

Óxidos de metais de transição do tipo MeO_x porosos (Me = Cr, Mn, V e Ti) obtidos via nanomoldagem: desempenho catalítico na acetalização do glicerol

Yasmin Ribeiro Lima Carvalho^{1*}, Antonio Jucelino Martins¹, Alcineia Conceição Oliveira¹, Gardenia de Sousa Pinheiro², Lucas Saraiva Alves Olivier³, José Alves de Lima Junior³

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 940, Fortaleza, Ceará, Brasil, yasminrlcarvalho@alu.ufc.br

²Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, SG-04, Teresina, Piauí, Brasil.

³Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 922, Fortaleza, Ceará, Brasil.

Resumo/Abstract

Os óxidos nanoestruturados do tipo MeO_x (Me = Cr, Mn, V e Ti) foram sintetizados a partir da técnica de nanomoldagem, utilizando SBA-15 como molde duro e caracterizados. Os resultados das medições de Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX) indicaram os óxidos metálicos na estrutura e a presença das fases Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, TiO_2 anatase, Cr_2O_3 e V_2O_5 , além da sílica mesoporosa com estrutura hexagonal responsável pela estabilidade do material. Com base nos resultados das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, as amostras apresentam uma distribuição estreita de mesoporos, área superficial entre $390\text{-}400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, bem como a ausência de aglomeração/oclusão das nanopartículas dos óxidos metálicos nos poros. Ademais, os sólidos foram empregados como catalisadores na reação de acetalização do glicerol, utilizando furfuraldeído como substrato e apresentaram alta seletividade a acetais cíclicos e conversões superiores a 40%. A amostra de Cr_2O_3 se destacou devido a presença de sítios Cr^{3+} e a possibilidade de dessorção dos intermediários químicos nos mesoporos do óxido.

Palavras-chave: óxidos, nanomoldagem, caracterizações, glicerol.

Nanostructured oxides of the MeO_x type (Me = Cr, Mn, V and Ti) were synthesized using the nanocasting technique, using SBA-15 as a hard template and characterized. The results of the densities of Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD) indicated the metal oxides in the structure and the presence of the Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, TiO_2 anatase, Cr_2O_3 and V_2O_5 phases, in addition to the mesoporous silica with hexagonal structure responsible for the stability of the material. Based on the results of the nitrogen adsorption and desorption isotherms, the samples present a narrow distribution of mesopores, surface area between $390\text{-}400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, as well as the absence of agglomeration/occlusion of the metal oxide nanoparticles in the pores. Furthermore, the solids were worked as experts in the occurrence of glycerol acetalization, using furfuraldehyde as substrate and presented high selectivity to cyclic acetals and with concentrations above 40%. A sample of Cr_2O_3 was highlighted due to the presence of Cr^{3+} sites and the possibility of desorption of intermediates in the oxide mesopores.

Keywords: oxides, nanocasting, characterizations, glycerol

Introdução

Os óxidos de metais de transição porosos que possuem estrutura ordenada demonstram potenciais aplicações em reações catalíticas, quando comparados aos correspondentes materiais no estado *bulk* (1-3). As propriedades únicas desses materiais incluem estabilidade química e térmica, presença de sítios redox, elevadas propriedades texturais, bem como sistema de poros largos, tamanho de partícula e morfologia controlados (3-5). Essas propriedades são decorrentes dos métodos de síntese, de forma que os materiais nanoestruturados apresentam-se vantajosos, no tocante a eficiência dos catalisadores em reações ácido-base e redox (6-8). Desta forma, os óxidos de metais de transição porosos podem ser sintetizados através da técnica de nanomoldagem (*nanocasting*), de modo a obter óxidos nanoestruturados ou nanopartículas (1,3). A técnica de nanomoldagem consiste na infiltração de soluções contendo precursores de metais de transição, em um molde poroso, acompanhada por solidificação dos precursores no interior

dos materiais. Obtém-se, após o processo anterior, uma réplica negativa do referido direcionador estrutural, a qual é gerada através de tratamento térmico (calcinação) ou dissolução via ácidos ou bases (1,6). Neste contexto, diversos direcionadores estruturais são empregados como moldes moles e duros, sendo esses últimos mais estáveis e diminuem as etapas de síntese, comparados com os moldes moles (1,5-7). Destaca-se o molde duro de sílica mesoporosa SBA-15, a qual possui estrutura mesoporosa hexagonal com canais de poros ordenados, uniformes e interconectados, permitindo a infiltração dos precursores e difusão dos íons, no interior dos canais da sílica (3).

O principal problema associado ao emprego de catalisadores gerados através de nanomoldagem reside no fato de que a agregação de nanopartículas, bem como a o uso de operações unitárias adicionais para separar o sólido após a reação catalítica diminuem o desempenho catalítico desses sólidos (8,9). Portanto, a modificação da rota sintética de nanomoldagem para estabilizar partículas

manométricas de óxidos de metais de transição porosos torna-se necessária para melhorar o desempenho catalíticos dos materiais. Este trabalho visa sintetizar monóxidos de metais de transição do tipo MeO_x ($\text{Me}=\text{Cr}$, Mn , V e Ti) porosos, com estrutura ordenada, com vistas a aplicá-los na reação de acetalização do glicerol (AG) na presença de fufuraldeído.

A acetalização do glicerol consiste em uma reação de condensação alcoólica (Figura 1), através da qual intermediários químicos tais como solketal e acetal possuem cinco e seis membros, respectivamente (10,11).

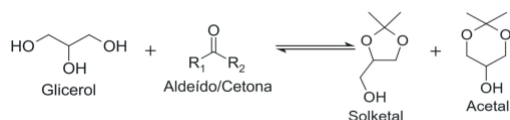


Figura 1. Representação esquemática da reação de acetalização do glicerol

Os sítios ácido-base e redox, presentes na estrutura das nanopartículas com elevada relação superfície/volume, tornará a superfície dos sólidos mais acessível facilitando a quimissorção dos reagentes. Em trabalhos anteriores conduzidos com óxido de estanho, cobalto, óxidos mistos de nióbio e alumínio bem como óxido de vanádio contendo níquel, os materiais nanoestruturados demonstraram-se ter maior reatividade química comparados com os correspondentes óxidos tradicionais (9-12).

Experimental

Síntese do molde (SBA-15)

A sílica porosa SBA-15 foi sintetizada, com vistas a ser empregada como molde duro para obtenção dos óxidos de metais de transição, através da adaptação do método descrito na literatura (13). Inicialmente, cerca de 4g do direcionador de estrutura Pluronic P-123 (Aldrich) foi dissolvido em 125 mL de solução 1,92 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (Vetec). Na sequência, o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos e 9,10 mL do precursor tetraetil ortossilicato (Sigma-Aldrich) foi subsequentemente adicionado. A composição do gel formado foi TEOS: MeO_x: P123:HCl:H₂O correspondente 1: 0,0051: 0,0376: 0,016: 0,47: 129. Após envelhecimento da solução anterior durante 24 horas a 40°C, sob agitação magnética, a solução foi submetida a tratamento hidrotérmico em autoclave revestida de teflon a 100°C por 24 horas. Posteriormente, o sólido obtido foi recuperado através de centrifugação, lavado com água destilada até pH = 7. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 100°C, sendo, na sequência, calcinado durante 6h, sob taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, gerando o sólido SBA-15.

Impregnação do Precursor

A impregnação dos precursores de óxidos de metal de transição no molde SBA-15 calcinado consistiu na pesagem de 0,2g do referido sólido, com a posterior infiltração das soluções precursoras. Por exemplo, cerca de 4 mL da solução 0,1 mol. L⁻¹ de metavanadato de sódio foi infiltrada por três vezes consecutivas no molde SBA-15. O mesmo procedimento foi repetido utilizando-se nitrato de cromo, nitrato de manganês e isopropóxido de titânio possuindo a mesma concentração acima. As amostras foram secas em estufa a 80°C e a infiltração foi realizada três vezes. Após a secagem, os materiais foram calcinados por 2h a 500°C, sob taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e denominados de VO_x, Cr₂O₃, MnO_x e TiO₂, em que se referem aos metais de transição vanádio, de cromo, manganês, crômio e titânio, respectivamente. Os moldes foram, posteriormente, removidos de modo a obter os correspondentes óxidos de metais de transição mesoporosos.

Caracterização dos sólidos

As fases presentes nos sólidos foram identificadas por difração de raios-X (DRX), através de um difratômetro Bruker D8 Advance com radiação Cu K α (40 kV, 40 mA). Os difratogramas foram coletados com o passo de 0,02° por cada 10s. As medidas foram realizadas em baixo ângulo, na faixa de 2 θ =1-8°. Em alto ângulo, a faixa considerada foi 2 θ =10-60°. Os padrões de DRX foram comparados com aqueles das fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Os grupos funcionais presentes nas amostras foram observados através de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro de marca Bruker, modelo Vertex 70V. Os sólidos foram previamente diluídos em serem brometo de potássio em uma razão amostra: KBr de 1:1000.

A área superficial, volume e o tamanho dos poros dos sólidos foram determinadas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, em um equipamento Micromeritics ASAP 2000. Previamente, os sólidos foram degaseificados a 90 °C, sob vácuo, durante 24 horas. As áreas superficiais foram determinadas através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto as distribuições de poros e respectivos tamanhos foram estipulados através do Método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) através do ramo dessorção das isotermas. A área de microporos foi obtida através do método de *t*-plot.

As medidas de espectroscopia Raman foi utilizada para determinar as características estruturais e vibracionais dos sólidos. Os espectros foram utilizados utilizando o microscópio Raman WITec Alpha 300R equipado com o espectrômetro de modelo UHTS 300. Como fonte de radiação incidente, foi utilizado o laser verde com comprimento de onda de 535 nm. Para focalizar o laser sobre as amostras, foi utilizada uma lente de 20x de magnificação com abertura numérica de NA = 0,25, com potência incidente de 1 mW. Além disso, foi utilizado uma

grade de difração com 600 ranhuras/mm, permitindo espectros Raman com resolução de 2 cm^{-1} .

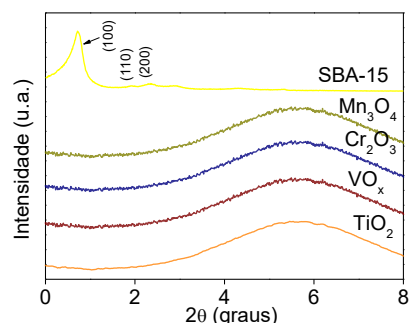
Avaliação catalítica na reação de acetalização do glicerol

Os catalisadores foram avaliados na reação de acetalização do glicerol na presença de fufuraldeído, em um reator do tipo batelada, acoplado ao condensador de refluxo. O reator possui volume útil de 100 mL. Cerca de 140 mg de catalisador foram introduzidos no reator, concomitantemente com furfuraldeído e glicerol, mantendo-se a razão molar de 1:1. A reação foi conduzida a temperatura de 50°C a pressão atmosférica e rotação de 200 rpm. Os produtos da reação foram injetados em um cromatógrafo gasoso Shimadzu, acoplado a um FID. Os produtos foram também analisados em um CG-MS Shimadzu QP5050.

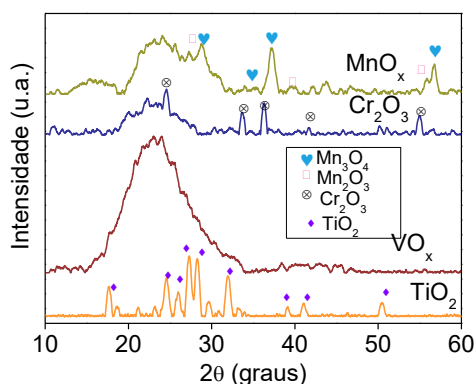
Resultados e Discussão

Características estruturais dos sólidos

Os difratogramas de raios-X dos sólidos sintetizados são mostrados na Figura 2. Na região de baixo ângulo (Figura 2a), observam-se picos em aproximadamente $0,90$ (100), $1,5$ (110), e $1,7^\circ$ (200), os quais são típicos da sílica mesoporosa, com elevado grau de organização da estrutura hexagonal da SBA-15 (13). Conforme esperado, as demais amostras não apresentam reflexões, em baixo ângulo, sugerindo que a síntese dos materiais foi bem-sucedida. Por outro lado, em alto ângulo (Figura 2b), os sólidos apresentam picos largos e pouco intensos, característicos de materiais nanoestruturados (13-15). Os difratogramas em alto ângulo também apresentam uma banda larga, em torno de $2\theta=20\text{--}30^\circ$, semelhante a um halo, característico de sílica mesoporosa (15). Tal fato indica que há a presença resultante de sílica residual nos sólidos Cr_2O_3 , VO_x e Mn_3O_4 (Figura 2b). Notam-se também alguns picos de baixa intensidade em MnO_x indicando a formação da estrutura da fase tetragonal hausmannita Mn_3O_4 (JCPDS 80-0382) concomitantemente com a fase cúbica bixbyta $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (JCPDS 41-1442), em concordância com a literatura (16,17). Na amostra Cr_2O_3 , a fase com estrutura de corundum, eskolaita (JCPDS 038-1479) é encontrada, corroborando com a literatura (13). Na amostra, VO_x , não há reflexões características dos óxidos de vanádio, provavelmente devido a dispersão das nanopartículas na sílica residual ou os cristais encontram-se finamente dispersos, não detectáveis por DRX. Para a amostra TiO_2 , os picos são indexados aos planos (001), (002), (003), os quais são concordantes com aqueles da fase tetragonal TiO_2 anatase (JCPDS 21-1272).



(a)



(b)

Figura 2. Difratogramas de raios-X dos sólidos sintetizados: (a) Medidas em baixo e (b) alto ângulo.

Os espectros de FTIR (Figura 3) mostram uma banda de absorção intensa em torno de 3475 cm^{-1} em todos relativa os estiramentos de água fissiorvida (10). A banda em 1633 cm^{-1} corresponde à deformação H-O-H de moléculas de água presentes no sólido (15). Nota-se que uma banda intensa em torno de 1089 cm^{-1} , a qual corresponde aos modos e flexões de alongamento assimétrico do grupo Si-O-Si, além de apresentar bandas vibracionais em 790 cm^{-1} correspondente ao alongamento simétrico do mesmo grupo (13). As bandas em 1096 e 807 cm^{-1} são associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos de ligações Si-O-Si (13). Esses resultados corroboram com os de DRX, os quais indicam a presença de sílica residual nos sólidos em estudo. Em regiões de baixa frequência, os estiramentos Me-O (Me=Cr, V, Ti ou Mn) também estão presentes nas amostras, em concordância com trabalhos anteriores (12,16,17).

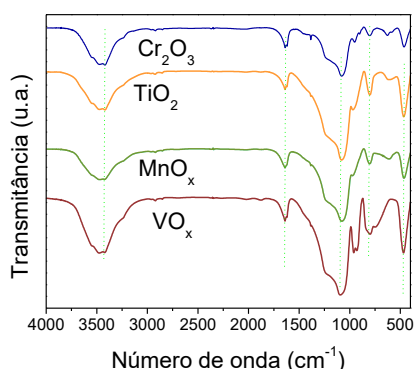


Figura 3. Espectros de FTIR dos óxidos MeO_x sintetizados ($\text{Me}=\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}$ ou Mn).

A espectroscopia Raman é uma ferramenta complementar aos resultados de DRX, com vistas a determinação das estruturas dos sólidos. Os espectros Raman dos óxidos de metal de transição mesoporosos são mostrados na Figura 4.

Os espectros Raman sugerem modos vibracionais em aproximadamente 144 (E_g), 401 (B_{1g}), 515 (A_{1g}), 522 (B_{1g}) e 641 cm^{-1} (E_g), os quais são característicos de TiO_2 anatase ($I41/amd$ (D_{4h})) (18). Embora a amostra Cr_2O_3 tenha bandas largas, provavelmente, devido a presença de sílica residual os modos vibracionais em 300, 350, 523 e 627 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento simétrico ν_1 das ligações $\text{Cr}-\text{O}$ da fase Cr_2O_3 , cujo grupo espacial $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6) (19). Apesar dos modos característicos em 316, 370, 650 e 970/940 cm^{-1} não aparecerem definidos no espectro Raman de MnO_x , há presença das fases $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ e Mn_3O_4 hausmannita (20). Esse resultado corrobora com os dados de DRX, no qual a referida fase foi sugerida. A amostra VO_x apresenta modos em $\sim 131, 362, 500, 650$ e 950 cm^{-1} .

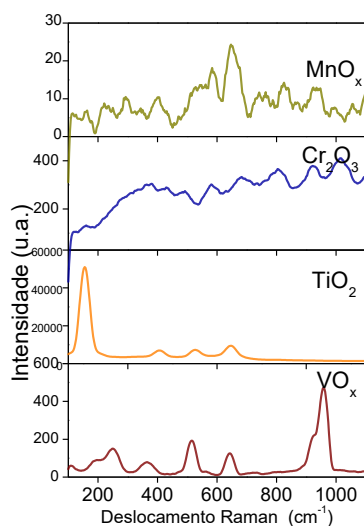


Figura 4. Espectros Raman dos óxidos MeO_x sintetizados ($\text{Me}=\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}$ ou Mn).

As bandas em 362 and 950 cm^{-1} são devido as deformações $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ e estiramento simétrico de $\text{O}=\text{V}=\text{O}$ de espécies polimericas de vanádio enquanto em 990 cm^{-1} sugere-se a existência da fase $\text{V}_2\text{O}_5(20)$.

Propriedades texturais

As isotermas de adsorção-dessorção dos sólidos (Figura 5) são do tipo II e IV, fato sugere a presença de estrutura essencialmente mesoporosa, contendo alguns microporos (20). A amostra VO_x apresenta isoterma do tipo de isoterma IV com histerese do tipo H_1 , característico de material mesoporoso contendo poros cilíndricos (13,20) enquanto que a amostra contendo VO_x mostra uma isoterma do tipo II, típica de material microporoso contendo alguns microporos, os quais podem ser atribuídas à superfície formada pela aglomeração das nanopartículas dos metais de transição.

As propriedades texturais dos sólidos oriundas das isotermas são mostrados na Tabela 1.

Os óxidos obtidos de metais de transição sintetizados são porosos, com área superficial, na faixa de 390-400 m^2g^{-1} e volume de mesoporos de aproximadamente de 0,49-0,54 cm^3g^{-1} . Nota-se também que os valores das áreas de microporos são muito baixas (-áreas obtidas pelo método t-plot), sugerindo que as nanopartículas dos óxidos de metais de transição não se encontram aglomeradas e/ou não ocluem os poros dos materiais.

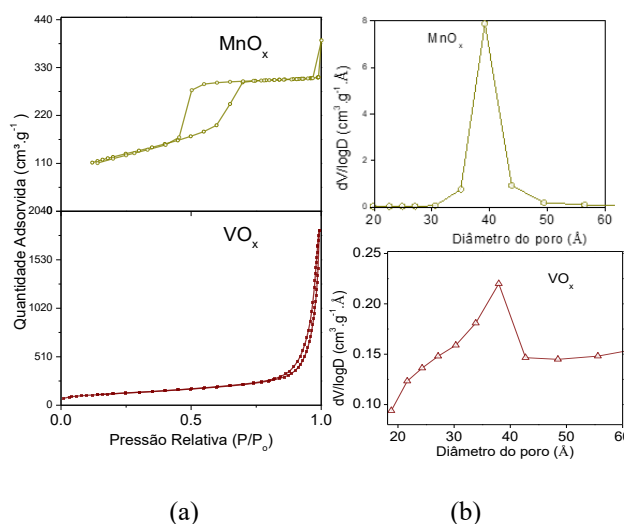


Figura 5. (a) Isotermas de adsorção-dessorção e (b) curvas de distribuição do tamanho de poros dos sólidos dos óxidos MeO_x sintetizados ($\text{Me}=\text{V}$ ou Mn).

Adicionalmente, as amostras têm distribuição estreita de poros, ambas na faixa de mesoporos.

Tabela 1. Propriedades texturais das séries dos sólidos oriundas das isotermas. Área superficial obtida pelo método de BET (S_g), área de microporos pelo método t-plot, volume de poros (V_p), e diâmetro de poros (D).

Amostra	S _{gBET} (m ² .g ⁻¹)	S _{g t-plot} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D (Å)
VO _x	390	22	0,54	35
MnO _x	400	15	0,49	40

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das demais amostras estão em curso.

Desempenho catalítico dos sólidos

Os resultados catalíticos na reação da acetalização do glicerol na presença de furfuraldeído são mostrados na Figura 6. Todas as amostras são ativas na reação, no decorrer de 1h de reação.

Observa-se que a conversão de glicerol aumenta ao longo do tempo em ambas as amostras. As conversões de glicerol sobre Cr₂O₃ são ligeiramente superiores aquelas de VO_x indicando que a fase eskolaíta não possui sítios ácidos de Lewis com força suficiente para catalisar a reação, conforme observado na síntese de 2,6-dimethylpirazine utilizando glicerol como substrato (21). Ao decorrer de 3h de reação, VO_x e Cr₂O₃ mostram uma tendência linear conversão de glicerol de 25%, sugerindo que os sítios ativos Cr³⁺ advindo de Cr₂O₃ e V⁴⁺ oriundo da fase V₂O₅ encontram-se mais expostos aos reagentes.

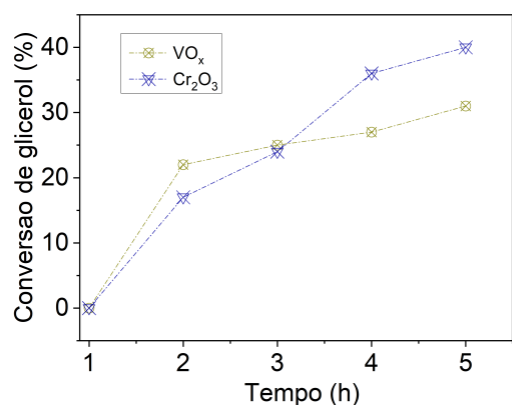


Figura 6. Conversão de glicerol em função do tempo na reação de acetalização do glicerol na presença de furfuraldeído.

Esse fato corrobora com as elevadas propriedades estruturais apresentadas por esses materiais. Após 5h de reação, as conversões de glicerol dessas amostras tornam-se constantes estabilizando-se em 30% e 40%, nos estágios finais da reação para Cr₂O₃ e VO_x. A seletividade aos produtos é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Seletividade os produtos formados durante a acetalização do glicerol na presença de furfuraldeído em 5h de reação.

Amostra	S _{Solketal} ^a	S _{Acetal} ^b	S _{Outros} ^c
Cr ₂ O ₃	20	13	67
VO _x	39	11	50

^aSeletividade a 1,3-Dioxano, ^bSeletividade a 1,3-Dioxalano e ^cOutros incluem produtos de oligomerização

Os resultados na Tabela 2 indicam que solketal e acetal são óbitos indicando a ocorrência da reação de acetalização ente glicerol e furfuraldeído. De acordo com o mecanismo da reação, o glicerol é ativado por um sítio ácido de Lewis conduzindo a formação do hemicetal. Logo após, a desidratação produz um íon carbânio terciário que pode ser estabilizado, por ressonância, com o par de elétrons não-ligantes adjacente ao átomo de oxigênio. Sequencialmente, o ataque nucleofílico ao grupo hidroxila secundário forma o anel cetal de cinco membros (10,14). Como o tempo de vida de um íon carbânio é supostamente curto, em comparação com hemicetal, a formação do produto é governada pela cinética, a qual favorece a formação do menor estado de transição do anel de cinco membros, solketal, termodinamicamente estável (10). Destaca-se que os produtos de reações paralelas, tais como oligomerização e autocondensação do benzaldeído (outros) ocorrem devido a elevada acidez dos sólidos (10). A amostra Cr₂O₃ apresenta maior seletividade para os acetais cíclicos, devido às suas melhores propriedades texturais, que permitem que os intermediários volumosos formados possam ser dessorvidos dos poros do referido óxido de metal de transição mesoporoso.

Conclusões

A técnica de nanomoldagem foi empregada para a produção de óxidos de metais de transição mesoporosos do tipo MeO_x (Me=Ti, V, Cr e Mn). As amostras VO_x (V₂O₅) e Cr₂O₃ mostraram-se ativas ativos Cr³⁺ na reação de acetalização do glicerol na presença de furfuraldeído devido a estabilidade estrutural das nanopartículas dispersas em sílica residual. As elevadas propriedades possibilitaram conversões de glicerol superiores a 40%, com elevada seletividade aos acetais cíclicos.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação científica concedida para o desenvolvimento do projeto. Os autores agradecem a Central Analítica da UFC pela realização da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman. Ao Departamento de Física da UFPI pela Difração de Raios-X.

Referências

1. X. Deng; K. Chen; H. Tüysüz, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 40–52.
2. A. Fadhli; D. Erika; S. Mardiana; C. B. Rasrendra; M. Khalil; G.T.M. Kadja, *Chem. Phys. Lett.* **2022**, 803, 139809.
3. W. Xiao; S. Yang; P. Zhang, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 2924-2929.
4. D. Escalera-López; M. Zlatar, J. Libuda; F. Kleitz; N. Hodnik; O. Brummel, S. Cherevko; *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 3517–3528.
5. A. Akbari; M. Amini; A. Tarassoli; B. Eftekhari-Sis; N. Ghasemian; E. Jabbari, *Nano Struct. Nano Obj.*, **2018**, 14, 19-48.
6. R.K. Sharma; R. Bandichhor; V. Mishra; S. Sharma; S. Yadav; S. Mehta; B. Arora; P. Rana; S. Dutta; K. Solanki, *Mater. Adv.*, **2023**, 4, 1795-1830.
7. S. Thomas; A. Umar; R. Yunarti; R. Bakri; B. Putra; W. Wahyuni; A. Arifutzzaman; M. Aroua; M. Khalil, *Mater. Today Commun.* **2024**, 40, 110152-110152.
8. M. Knez; U. B. Weller; N. Riegel; L. Wegner; K. Nielsch; T. Fischer, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6324–6330.
9. A.L.G. Pinheiro; A.P.S. Oliveira; F.F. Sousa; J.M. Soares; G.D. Saraiva; A.C. Oliveira; R. Lang, *Catalysts*. **2018**, 8, 495.
10. A. Pinheiro; J. Carmo; D. Carvalho; A. Oliveira; E. Rodríguez-Castellón; S. Tehuacanero-Cuapa; L. Otubo; R. Lang, *Fuel Process. Technol.* **2019**, 184, 45-56.
11. R. Rodrigues; D. Mandelli; N. Gonçalves; P. Pescarmona; W. Carvalho, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 422, 122-130.
12. P. Sudarsanam; E. Peeters; E. V. Makshina; V. I. Parvulescu; B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 2366-2421.
13. L. Zhang; Y. Zhao; H. Dai; H. He; C.T. Au, *Catal. Today*. **2008**, 131, 42-54.
14. J. Nascimento; A. Martins; R. Bezerra; G. Bertoldo; A. Oliveira; J. Bezerra; R. S. Araujo; R. Lang; L. Otubo; E. Rodríguez-Aguado; E. Rodríguez-Castellón, *Ceram. Int.* **2023**, 49, 1764-1778.
15. J. V. C. Carmo; J. Nogueira; G. M. Bertoldo; F. E. Clemente; A. C. Oliveira; A. F. Campos; G. C. S. Duarte; S. Tehuacanero-Cuapa; J. Jiménez-Jiménez; E. Rodríguez-Castellón, *Catalysts*, **2024**, 14 (8), 526.
16. F. Cao; H. Li; Z. Xu; J. Zhang; Y. Zhang; Y. Huo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 353–354, 215-219.
17. Y.-F. Han; F. Chen; Z.-Y. Zhong; K. Ramesh; E. Widjaja; L.-W. Chen, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 739-744.
18. J.V.C. Carmo; C. L. Lima; G. Mota; A. M. S. Santos; L.N. Costa; A. Ghosh; B. C. Viana; M. Silva; J. M. Soares; S. Tehuacanero-Cuapa, *Materials*. **2021**, 14, 2181.
19. S. Dutta; A. Pandey; Leeladhar; K.K. Jain, *J. Alloys Compound*. **2017**, 696, 376-381.
20. Y.-F. Han; F. Chen; Z. Zhong; K. Ramesh; L. Chen; E. Widjaja, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 24450-24456.
21. R. Sarkari; K.K. Mandari; S. Medak; K. Ramineni; H.P. Aytam, *Catalysts*. **2023**, 13(2), 318.