

Estudo Comparativo sobre a Produção de Carbonato de Glicerol via Glicerólise da Ureia empregando diferentes catalisadores

Leonardo R. P. dos Santos, Rayssa J. B. Motta*, Laura L. F. F. da Silva, Lucas N. de Melo, Janaína H. Bortoluzzi, Simoni M. P. Meneghetti, Mario R. Meneghetti

Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 57072-970, Brasil

*rayssa.motta@iqb.ufal.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O crescente excedente de glicerol oriundo da produção de biodiesel tem impulsionado pesquisas voltadas à sua valorização a partir da sua transformação em produtos de maior valor agregado. Neste trabalho, investigou-se a síntese de carbonato de glicerol (CGli) via glicerólise da ureia, uma rota considerada verde e potencialmente eficiente. Foram avaliados quatro catalisadores com diferentes naturezas ácido-base: MgO comercial, hidróxido duplo lamelar (HDL), óxido de dibutilestanho (DBTO) e SnO₂ sintetizado pelo método de Pechini. As reações foram conduzidas sob atmosfera de argônio, a diferentes temperaturas por até 5 h, com amostragens periódicas, que foram analisadas por GC-FID, GC-MS e ATR-FTIR. A reação catalisada por MgO apresentou a maior conversão de glicerol (35%) e boa seletividade (83%) para CGli, seguido por DBTO. O estudo da temperatura evidenciou que 120 °C é a condição ideal para minimizar subprodutos e maximizar seletividade. Os resultados demonstram o potencial de catalisadores inorgânicos e organometálicos para a produção de CGli sob condições reacionais brandas, promovendo o uso e valorização sustentável do glicerol.

Palavras-chave: glicerol, ureia, carbonato de glicerol, catálise, química verde.

ABSTRACT - The growing surplus of glycerol resulting from biodiesel production has stimulated research focused on its valorization through transformation into higher value-added products. In this work, the synthesis of glycerol carbonate (GCLI) via glycerolysis of urea was investigated - a route considered green and potentially efficient. Four catalysts with distinct acid-base properties were evaluated: commercial MgO, hydrotalcite (HDL), dibutyltin oxide (DBTO), and SnO₂ synthesized by the Pechini method. The reactions were conducted under argon atmosphere at different temperatures for up to 5 hours, with periodic sampling analyzed by GC-FID, GC-MS, and ATR-FTIR. The reaction catalyzed by MgO showed the highest glycerol conversion (35%) and good selectivity (83%) toward GCLI, followed by DBTO. The temperature study indicated that 120°C is the ideal temperature to minimize byproducts and maximize selectivity. The results demonstrate the potential of inorganic and organometallic catalysts for GCLI production under mild reaction conditions, promoting the sustainable use and valorization of glycerol.

Keywords: glycerol, urea, glycerol carbonate, catalysis, green chemistry.

Introdução

O aumento da produção de biodiesel, estimulado pela busca por fontes de energia mais sustentáveis, gerou um excedente significativo do coproduto glicerol. O uso desse composto como insumo para a produção de carbonato de glicerol (CGli) é uma alternativa economicamente atrativa, tanto economicamente quanto ecologicamente correta, pois enquadra-se plenamente nos princípios da química verde, beneficiando setores que fazem uso de CGli, tais como farmacêutico, cosmético e de polímeros [1].

Diversas rotas sintéticas têm sido investigadas para a produção de GCLI, incluindo a reação do glicerol com dióxido de carbono, a transesterificação com carbonatos orgânicos (como carbonato de dimetila) e a carbonatação com fosgênio. No entanto, muitas dessas rotas enfrentam desafios como o uso de reagentes tóxicos, condições reacionais severas ou baixa seletividade [2,3]. Nesse contexto, a glicerólise da ureia surge como uma alternativa

atrativa e ambientalmente amigável, utilizando matérias-primas baratas e menos perigosas. A reação entre glicerol e ureia permite a produção de CGli com a liberação de amônia como subproduto, eliminando a necessidade de agentes carboxilantes tóxicos e favorecendo a aplicação de catalisadores heterogêneos sob condições brandas [4,5].

Catalisadores com propriedades básicas têm se destacado nessa reação, pois favorecem tanto a ativação da ureia quanto a desprotonação do glicerol, facilitando a formação do intermediário carbamato e, posteriormente, do GCLI [6,7]. Óxido de magnésio (MgO) comercial foi e é frequentemente utilizado como catalisador para essa reação devido à sua forte basicidade e estabilidade térmica. Rahim et al. [8] exploraram o uso de nanopartículas de ouro, paládio e ouro-paládio suportadas em MgO para a síntese de CGli a partir de glicerol e ureia, obtendo bons rendimentos sob condições relativamente brandas. Os autores destacam que a combinação da basicidade do suporte com as

propriedades eletrônicas dos metais nobres contribuiu para a alta atividade catalítica observada.

Outro material de destaque é a hidrotalcita (HDL), um tipo de argila análoga a brucita com estrutura lamelar e propriedades básicas ajustáveis por modificação da razão entre os cátions divalentes e trivalentes. Sua alta área superficial, estabilidade térmica e capacidade de regeneração tornam-na uma candidata versátil e eficiente na catálise heterogênea, promovendo a conversão seletiva do glicerol em carbonato de glicerol com mínima formação de subprodutos [3].

Além dos catalisadores inorgânicos sólidos, catalisadores organometálicos, como o óxido de dibutilestanho (DBTO), têm sido explorados por apresentarem elevada atividade catalítica mesmo em baixas concentrações. A presença do centro metálico de estanho, associado a grupos orgânicos lipofílicos, permite boa solubilidade nos meios reacionais, além de favorecer a coordenação e ativação da ureia e do glicerol, contribuindo para uma rota catalítica eficiente [9].

Por fim, destaca-se o óxido de estanho (IV) (SnO_2), catalisador foco deste trabalho. Estudos, como o de Jagadeeswaraiah et al. [10], mostraram que catalisadores à base de SnO_2 , inclusive quando combinados com outros óxidos metálicos, promovem elevada conversão de glicerol e excelente seletividade para CGli. As propriedades ácido-base balanceadas do SnO_2 , sua estabilidade térmica e afinidade com grupos funcionais da ureia e do glicerol tornam-no um catalisador versátil e eficiente, justificando sua escolha como material de referência nesta pesquisa.

Diante do exposto, este trabalho propõe a investigação dos catalisadores MgO , HDL, DBTO e SnO_2 na síntese de carbonato de glicerol via glicerólise da ureia. A escolha desses catalisadores baseia-se em suas propriedades ácido-base, estabilidade térmica e potencial para aplicação em processos sustentáveis, buscando contribuir para o desenvolvimento de rotas eficientes e ambientalmente responsáveis para a valorização do glicerol.

Experimental

Material

Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem purificação adicional. Foram utilizados: glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%), óxido de magnésio (MgO , VETEC, 95%), óxido de dibutilestanho (DBTO, Sigma-Aldrich, 98%), metanol (CH_4O , Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), 1,2,4-butanotriol (Chem service, $\geq 99\%$).

Teste catalítico

Os experimentos catalíticos foram conduzidos com base nas metodologias já descritas na literatura [8,11], mas com adaptações. Inicialmente, glicerol (6,9 g; 0,075 mol) foi

adicionado a um balão de fundo redondo de 50 mL e deixado a 120 °C sob agitação e fluxo de argônio por 20 minutos. Decorrido esse período, ureia (6,75 g; 0,112 mol) foi introduzida e após sua completa dissolução, o catalisador (125 mg) foi adicionado à mistura reacional. A razão molar utilizada entre glicerol e ureia foi de 1:1,5. Durante toda a reação, o fluxo de argônio foi mantido para facilitar a remoção da amônia (NH_3) formada como subproduto.

A reação foi monitorada ao longo de 5 horas, com amostragem periódica em intervalos definidos. Alíquotas de 0,072 g da mistura reacional foram coletadas e imediatamente diluídas em metanol (1,0 mL) que já contém uma concentração conhecida do padrão interno (1,2,4-butanotriol) utilizado para as análises cromatográficas posteriores.

Os catalisadores utilizados foram MgO , hidróxido duplo lamelar (HDL) [12], óxido de dibutilestanho (DBTO) e SnO_2 sintetizado pelo método de Pechini modificado [13].

Análises dos produtos

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chama (GC-FID), utilizando um cromatógrafo Shimadzu equipado com coluna capilar ZB-5MS (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μm).

As condições cromatográficas foram as seguintes: volume de injeção de 1,0 μL em modo split 1:50 a 250 °C; fluxo de gás de arraste (H_2) de 1 mL/min; temperaturas do injetor e do detector ajustadas para 250 °C. A temperatura da coluna foi inicialmente mantida em 150 °C por 2 minutos, seguida por uma rampa de 30 °C/min até atingir 250 °C.

A quantificação dos compostos foi realizada por meio de normalização das áreas, utilizando o padrão interno para cálculo das porcentagens relativas de cada componente (A_1 , A_2 , ..., A_n) com base na área total da amostra (ΣA). A conversão de glicerol foi determinada pela Equação 1:

$$\text{Conversão do glicerol} = \frac{A_t}{A_{t0}} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

sendo A_t = área do glicerol corrigida no tempo t e A_{t0} = área do glicerol no tempo 0.

As análises de GC-MS para identificação dos produtos foram realizadas em um cromatógrafo GC-2010, acoplado a um detector GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu) operando a 250 °C, com ionização por elétrons a 70 eV. Foram utilizados coluna capilar ZB-5MS (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μm) e He como gás de arraste a um fluxo de 0,8 mL/min. A temperatura de injeção (modo split 1:50) foi de 250 °C, com um volume de amostra de 0,1 μL . Programação de temperatura do forno: 130 °C (4 min), aquecimento até 250 °C (30 °C/min).

Além da análise por GC-FID e GC-MS, as amostras coletadas no tempo $t=5,0$ h foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de confirmar a identidade dos produtos formados. Os espectros foram obtidos com um espectrofotômetro infravermelho Shimadzu IRSpirit no modo ATR-FTIR. Oitenta e cinco varreduras foram realizadas no modo transmitância na faixa espectral de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 16 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

Conforme reportado na literatura[8,14], diversos produtos podem ser formados a partir da reação entre glicerol e ureia, sendo os principais: 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de glicerol) [6], 2,3-dihidroxipropil carbamato (glicerol uretano) [5], 4-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona [7] e (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)carbamato de metila [9], conforme ilustrado na Figura 1.

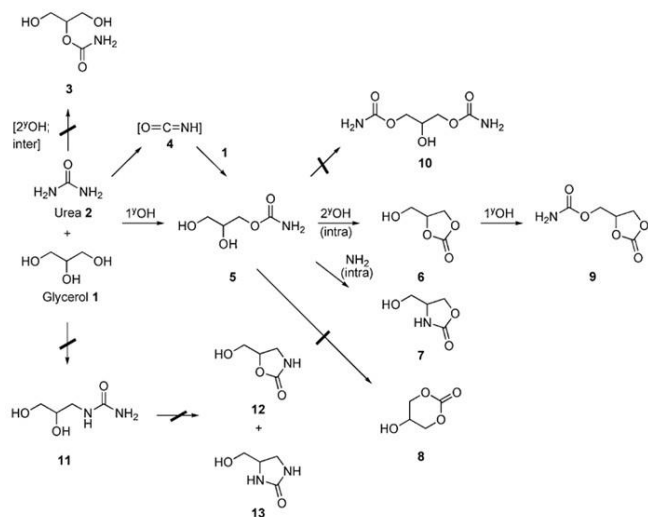


Figura 1. Mecanismo de reação entre glicerol e ureia. Fonte: [8]

A síntese do carbonato de glicerol ocorreu conforme o esperado. Todos os sistemas avaliados — incluindo os catalisadores MgO, HDL, DBTO, SnO_2 (Pechini) e a reação controle (sem catalisador) — resultaram em produtos de aparência incolor a levemente esbranquiçada, com aspecto viscoso. Além disso, verificou-se o odor característico de amônia detectado durante as reações.

Com o intuito de identificar os produtos formados, a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) foi empregada. Nas Figuras 2 e 3 são apresentados o cromatograma do GC/MS da amostragem em $t=5,0$ h do catalisador DBTO e o espectro de massa do carbonato de glicerol, respectivamente. Os demais

catalisadores apresentaram o mesmo perfil, mas não estão apresentados aqui.

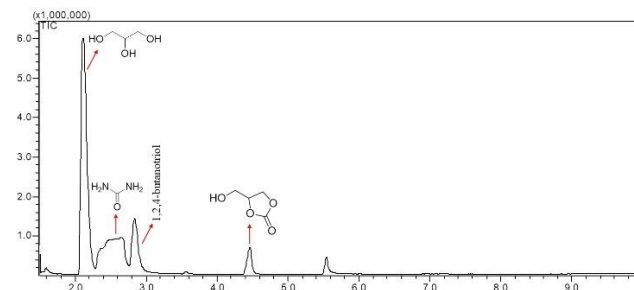


Figura 2. Perfil cromatográfico obtido por GC/MS do catalisador DBTO em $t=5$ horas quando submetidos a 120°C .

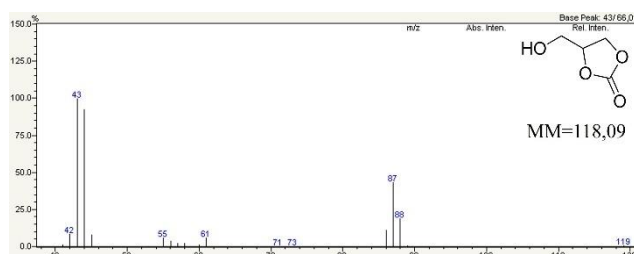


Figura 3. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa da reação com catalisador DBTO para $t=5,0$ h quando submetidos a 120°C .

A Figura 4 mostra os perfis cromatográficos obtidos por GC-FID para os diferentes catalisadores testados na reação entre glicerol e ureia, conduzida a 120°C em meio livre de solvente, no tempo $t=5,0$ h. Os resultados da atividade catalítica, também obtidos por GC-FID, estão resumidos na Figura 5.

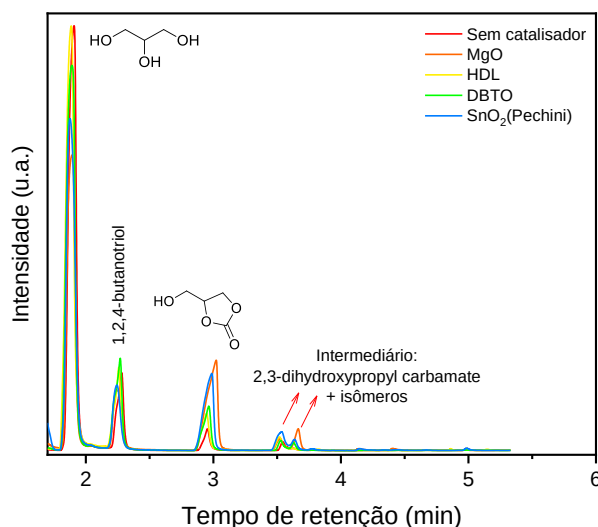


Figura 4. Perfil cromatográfico obtido por GC-FID dos catalisadores em $t = 5$ horas quando submetidos a 120°C .

Com base nos dados obtidos, verificou-se que a reação transcorre mesmo na ausência de catalisador, com uma conversão de glicerol de 8,5% após 5 horas de reação. Dentre os catalisadores avaliados, o MgO apresentou o melhor desempenho, alcançando conversão de 35% e seletividade de 83% para o CGli.

Apesar das variações na conversão de glicerol entre os catalisadores, todos os sistemas apresentaram razoáveis rendimentos e altas seletividades para o CGli, como evidenciado na Figura 5. Isso indica que, uma vez iniciada a reação, a formação do CGli é termodinamicamente favorecida, possivelmente devido à estabilidade do produto e à predominância do mecanismo de ciclagem intramolecular sobre vias paralelas de subprodutos.

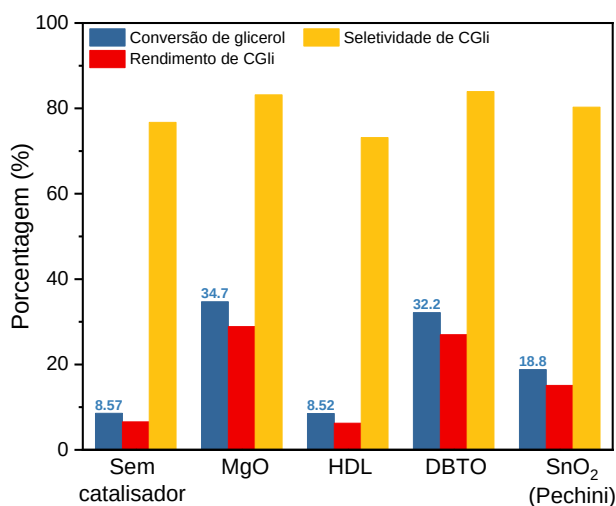


Figura 5. Efeito dos catalisadores na conversão de glicerol (%), rendimento do carbonato de glicerol (CGli) (%) e rendimento de CGli (%). Condições reacionais: Temperatura = 120°C ; Gás argônio; Razão molar de glicerol:ureia = 1: 1,5; Massa do catalisador = 0,125 g; Tempo = 5 h.

De modo geral, a literatura reporta que a presença de sítios básicos, especialmente de força média a forte, desempenha um papel fundamental na promoção da reação, favorecendo maiores rendimentos de CGli a partir do glicerol bruto [7]. No entanto, também foi observado que catalisadores contendo acidez de Brønsted e Lewis podem contribuir para a obtenção de elevada atividade catalítica. Babu et al. [15] relataram que o catalisador $\text{Ta}_{0.4}\text{TPA}$ (TPA=ácido tungstofosfórico), com acidez total de $12,8 \times 10^{-5}$ mol/g, apresentou conversão de glicerol de 71% e seletividade de 100% para o CGli. Em comparação, Ta_2O_5 , com acidez $1,0 \times 10^{-5}$ mol/g, exibiu conversão de glicerol de 30,4% e seletividade de 99% para o mesmo produto.

Esperava-se que o uso da hidrotalcita (HDL) promovesse uma boa conversão de glicerol, uma vez que esses materiais têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades básicas [16] moduláveis e à estrutura lamelar, que favorecem reações como transesterificação e carbonilação. Entretanto, a literatura demonstra que o desempenho catalítico dos HDLs na síntese de CGli é frequentemente otimizado por meio da dopagem com metais de transição, como níquel (Ni) ou zinco (Zn), os quais contribuem para o aumento da densidade e força dos sítios básicos, além de melhorar a estabilidade térmica e estrutural do material [17]. Assim, acredita-se que a menor conversão de glicerol observada para a HDL neste estudo seja decorrente de sua composição baseada apenas em magnésio e alumínio, sem dopagem metálica adicional.

Quanto aos catalisadores DBTO e SnO_2 (Pechini), observou-se (Figura 5) que o DBTO promoveu maior conversão de glicerol (32%) em comparação ao SnO_2 (Pechini) (19%). A maior atividade catalítica do DBTO pode ser atribuída devido à maior afinidade do centro metálico com os reagentes e sua solubilidade em meio reacional. O centro metálico de estanho atua como ácido de Lewis forte, promovendo a ativação do glicerol por meio da polarização da ligação O–H, favorecendo sua nucleofilicidade e, consequentemente, a formação do intermediário carbamato, que sofre ciclização para originar o carbonato de glicerol.

Rahim et al. [8] mostrou que catalisadores com propriedades ácido-base coordenadas, como AuPd/MgO , favorecem tanto a ativação da ureia, por meio de coordenação ao metal, quanto o ataque nucleofílico da hidroxila do glicerol ao carbono eletrofílico da ureia. De maneira semelhante, Park et al. [5] e Fujita et al. [4] descreveram com detalhes como o centro metálico (Zn^{2+}) coordenam simultaneamente a ureia e ao glicerol, sugerindo um mecanismo análogo aplicável ao DBTO.

Embora o SnO_2 (Pechini) tenha apresentado desempenho inferior ao DBTO, seu comportamento catalítico ainda é significativo. Considerando que sua síntese foi realizada via método Pechini, é possível que fatores como área superficial específica, grau de cristalização tenham limitado sua atividade. Assim, ajustes na rota de síntese ou tratamentos térmicos diferenciados podem melhorar seu desempenho catalítico, aspecto que será explorado em estudos futuros.

Jagadeeswaraiah et al. [10] relataram que SnO_2 sintetizado pelo método de coprecipitação apresentou 14% de conversão e seletividade de 35% para o CGli para um tempo de 4 horas de reação.

Efeito da temperatura de reação

Considerando que o catalisador MgO apresentou o melhor desempenho catalítico em 120°C dentre os materiais avaliados inicialmente, ele foi selecionado para a investigação da influência da temperatura na produção do

carbonato de glicerol (CGli). Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 100 °C, 120 °C e 150 °C, conforme ilustrado na Figura 6.

Na Figura 6a, observa-se que a conversão de glicerol aumenta com o incremento da temperatura de 100 °C para 120 °C, passando de 16% para 35%, enquanto a seletividade para CGli também se eleva significativamente, de 63% para 83%. Consequentemente, o rendimento de CGli sobe de 10% para 29%. Esse comportamento confirma que o aumento da temperatura até 120 °C favorece tanto a taxa de reação quanto a formação seletiva do produto desejado.

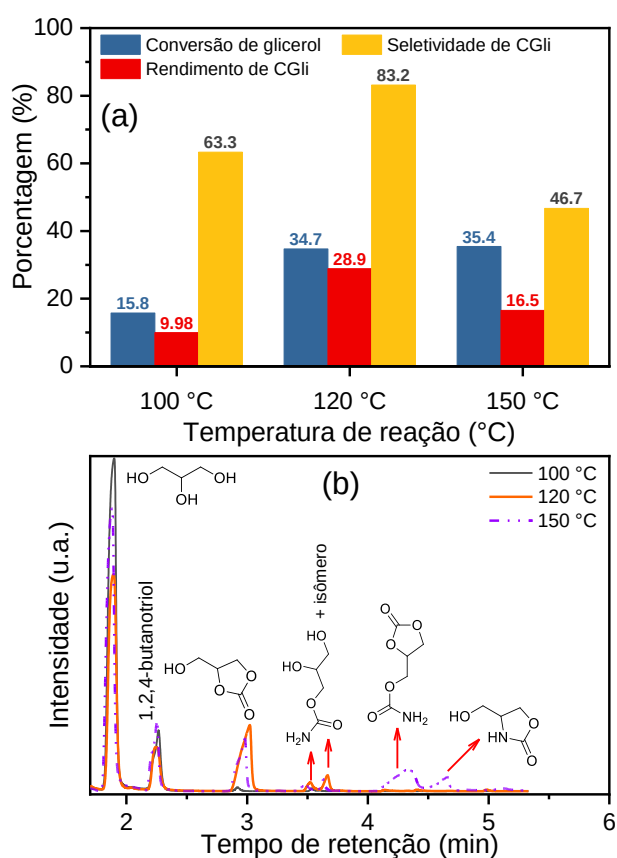


Figura 6. Efeito da temperatura de reação na conversão de glicerol (%), rendimento do carbonato de glicerol (CGli) (%) e rendimento de CGli (%). Condições reacionais: Gás argônio; Razão molar de glicerol:ureia = 1: 1,5; Massa do catalisador = 0,125 g; Tempo = 5 h.

Por meio da Figura 6b, é possível observar o aparecimento de picos adicionais nas reações conduzidas à 150 °C (linha roxa tracejada), os quais não são detectados em condições mais brandas. Tais picos correspondem a subprodutos identificados por CG-MS, como o (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)carbamato de metila e a 4-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona. Estes compostos são oriundos da reação do CGli com outra molécula de ureia (composto 9, Figura 1) e de uma reação paralela do

intermediário 2,3-di-hidroxiopropil carbamato (composto 5, Figura 1), gerando o carbamato cíclico (composto 7, Figura 1).

Dessa forma, os resultados indicam que a temperatura ótima para maximizar conversão, seletividade e rendimento para CGli, utilizando MgO como catalisador, é de 120 °C. Temperaturas superiores favorecem vias reacionais paralelas indesejadas, diminuindo a eficiência do processo.

Com o objetivo de corroborar os resultados obtidos por GC-MS, realizou-se a análise dos produtos reacionais por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR), conforme apresentado na Figura 7. Foram realizadas análises do glicerol puro e das misturas reacionais obtidas após 5 horas de reação catalisada por MgO, HDL, DBTO e SnO₂ (Pechini). O espectro do glicerol puro exibiu bandas em 3287 cm⁻¹ (ν(O-H) de grupos hidroxila), 2942 cm⁻¹ e 2886 cm⁻¹ (ν_{as}(C-H) e ν_s(C-H), respectivamente), além de bandas de em 1112 cm⁻¹ e 1041 cm⁻¹, atribuídas às vibrações ν(C-O de álcoois, bem como bandas entre 860 e 995 cm⁻¹ associadas às vibrações ν(C-C) [18].

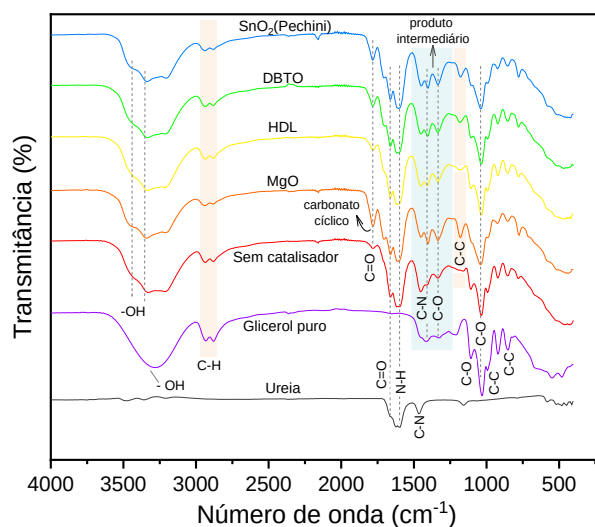


Figura 7. Espectros de ATR-FTIR de glicerol padrão, ureia e dos produtos obtidos após 5 horas de reação catalisada por MgO, HDL, DBTO e SnO₂(Pechini).

Nos espectros das misturas reacionais foi evidenciado a formação do CGli a partir da observação de bandas características de seus grupos funcionais. As vibrações O-H observadas em 3432 cm⁻¹ e 3343 cm⁻¹ indicam a presença do grupo hidroxila da cadeia 2-hidroetil. A presença de bandas na região de 2950–2850 cm⁻¹ está associada às vibrações C-H dos grupos metileno e metil do anel carbonato. A banda intensa na faixa de 1790–1760 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento do grupo carbonila (C=O) do anel cíclico de cinco membros que contém a função carbonato

presente no carbonato de glicerol. Adicionalmente, as bandas entre 1200 e 1000 cm^{-1} corroboram a presença da molécula alvo, sendo atribuídas aos modos de estiramento C–C e C–O da cadeia 2-hidroxietil.

Bandas localizadas entre 1610 e 1670 cm^{-1} indicam a presença residual de ureia, o que sugere que, mesmo após 5 horas de reação, a ureia não foi completamente consumida, o que é consistente com o uso em excesso deste reagente. A baixa intensidade da banda em 1740 cm^{-1} nos espectros obtidos para a reação sem catalisador e na presença da HDL indica uma formação reduzida de CGli nessas condições. Por outro lado, essa mesma banda apresenta maior intensidade nos espectros obtidos para os catalisadores MgO, DBTO e SnO_2 (Pechini), sugerindo maior eficiência e seletividade desses sistemas na conversão de glicerol em CGli.

Conclusões

O carbonato de glicerol pode ser produzido via glicerólise da ureia sem a presença de catalisador, porém, com a exceção do uso do catalisador HDL, os rendimentos e seletividades da reação foram melhores na presença dos demais catalisadores (MgO, DBTO e SnO_2). Os resultados demonstraram que o MgO comercial apresentou o melhor desempenho catalítico, com elevado rendimento e seletividade para CGli, seguido pelo DBTO, cujas características favorecem a ativação dos reagentes. As análises por GC-MS e ATR-FTIR confirmaram a formação do produto desejado, além de evidenciar a presença de subprodutos em condições reacionais mais severas. A avaliação do efeito da temperatura revelou que 120 °C é a condição ideal para maximizar a seletividade e o rendimento, evitando vias reacionais paralelas. Estes achados reforçam o potencial de catalisadores básicos e de estanho para aplicação em processos sustentáveis de valorização do glicerol, contribuindo para o desenvolvimento de rotas químicas alinhadas aos princípios da química verde.

Agradecimentos

Este estudo foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL). Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa de pesquisa e à equipe do GCAR pelo suporte técnico e experimental.

Referências

1. M. Aresta; A. Dibenedetto; F. Nocito; C. Ferragina, *J. Catal.* **2009**, 268, 106–114.
2. J. Zhang; D. He, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2014**, 113, 375–392.
3. K. P. Abeyta; M. L. A. da Silva; C. L. S. Silva; L. A. M. Pontes; L. S. G. Teixeira, *Sustain. Chem. Pharm.* **2024**, 40.
4. S. I. Fujita; Y. Yamanishi; M. Arai, *J. Catal.* **2013**, 297, 137–141.
5. J. H. Park; J. S. Choi; S. K. Woo; S. D. Lee; M. Cheong; H. S. Kim; H. Lee, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 433–434, 35–40.
6. L. Wang; Y. Ma; Y. Wang; S. Liu; Y. Deng, *Catal. Commun.* **2011**, 12, 1458–1462.
7. Y. Liu; Z. Yin; Z. Wang; R. Mou; Z. Wei, *Res. Chem. Intermed.* **2022**, 48, 2557–2573.
8. M. H. A. Rahim; Q. He; J. A. Lopez-Sanchez; C. Hammond; N. Dimitratos; M. Sankar; A. F. Carley; C. J. Kiely; D. W. Knight; G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1914–1924.
9. M. Sharath Babu; A. Srivani; G. Parameswaram; G. Veerabhadram; N. Lingaiah, *Catal. Lett.* **2015**, 145, 1784–1791.
10. K. Jagadeeswarai; C. R. Kumar; P. S. S. Prasad; S. Lorient; N. Lingaiah, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 469, 165–172.
11. V. P. Indran; N. A. Syuhada Zuhaimi; M. A. Deraman; G. P. Maniam; M. M. Yusoff; T. Y. Yun Hin; M. H. Mohd, *RSC Adv.* **2014**, 4, 25257–25267.
12. T. A. da Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Alagoas, 2022.
13. M. P. Pechini, *U.S. Patent* 3 330 697, 1967.
14. J. Zhang; D. He, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2014**, 113, 375–392.
15. M. Sharath Babu; A. Srivani; G. Parameswaram; G. Veerabhadram; N. Lingaiah, *Catal. Lett.* **2015**, 145, 1784–1791.
16. M. J. Climent; A. Corma; P. De Frutos; S. Iborra; M. Noy; A. Velty; P. Concepción, *J. Catal.* **2010**, 269, 140–149.
17. P. Liu; M. Derchi; E. J. M. Hensen, *Appl. Catal. B* **2014**, 144, 135–143.
18. V. P. Indran; N. A. Syuhada Zuhaimi; M. A. Deraman; G. P. Maniam; M. M. Yusoff; T. Y. Yun Hin; M. H. Mohd, *RSC Adv.* **2014**, 4, 25257–25267.