figura 4. O óxido de cério, independente da síntese, exibiu planos cristalinos correspondentes a formação de uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (JCPDS No. 34-0394). Por outro

lado, os óxidos de nióbio exibiram a formação predominante da fase ortorrômbica (T Nb₂O₅-JCPDS 30-0873), mas não se pode descartar a presença da fase pseudo-hexagonal (TT Nb₂O₅ - JCPDS 280317) (17). Para os óxidos mistos apenas foi possível identificar reflexões correspondentes à estrutura fluorita do CeO₂, sem indicativos que confirmem a presença do pentóxido de nióbio.

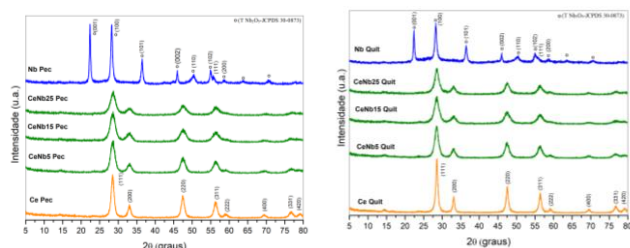


Figura 4. Padrões de difração de Raios-X dos óxidos sintetizados.

Por meio do Refinamento de Rietveld, foram observadas modificações nos valores de parâmetros de rede *a* indicando as pequenas distorções na rede cristalina pela possível substituição do Ce⁺⁴ pelo Nb⁺⁵, que tem raio iônico menor (12, 15), conforme mostra a Tabela 2. Tais resultados também foram confirmados pelos valores de tamanho do cristalito, pois uma redução progressiva foi observada com o aumento da quantidade nióbio, sugerindo uma distorção na rede que dificulta o crescimento do cristal de cério (12, 14).

Tabela 2. Parâmetros da célula unitária e tamanho médio do cristalito.

Catalisador	A (Å)	Tamanho médio do cristalito (nm)
Ce Pec	5.41767	9,1
Nb Pec	-	19,9
CeNb5 Pec	5.41751	6,6
CeNb15 Pec	5.41146	5,8
CeNb25 Pec	5.4073	5,7
Ce Qui	5.41167	14,4
Nb Qui	-	18,9
CeNb5 Qui	5.41880	7,7
CeNb15 Qui	5.41524	5,4
CeNb25 Qui	5.41178	6,8

As propriedades estruturais como área superficial, distribuição de volume de poros e volume de poros foram avaliadas pelo método de fisssorção de N₂. Independente da síntese, de acordo com a IUPAC, as isotermas foram classificadas como do tipo IV, o que geralmente está relacionado à condensação capilar nos mesoporos, e

apresentaram loops de histereses do tipo H3, sugerindo a presença de poros no formato de fendas (18).

Na Tabela 3 estão apresentados os valores das propriedades texturais dos catalisadores. Assim, para os óxidos mistos sintetizados pelo método de Pechini, inicialmente há um aumento da área superficial com a adição de nióbio (5%), mas as progressivas adições fazem com que haja uma redução nos valores, que pode ser justificado pelo efeito de bloqueio dos poros (19), sendo corroborado pelo decréscimo nos valores de volume dos poros. Por outro lado, os sistemas sintetizados pelo método metal-quitosana apresentaram um aumento das áreas dos óxidos mistos, em comparação ao Ce (Qui).

Tabela 3. Resultados das análises das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.

Materiais	a _{SBET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)
Ce (Pec)	70,6	0,161
Ce (Qui)	32,98	0,045
Nb (Pec)	48,55	0,127
Nb (Qui)	56,28	0,167
CeNb5 (Pec)	95,19	0,181
CeNb5 (Qui)	59,73	0,058
CeNb15 (Pec)	55,36	0,156
CeNb15 (Qui)	69,99	0,110
CeNb25 (Pec)	56,13	0,100
CeNb25 (Qui)	66,39	0,132

a_{SBET}: BET área superficial específica; V_p: volume de poro.

Levando em consideração que os aspectos morfológicos também podem ser fundamentais para explicar comportamento catalítico, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. As micrografias constataram, que independentemente da síntese, os óxidos de cério e os óxidos mistos exibiram morfologias semelhantes, com agregado de esferas não-uniformes, enquanto para o Nb (Pec) e (Qui) foram revelados formatos semelhantes a lascas, com irregularidades na superfície.

Além das técnicas já discutidas, os sítios ácidos têm sido associados como fator determinante na conversão de biomassa, o que destaca a relevância de sua quantificação para futuras aplicações (5-6). Neste contexto, os sítios ácidos e básicos foram avaliados por TPD de NH₃ e CO₂, respectivamente, e os resultados estão apresentados na Tabela 4. Como já esperado, o Nb (Quit) e o Nb(Pec), apresentaram uma propriedade ácida superior em comparação ao óxido de cério, independentemente do método (15). Após a adição do nióbio, é visível o aumento da densidade total de sítios ácidos, indicando a mudança na acidez do material com o aumento do conteúdo de Nióbio (4)(21). Já a basicidade dos óxidos de cério e nióbio analisadas pela adsorção de CO₂ indica claramente a

presença de sítios básicos nos óxidos sintetizados, principalmente associados à presença de Ce nos materiais. No entanto, observa-se que a basicidade diminui com a adição de nióbio nos óxidos mistos.

Tabela 4. Quantidade de sítios ácidos e básicos para os óxidos sintetizados.

Materiais	Sítios básicos totais (mmol CO ₂ g ⁻¹)	Sítios ácidos totais (mmol NH ₃ g ⁻¹)
Ce Pec	21	318
Nb Pec	7	433
CeNb5 Pec	8	410
CeNb15 Pec	10	931
CeNb25 Pec	13	830
Ce Qui	34	331
Nb Qui	7	417
CeNb5 Qui	31	727
CeNb15 Qui	25	521
CeNb 25 Qui	16	710

Todas as técnicas aqui descritas confirmam a eficácia da produção de óxidos de cério com vários teores de nióbio. Mas estudos na literatura reportam que a combinação efetiva de óxidos de metais provoca mudanças ópticas e eletrônicas, que são investigadas por espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS). Realmente, para os óxidos mistos, independentemente do método de síntese, houve um deslocamento da banda de absorção para comprimento de ondas maiores. Estudos reportam que isso ocorre devido à transição de transferência de carga metal-metal (MMCT) pela formação de ligações bimetálicas (Nb-O-Ce)(13).

Na Tabela 5, estão apresentados os valores do *band gap* dos materiais, calculados pelo método de Tauc. Os óxidos mistos, independentemente da síntese empregada, apresentaram uma redução significativa no valor de *band gap* que evidenciam alterações notáveis nas propriedades eletrônicas dos materiais, que pode ser devido a vacâncias de oxigênio e/ou criação de defeitos que podem ser causados pela introdução de espécies (22-23).

Tabela 5. Energias de *band gap* dos catalisadores.

Materiais	<i>Band gap</i> (eV)
Ce Pec	2,61
CeNb5 Pec	2,50
CeNb15 Pec	2,48
CeNb25 Pec	2,35
Nb Pec	2,90
Ce Qui	2,64
CeNb5 Qui	2,40
CeNb15 Qui	2,26

CeNb25 Qui	2,19
Nb Qui	2,94

Após a caracterização completa dos materiais, os óxidos foram utilizados na conversão da frutose em um estudo preliminar, cujos resultados se mostraram promissores. Assim, observou-se um rendimento máximo próximo a 34% para 5-(hidroximetil) furfural e uma conversão de ~80% para os óxidos mistos sintetizados pelo método de Pechini, em 6 horas reacionais. Esses resultados indicam que a acidez aprimorada pela adição de nióbio (ver Tabela 4) aos materiais mistos contribuiu significativamente para a conversão observada e rendimento obtido (4). Não se pode deixar de enfatizar também que em apenas duas horas reacionais, o CeNb25 Pec já alcançava seletividade próxima a 45% para HMF.

Conclusões

Neste estudo foram sintetizados uma variedade de óxidos à base de cério e/ou nióbio empregando o método de Pechini e de complexação metal-quitosana. As análises evidenciaram que a incorporação do nióbio ao óxido de cério provocou mudanças como a diminuição da intensidade da banda para os óxidos mistos em torno 468 cm⁻¹ nos espectros de Raman, alterações nos parâmetros de rede e uma redução significativa nos valores de *band gap*. Pelas análises de fissionamento de nitrogênio foram obtidos perfis isotérmicos do tipo IV, que com loops de histereses do tipo H3 para todos os catalisadores. O MEV revelou que os catalisadores de Ce e óxidos mistos possuem uma morfologia semelhante a um agregado de esferas não uniformes. Por outro lado, as micrografias das amostras de Nb mostraram um formato parecido com lascas (ou escamas), com irregularidades na superfície. A ampla caracterização desses materiais mostrou que as propriedades texturais, eletrônicas e estruturais são comparáveis e promissoras para uma futura aplicação na conversão da frutose. Além disso, é possível verificar a eficácia de usar precursores ambientalmente amigáveis, como quitosana e glicerol, para produção de catalisadores. Os estudos preliminares na conversão da frutose mostraram resultados satisfatórios com conversão máxima ~80% e rendimento de ~34% a 5-HMF para os óxidos mistos em 6 horas, sugerindo que tais materiais são ativos e seletivos a 5-HMF. Em suma, ambos os métodos se mostraram eficazes na produção dos materiais, apresentando, contudo, vantagens distintas conforme suas respectivas abordagens. O método metal-quitosana destaca-se pela redução do tempo de síntese e pela eliminação da necessidade de etapas de aquecimento. Por outro lado, o método de Pechini proporciona uma melhor dispersão dos cátions metálicos na matriz, resultando em

maior homogeneidade do material obtido. Considerando o objetivo proposto, os óxidos mistos, independentemente da rota, foram eficientes na modulação da acidez, atendendo de maneira satisfatória ao requisito de otimização desse parâmetro, fundamental para a aplicação futura pretendida.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEAL, UFAL, PPGQB, IQB, GCAR.

Referências

1. P. Pradeep; A. Vysakh, S.K. Das; M. Sal; D. Bhatia, K.K. Pant, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2025**, 107147.
2. K.H.P. Reddy; J. Lee; Y.-K. Park, *Industrial Crops and Products* **2024**, 222, 119754.
3. J. Grams, A. Jankowska, J. Goscianska, *Microporous and Mesoporous Materials* **2023**, 362, 112761.
4. STOŠIĆ, D. et al. *Catalysis Today* **2012**, 192, 1, 160–168.
5. T.V.D.S. Martins; D.B.D.A. Pryston; S.M.P. Meneghetti; M.R. Meneghetti, *Catalysts* **2023**, 13, 285.
6. T.V. Dos Santos, D.B.A. Pryston, G.C. Assis, M.R. Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, *Catalysis Today* **2021**, 379, 62–69.
7. S. Ao, L.A. Alghamdi, T. Kress, M. Selvaraj, G. Halder, A.E.H. Wheatley, S. Lalthazuala Rokhum, *Fuel* **2023**, 345, 128190.
8. M.F. Ramírez-Ayala, A.L. Guerrero, A.M. Herrera-González, T.J. Pérez-Juache, R. López-Juárez, J.T. Elizalde-Galindo, V.E. Salazar-Muñoz, S.A. Palomares-Sánchez, S.Y. Reyes-López, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2023**, 582, 170985.
9. O.F. Lopes, V.R.D. Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, *Quím. Nova* **2014**.
10. F.M. Stringhini, E.L. Foletto, D. Sallet, D.A. Bertuol, O. Chiavone-Filho, C.A.O.D. Nascimento, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 588, 305–309.
11. A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, *Carbohydrate Polymers* **2004**, 55, 77–93.
12. T. Shittu, M. Altarawneh, *Nanotechnology Reviews* **2021**, 11, 191–203.
13. L. Wolski, K. Sobańska, A. Walkowiak, K. Akhmetova, J. Gryboś, M. Frankowski, M. Ziolek, P. Pietrzyk, *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 415, 125665.
14. E.O. Jardim, S. Rico-Francés, F. Coloma, J.A. Anderson, E.V. Ramos-Fernandez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 492, 201–211.
15. B. Zhang, L. Deng, M. Liebau, Y. Ren, C. Luo, B. Liu, S. Zhang, R. Gläser, *Journal of Rare Earths* **2022**, 40, 1535–1545.
16. R.C. Deus, J.A. Cortés, M.A. Ramirez, M.A. Ponce, J. Andres, L.S.R. Rocha, E. Longo, A.Z. Simões, *Materials Research Bulletin* **2015**, 70, 416–423.
17. R.A. Rani, A.S. Zoolfakar, A.P. O'Mullane, M.W. Austin, K. Kalantar-Zadeh, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 15683–15703.
18. K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603–619.
19. K. Razmgar, M. Altarawneh, I. Oluwoye, G. Senanayake, *Molecular Catalysis* **2022**, 518, 112083.
20. G.C. Assis, I.M.A. Silva, T.V. Dos Santos, M.R. Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2021**, 407, 113035.
21. R. Qu, X. Gao, K. Cen, J. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 142–143, 290–297.
22. A. El-Habib, M. Addou, A. Aouni, M. Diani, J. Zimou, M. Bouachri, B. Brioual, R.F. Allah, Z. Rossi, M. Jbilou, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2022**, 145, 106631.
23. R.C. Deus, J.A. Cortés, M.A. Ramirez, M.A. Ponce, J. Andres, L.S.R. Rocha, E. Longo, A.Z. Simões, *Materials Research Bulletin* **2015**, 70, 416–423.