Síntese e pilarização de hexaniobato de potássio lamelar: aplicação catalítica na cicloadição de CO2 a epóxidos

Rafael C. Lima1\*,Francine Bertella2, Silvia Gutierrez-Tarriño3, Pascual Oña-Burgos3, Michèle O. de Souza2,Katia Bernardo-Gusmão2,Christian W. Lopes2,Sibele B. C. Pergher1

1Laboratório de Peneiras Moleculares. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

2Laboratório de Reatividade e Catálise. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

*3Instituto de Tecnología Quimica, Universidad Politécnica de Valencia, Espanha.*

*\*rafael\_ibc@yahoo.com.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – O sólido lamelar hexaniobato de potássio (K-HexaNb) foi sintetizado por rota hidrotérmica. As propriedades texturais do material foram aprimoradas com o processo de pilarização com sílica, o que levou à formação de micro-mesoporos e ao aumento de cerca de 23 vezes da área específica do material inicialmente sintetizado. Os sólidos assim preparados apresentaram uma acidez de Lewis mais pronunciada do que o sólido lamelar K-HexaNb. O conjunto de materiais sintetizados e pilarizados foram utilizados como suportes para ancorar o líquido iônico cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metil-imidazólio e testados como catalisadores na reação de cicloadição de CO2 a óxido de propileno para formar carbonato de propileno. Os resultados mostraram que, na presença de um cocatalisador (ZnBr2), todos os sólidos foram altamente ativos e seletivos na reação. Vale ressaltar que o sólido pilarizado contendo líquido iônico exibiu maior eficiência frente à reutilização, mantendo um maior rendimento após sua reciclagem quando comparado ao sólido não pilarizado evidenciando o papel da micro-mesoporosidade introduzida pela presença dos pilares de sílica.

*Palavras-chave: sólidos lamelares, hexaniobato de potássio, pilarização, líquido iônico, cicloadição de CO2.*

ABSTRACT – The lamellar solid potassium hexaniobate (K-HexaNb) was synthesized by hydrothermal route. The textural properties of the material were improved with the silica pillaring process, which led to the formation of micro-mesopores and an increase of about 23 times in the specific area of the initially synthesized material. The solids thus prepared showed a more pronounced Lewis acidity than the pristine K-HexaNb. The synthesized and pillared materials were used as supports to anchor the ionic liquid 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methyl-imidazolium chloride and tested as catalysts in the CO2 cycloaddition of propylene oxide to form propylene carbonate. The results showed that, in the presence of a cocatalyst (ZnBr2), all solids were highly active and selective in the reaction. Notably, the pillared solid containing ionic liquid exhibited greater efficiency when reused, maintaining a higher yield after recycling when compared to the non-pillared solid, evidencing the role of micro-mesoporosity introduced by the presence of silica pillars.

*Keywords: layered solids, potassium hexaniobate, pillaring, ionic liquid, CO2 cycloaddition.*

## Introdução

Sólidos lamelares têm sido largamente estudados para diversas aplicações devido à vasta diversidade de natureza química e facilidade de sofrer modificações. Dentre estes, o hexaniobato de potássio lamelar é peculiar, uma vez que apresenta distorções em sua estrutura que não só influenciam diretamente as suas propriedades físico-químicas, mas também implicam a existência de dois espaços interlamelares distintos (1,2). Niobatos lamelares têm sido largamente utilizados em processos fotocatalíticos (3–5), mas suas propriedades também podem ser interessantes para reações que requerem catalisadores de natureza ácida. A pilarização deste material com sílica é um procedimento inédito com potencial de gerar um material com propriedades texturais ainda inexploradas.

Um interessante exemplo de reação no qual este tipo de material pode ser avaliado é a cicloadição de dióxido de carbono (CO2) a epóxidos para formação de carbonatos cíclicos, já que este tipo de processo requer a presença de sítios ácidos de Lewis (6), que são típicos de compostos de metais de transição, graças a disponibilidade, em geral, de orbitais vazios aptos a receberem pares de elétrons. Os carbonatos cíclicos são intermediários valiosos na indústria farmacêutica e podem ser aplicados como solventes polares apróticos, por exemplo (7). Essa reação tem também forte apelo ambiental, pelo uso de CO2 como matéria prima.

Tendo em vista que o Brasil é um dos grandes polos de produção de nióbio, e da importância de se propor fins de valor agregado ao CO2, este trabalho centra-se no estudo do hexaniobato lamelar como parte de um catalisador aplicável na cicloadição de CO2 ao óxido de propileno para gerar carbonato de propileno.

## Experimental

*Síntese do hexaniobato de potássio lamelar*

O hexaniobato de potássio lamelar foi sintetizado por via hidrotérmica. Para a síntese, Nb2O5∙xH2O foi adicionado a uma solução de 0,5 mol∙L-1 de KOH. O gel obtido foi submetido a tratamento hidrotérmico a 185 °C durante 4 dias. O precipitado obtido foi lavado e seco a 60 °C.

*Pilarização do hexaniobato de potássio lamelar*

Para a pilarização, o hexaniobato de potássio lamelar foi previamente expandido com uma solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) (10 g:100 mL) e brometo de tetrapropilamônio (TPABr) (2 g:100 mL) e mantido sob agitação por 24h a 60 °C. O sólido expandido foi suspenso em água (razão 1 g/4 mL) e então foi formado um sol pela adição de tetraetilortossilicato (TEOS) e octilamina (razão 20:1) e mantido sob agitação *overnight*. Para a remoção dos resíduos orgânicos, o sólido pilarizado foi submetido a extração ácida. Neste método, o sólido foi primeiramente suspenso em uma solução 0,05 mol∙L-1 de ácido sulfúrico em etanol e mantido sob agitação por 1h. Em seguida, o sólido foi suspenso em uma solução 0,15 mol∙L-1 de ácido nítrico em etanol/hexano (48/52 %m/m) e mantido sob agitação por 24h, após as quais o sólido foi lavado e seco a 60 °C. O método de remoção por calcinação também foi avaliado, sendo que este se deu a 600 °C por 4h, com rampa de aquecimento de 2 °C∙min-1.

*Reação de cicloadição de CO2 a óxido de propileno*

As reações foram realizadas num reator de aço inoxidável (Parr Instruments com módulo controlador 4842) de 100 mL. Em uma reação típica foram utilizados 0,58 % mol (em base a epóxido) de catalisador e 0,12 mol de óxido de propileno. Para os sólidos que não continham nitrogênio, utilizou-se a mesma massa de catalisador em todas as reações. Em seguida, o reator foi pressurizado com 20 bar de CO2 (Linde, >98%) e a reação foi realizada a 100 °C durante 7h sob agitação mecânica. Ao fim da reação, o reator foi resfriado até temperatura ambiente, despressurizado e os produtos foram separados do catalisador por filtração simples. O catalisador foi lavado com acetona, a qual foi separada do produto por evaporação à pressão reduzida. Em alguns casos, o sólido foi previamente silanizado com o líquido iônico (LI) cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metil-imidazólio. Também, em alguns casos, brometo de zinco (ZnBr2) foi utilizado como cocatalisador (0,5 % mol). Foram aplicados na reação, tanto o sólido submetido a pilarização e modificado com o LI, quanto o hexaniobato de potássio sem modificações.

*Caracterizações*

Os sólidos foram caracterizados em um difratômetro de raios X Bruker D2 Phaser. As análises de fisissorção de N2 foram realizadas em um Micromeritics ASAP 2020. As isotermas obtidas foram tratadas pelo método BET (8,9) para obter a área específica. Os dados sobre a porosidade foram obtidos pelo método αs-plot, o volume total de poros foi obtido pelo método de Gurvich (10), e as distribuições de tamanho de poros foram calculadas pelo método VBS (11). O ambiente químico dos pilares foi analisado por ressonância magnética nuclear no estado sólido (29Si CP-MAS RMN) em um equipamento Agilent DD2 500/54AR. As espectroscopias no infravermelho a vácuo e com adsorção de piridina foram realizadas em equipamento Bruker Vertex 70 com célula *in situ* a 400 °C. As análises químicas foram realizadas por absorção atômica por chama em espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 200 e por análise elementar (CHN), em um equipamento Perkin Elmer 2400. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram obtidas em um equipamento Zeiss Ultra-55. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo de gás Shimadzu CG-2010 equipado com um detector FID e uma coluna capilar DB-5 (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano), utilizando acetofenona como padrão interno.

## Resultados e Discussão

*Síntese e pilarização*

As informações estruturais quanto a síntese e as modificações do hexaniobato lamelar são mostradas nos padrões de difração de raios X (**Figura 1**).

|  |
| --- |
| Deslocamento do plano (020) |
| **Figura 1.** Difratogramas deraios X das amostras de hexaniobato e seus derivados. *In set:* amplificação naregião de alto ângulo 2θ. |

Observa-se pela Figura 1 que o hexaniobato de potássio sintetizado apresenta reflexões referentes ao hexaniobato de potássio lamelar, sendo que a literatura se refere a este padrão como correspondente à fase K4Nb6O17∙4,5H2O (12,13). O difratograma referente ao material expandido (CTA/TPA-HexaNb) indica o aumento de cerca de 1,65 nm no espaçamento basal, acompanhado pelo deslocamento no ângulo 2θ da primeira reflexão exibida, referente ao plano cristalográfico (020) (14). Após o processo de adição do material precursor dos pilares (SiO2), a dita reflexão é mantida (amostra SiPil-HexaNb). O mesmo ocorre para o material após a remoção dos resíduos orgânicos por extração ácida (SiPil-HexaNb Ext). Já o material submetido à calcinação (SiPil-HexaNb Cal) não apresenta esta reflexão, sugerindo a perda do ordenamento no que se refere ao espaçamento basal. Na região de alto ângulo observa-se a manutenção das reflexões, exceto no material calcinado.

O impacto das alterações observadas nas propriedades texturais dos materiais foi avaliado por meio de isotermas de adsorção-dessorção de N2 (**Figura 2**). A isoterma para o hexaniobato de potássio tem perfil do tipo II, típico de materiais não porosos. A ausência da histerese típica de materiais lamelares pode ser devida à combinação do pequeno espaço interlamelar, comparado a outros sólidos lamelares (caso das argilas) e ao momento quadrupolar do N2 que dificulta a sua difusão pelos poros tipo fenda do material.

|  |
| --- |
|  |
| **Figura 2.** Isotermas de adsorção-dessorção de N2 dos materiais preparados. |

A isoterma referente ao hexaniobato pilarizado e submetido à extração ácida exibe um perfil do tipo IV, típico de materiais mesoporosos. A histerese está entre a do tipo H3, encontrada em alguns materiais lamelares, e H4, típica de zeólitas que apresentam alguma mesoporosidade intraparticular. A isoterma da amostra calcinada mostra que a micro-mesoporosidade do sólido está preservada, porém significativamente reduzida em comparação ao sólido submetido à extração ácida. Os gráficos de distribuição de tamanhos de poro também evidenciam o ordenamento reduzido da amostra calcinada. As propriedades texturais dos sólidos estão detalhadas na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Propriedades texturais das amostras.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | ***SBET (m2/g)*** | ***VMP (cm3/g)*** | ***VTP (cm3/g)*** | ***SMP (m2/g)*** |
| K-HexaNb | 25 | 0 | 0 | 0 |
| SiPil-HexaNb Cal | 265 | 0,03 | 0,45 | 40 |
| SiPil-HexaNb Ext | 570 | 0,15 | 0,60 | 230 |

A pilarização seguida da extração ácida resultou num aumento de cerca de 23 vezes na área específica (SBET) calculada pelo método BET para a amostra SiPil-HexaNb Ext. Observa-se igualmente a geração principalmente de mesoporosidade no material (VMP e SMP, **Tabela 1**). A calcinação produz um material com metade da área específica, mostrando em números a desvantagem do método frente a extração ácida.

As mudanças na composição química devido às modificações podem ser discutidas pelos dados de ICP-OES e análise elementar (**Tabela 2**). Observa-se uma redução do teor de K com a pilarização, entretanto, o fato de que nem todo o potássio foi removido indica que o composto de intercalação formado na etapa de expansão formou bilamelas mantidas juntas pelos cátions K+ restantes e separadas umas das outras pelo surfactante.

**Tabela 2.** Análise química para as amostras K-HexaNb e Si-Pil-HexaNb Ext.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Porcentagem atômica (%)** | | | |
| **%K** | **%C** | **%H** | **%N** |
| K-HexaNb | 9,06 | 0,03 | 0,52 | 0,06 |
| SiPil-HexaNb Ext | 2,02 | 0,36 | 1,79 | 5,11 |

Quanto à análise por CHN, vê-se que o método de extração ácida não remove completamente os resíduos orgânicos do sólido. Contudo, a análise textural mostra que isso não implica em bloqueio de poros.

O ambiente químico do silício nos pilares é discutido por 29Si CP-MAS RMN (**Figura 3**). O espectro indica que a maior parte do silício está envolta de outros átomos de silício, visto pelos sinais do tipo Q4. O sinal do tipo Q3 indica a interação entre os pilares de sílica e as lamelas de nióbia e os grupos silanóis na superfície dos pilares.

|  |
| --- |
|  |
| **Figura 3**. Espectro de 29Si CP-MAS do sólido pilarizado, após a extração ácida. |

As características de acidez do material antes e após a pilarização podem ser discutidas por análises de espectroscopia no infravermelho (**Figuras 4 e 5**).

|  |
| --- |
|  |
| **Figura 4**. Espectros FTIR sob vácuo do sólido antes e após a pilarização. |

Nos espectros registrados sob vácuo (**Figura 4**) ocorre o surgimento de uma banda em 3740 cm-1 que é geralmente atribuída a grupos silanóis terminais fracamente ácidos em zeólitas (15,16) e sílicas mesoporosas (17). Na amostra não pilarizada essa banda não está presente, o que evidencia um grande acréscimo de sítios ácidos fracos no material após a pilarização. Além disso, é possível haver alguma contribuição da fase niobato nessa banda, como ocorre no caso de zeólitas contendo titânio ou nióbio (18,19), devido à interação das lamelas com os pilares.

A banda em 3600 cm-1, embora um pouco deslocada da região comumente atribuída aos sítios de Brønsted em aluminossilicatos (15), pode ser decorrente dos grupos Nb-OH remanescentes, dado que a banda na amostra não pilarizada, embora muito larga e de pouca intensidade, encontra-se nessa faixa. Um perfil similar ocorre para Nb2O5 suportado em sílica mesoporosa SBA-15 (17).

Na região de análise com adsorção de piridina (**Figura 5**) os espectros do material pilarizado mostram bandas em 1610, 1490 e 1448 cm-1, coletivamente associadas à piridina coordenada à superfície do material (20). Enquanto a banda em 1610 cm-1 corresponde a vibrações simétricas da molécula de piridina coordenada aos sítios de Lewis (LAS) e está relacionada com a quantidade destes sítios no sólidos, a banda em 1448 cm-1 se deve a vibrações assimétricas e tem relação com a força dos sítios de Lewis, mas também pode ter uma contribuição da interação da piridina com grupos silanóis nos pilares ou mesmo com grupos Nb-OH ainda livres no niobato (21).

Já as bandas em 1640 e 1541 cm-1 são associadas com sítios de Brønsted (BAS) (20,21). Por fim, a banda em 1575 cm-1 é devida a piridina fisicamente adsorvida à amostra (17).

|  |
| --- |
|  |
| **Figura 5**. Espectros FTIR com adsorção de piridina da amostra SiPil-HexaNb Ext. |

De modo geral, o perfil do espectro para amostra contendo a molécula sonda se mostra extremamente próximo ao exibido por outros óxidos de nióbio e niobatos (22–24), indicando que a pilarização não afeta de forma severa as características do material lamelar.

Além disso, com o aumento da temperatura, as bandas associadas aos BAS têm a sua intensidade mais reduzida do que as associadas aos LAS, que permanecem bem definidas, sugerindo maior estabilidade térmica destes últimos.

Quanto à morfologia, as imagens de MEV com mapeamento por EDS dos sólidos de partida e pilarizado (**Figura 6a-b**) mostram que os materiais apresentam morfologia rugosa, com o aspecto de lâminas formando agregados. O mapeamento elementar indica a dispersão do potássio nas lamelas de nióbio, a qual é homogênea.

|  |
| --- |
|  |
|  |
| **Figura 6.** Imagens de MEV com mapeamento EDS: (a) K-HexaNb, (b) SiPil-HexaNb Ext. |

O material pilarizado não apresenta mudanças morfológicas significativas. Já os dados coletados com EDS indicam que o silício ficou bem disperso no sólido.

*Cicloadição de CO2 a óxido de propileno*

Os resultados catalíticos obtidos na reação de cicloadição de CO2 (**Tabela 3**) mostram que o hexaniobato pode ser ativo na reação dependendo da composição geral do sistema catalítico. Quando apenas hexaniobato de potássio é aplicado (#1), praticamente não ocorre conversão, devido ao baixo valor de rendimento observado. Entretanto, ao adicionar ZnBr2 como cocatalisador (#2) foram atingidos alto rendimento e seletividade a carbonato de propileno (90 e 100%, respectivamente). A reação de cicloadição de CO2 a epóxidos é normalmente catalisada por um par ácido-base de Lewis, na qual o sítio ácido de Lewis se coordena no átomo de oxigênio do epóxido, ativando a molécula, seguido de ataque nucleofílico pela base de Lewis, resultando na abertura do anel do epóxido. Em seguida, ocorre a inserção do CO2 com posterior fechamento do anel levando à formação do carbonato cíclico (6). No caso do hexaniobato de potássio, os cátions K+ no espaço interlamelar podem atuar como sítios ácidos de Lewis (25), entretanto, na ausência do cocatalisador (#1) não ocorre conversão devido, provavelmente, à falta de um agente nucleofílico. Já nas reações utilizando o hexaniobato pilarizado (#3 e #4), tanto o rendimento quanto a seletividade foram reduzidos, mesmo na presença de ZnBr2. Uma das razões para a baixa atividade do sólido pilarizado pode ser a redução dos cátions K+ (2%, Tabela 4), em relação ao hexaniobato não pilarizado (9%) (18), sendo que esses cátions podem estar no espaçamento interlamelar com pouca acessibilidade. Outra possibilidade é que os pilares de sílica dificultem a interação dos reagentes com o Nb na lamela, os quais também poderiam atuar como sítios ácidos de Lewis.

**Tabela 3.** Resultados catalíticos (rendimento-R e seletividade-S a carbonato de propileno) dos catalisadores aplicados na reação de cicloadição de CO2.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **#** | **Catalisador** | **Cocat.** | **R (%)** | **S (%)** |
| 1 | K-HexaNb | - | 0,02 | 4 |
| 2 | K-HexaNb | ZnBr2 | 90 | 100 |
| 3 | Pil-HexaNb\* | - | 0,1 | 3 |
| 4 | Pil-HexaNb | ZnBr2 | 0,9 | 11 |
| 5 | Pil-HexaNb-LI | - | 24 | 99 |
| 6 | Pil-HexaNb-LI | ZnBr2 | 81 | 97 |
| 7 | K-HexaNb-LI | - | 2 | 71 |
| 8 | K-HexaNb-LI | ZnBr2 | 83 | 99 |
| 9 | K-HexaNb(2°) | ZnBr2 | 3 | 57 |
| 10 | Pil-HexaNb-LI(2°) | ZnBr2 | 36 | 85 |
| 11 | K-HexaNb-LI(2°) | ZnBr2 | 20 | 90 |
| 12 | ZnBr2 | - | traço | traço |

\* Todas as entradas contendo o fragmento “Pil” referem-se a amostra SiPil-HexaNb Ext.

A fim de aumentar a atividade catalítica dos sólidos a base de hexaniobato, um líquido iônico foi ancorado ao material pilarizado, uma vez que LIs são catalisadores eficientes nesta reação (26). Assim, para o hexaniobato pilarizado contendo LI (#5), a seletividade a carbonato de propileno atingiu 99 % e o rendimento subiu para 24%. A adição do cocatalisador (#6) elevou o rendimento a 81%, mantendo a seletividade. Para o hexaniobato como sintetizado e contendo líquido iônico intercalado no espaço interlamelar, a reação sem cocatalisador (#7) resultou em queda de ambos rendimento e seletividade (2 e 71%, respectivamente). Isso pode se dever a menor quantidade de líquido iônico que fica ancorada ao sólido não pilarizado comprovada por análise elementar (**Tabela 4**). Outra possibilidade é que, dada a redução de cátions K+, que podem ser atuantes na reação, após a adição do LI, pode ter havido troca parcial entre os cátions alcalinos e os do líquido iônico e, assim, os cátions K+ restantes podem estar inacessíveis às moléculas dos reagentes, resultando em menores resultados catalíticos. Com a adição de ZnBr2, ambos os sólidos, pilarizado e não pilarizado, exibem desempenho similar na reação (#6 e #8, respectivamente), comprovando a importância do cocatalisador, malgrado a aplicação do ZnBr2 isoladamente produza somente quantidades traço de produto (#12).

**Tabela 4.** Análise elementar e concentração de potássio do líquido iônico e dos catalisadores preparados.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **%K** | **%C** | **%N** | **Razão molar C/N** |
| LI | - | 48,95 | 11,42 | 5,0 |
| K-HexaNb | 9,06 | 0,03 | 0,06 | 0,6 |
| K-HexaNb-LI | 4,00 | 3,84 | 0,89 | 4,9 |
| Pil-HexaNb | 2,00 | 0,36 | 5,11 | 0,1 |
| Pil-HexaNb-LI | 3,00 | 13,97 | 3,96 | 4,1 |

Para testar a reciclabilidade dos catalisadores, os sólidos que apresentaram maior atividade catalítica (K-HexaNb, PilHexaNb-LI e HexaNb-LI) foram reutilizados em uma nova reação (segundo uso), entradas #9, 10 e 11, respectivamente. O hexaniobato de potássio sem líquido iônico teve a maior perda no rendimento (90 para 3%) e também na seletividade (de 100 para 57%). Para o hexaniobato de potássio com líquido iônico a seletividade calculada foi de 90 % enquanto o rendimento caiu para 20%. Já o hexaniobato pilarizado e com líquido iônico teve menores reduções nos dados catalíticos, apresentando 36% de rendimento e 85% de seletividade, sendo o catalisador que apresentou maior eficiência frente à reutilização. Dessa forma, a funcionalização dos pilares com moléculas de LI resultou em um catalisador altamente ativo e seletivo na conversão de CO2 a carbonato de propileno. Além disso, a elevada porosidade do material pilarizado pode estar contribuindo para manutenção do fluxo difusional, o que resultou em um maior rendimento ao reutilizar este catalisador.

## Conclusões

O processo de pilarização do sólido lamelar hexaniobato de potássio resultou em um material com micro-mesoporos e considerável acréscimo na área específica, sendo que parte da estrutura lamelar foi preservada devido aos seus dois espaços interlamelares diferentes. Além disso, o líquido iônico cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metil-imidazólio foi ancorado com sucesso, tanto no material inicialmente sintetizado, quanto pilarizado. Os sólidos sintetizados foram aplicados na reação de cicloadição de CO2 a óxido de propileno, sendo que o hexaniobato pilarizado contendo líquido iônico exibiu altos valores de conversão e seletividade, bem como apresentou o maior rendimento ao ser reutilizado dentre todos os catalisadores testados.

## Agradecimentos

Rafael C. Lima agradece a CAPES pela bolsa de doutorado. Christian W. Lopes agradece ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis pela bolsa de Pesquisador Visitante. Francine Bertella agradece a CAPES pela bolsa de pós-doutorado.

## Referências

1. Bizeto, M. A., Constantino, V. R. L. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 1729–1736.

2. Souza, J. K. D., Duarte, T. M., Dos Santos, I. M. G., Sambrano, J. R., Maia, A. D. S., Dos Reis Albuquerque, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 16562–16570.

3. Lin, H. Y., Lee, T. H., Sie, C. Y. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2008**, *33*, 4055–4063.

4. Nunes, B. N., Bahnemann, D. W., Patrocinio, A. O. T. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 3681–3692.

5. Hayashi, H., Hakuta, Y., Kurata, Y. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2046–2051.

6. Pescarmona, P. P. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *29*, 100457.

7. Kiatkittipong, K., Shukri, M. A. A. M., Kiatkittipong, W., Lim, J. W., Show, P. L., Lam, M. K., Assabumrungrat, S. *Processes*. **2020**, *8*, 1–22.

8. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.

9. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.

10. Gurvich, L. G. *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* **1915**, *47*, 805.

11. Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., Sapag, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *200*, 68–78.

12. Wen, P., Ai, L., Liu, T., Hu, D., Yao, F. *Mater. Des.* **2017**, *117*, 346–352.

13. Zhang, G., He, F., Zou, X., Gong, J., Zhang, H. *J. Phys. Chem. Solids*. **2008**, *69*, 1471–1474.

14. Domen, K., Ebina, Y., Ikeda, S., Tanaka, A., Kondo, J. N., Maruya, K. *Catal. Today*. **1996**, *28*, 167–174.

15. Lopes, C. W., Martinez-Ortigosa, J., Góra-Marek, K., Tarach, K., Vidal-Moya, J. A., Palomares, A. E., Agostini, G., Blasco, T., Rey, F. *J. Mater. Chem. A*. **2021**, *9*, 27448–27458.

16. Ostroumova, V. A., Maksimov, A. L. *Pet. Chem.* **2019**, *59*, 788–801.

17. Stawicka, K., Trejda, M., Ziolek, M. *Catalysts*. **2021**, *11*

18. Wu, W., Tran, D. T., Cheng, S., Zhang, Y., Li, N., Chen, H., Chin, Y. H. (Cathy), Yao, L., Liu, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *311*, 110710.

19. Tielens, F., Shishido, T., Dzwigaj, S. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114*, 9923–9930.

20. Iizuka, T., Ogasawara, K., Tanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 2927–2931.

21. Wojtaszek-Gurdak, A., Zielinska, M., Ziolek, M. *Catal. Today*. **2019**, *325*, 89–97.

22. Skrodczky, K., Antunes, M. M., Han, X., Santangelo, S., Scholz, G., Valente, A. A., Pinna, N., Russo, P. A. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 1–11.

23. Foo, G. S., Wei, D., Sholl, D. S., Sievers, C. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3180–3192.

24. Park, J., Lee, J. H., Chung, Y. M., Suh, Y. W. *Adv. Powder Technol.* **2017**, *28*, 2524–2531.

25. Ma, J., Liu, J., Zhang, Z., Han, B. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2410–2420.

26. Monteiro, W. F., Vieira, M. O., Aquino, A. S., de Souza, M. O., de Lima, J., Einloft, S., Ligabue, R. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *544*, 46–54.