

## HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES EM PROCESSOS CATALÍTICOS PARA A QUÍMICA FINA, DEGRADAÇÃO DE POLUENTES E GERAÇÃO DE ENERGIA LIMPA: UMA BREVE REVISÃO

Luiz Felipe de Souza Tomaso<sup>a</sup>, Joice Florenço Bomfim<sup>b</sup>, Nakédia M. F. Carvalho<sup>b</sup>, Jaqueline Dias Senra<sup>b</sup>  e Luiz Fernando Brum Malta<sup>a,\*</sup> 

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20550-013 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido: 26/09/2023; aceito: 11/03/2024; publicado online: 21/05/2024

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES IN CATALYTIC PROCESSES FOR FINE CHEMISTRY, POLLUTANT DEGRADATION AND CLEAN ENERGY GENERATION: A BRIEF REVIEW. Layered double hydroxides (LDHs) and related materials have been studied for a long time and their application in catalytic processes remain attractive due to the tuned properties, morphologies and metal-support interactions obtained from a variety of composition and synthesis route. In this mini-review, some important reactions, such as photocatalysis, electrocatalysis, reduction, carbon-carbon cross-couplings and water-gas shift will be emphasized along with the role of LDHs as catalysts, co-catalysts or catalytic precursors when it was clearly indicated.

Keywords: anionic clays; catalyst; hydrogen evolution reaction; water-gas shift; carbon-carbon cross-coupling; photocatalysis.

### INTRODUÇÃO

A área de materiais inorgânicos lamelares continua a atrair grande atenção devido à ampla diversidade de compostos naturais e sintéticos, cujas propriedades únicas têm direcionado importantes aplicações em meio ambiente, medicina, eletrônica, catálise, dentre outras.<sup>1-5</sup>

Dentro deste grupo, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ocupam uma posição de destaque. HDLs estão incluídos em um grupo de compostos lamelares naturais ou sintéticos que possuem estrutura semelhante ao mineral hidrotalcita,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sendo também referidos como argilas aniônicas. Estruturalmente, são formados por lamelas octaédricas análogas ao mineral brucita,<sup>6</sup>  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , contendo cátions metálicos bi e trivalentes e, em seus vértices, hidroxilas. No espaço interlamelar, além de espécies aniônicas, as quais estabilizam as lamelas positivamente carregadas, há também espécies neutras, como a água (Figura 1).

Compostos do tipo hidrotalcita podem ser representados através da fórmula geral:  $[\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{III}}_{(x)}(\text{OH})_2][\text{A}^{\text{m-}}_{(x/m)} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^x$ , onde  $\text{M}^{\text{II}}$  é um cátion metálico divalente,  $\text{M}^{\text{III}}$  é um cátion metálico trivalente,  $\text{A}^{\text{m-}}$  é um ânion com valência  $m^-$  e  $x$  é a variação da proporção de metais.<sup>7</sup> A razão  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  varia entre 2:1 e 4:1 e controla a densidade de carga nas camadas de hidróxido, que está diretamente associada à quantidade de ânions no espaço interlamelar. Além disso, a escolha da razão geralmente influencia a cristalinidade e a capacidade de troca iônica do material.<sup>8</sup> Há também hidróxidos lamelares ternários cuja introdução de uma terceira espécie metálica pode permitir um ajuste fino das propriedades eletrônicas e das energias de adsorção, por exemplo.

Em um HDL, a capacidade de troca iônica depende da carga, tamanho e forma dos ânions. Por exemplo, as espécies com raio iônico grande e com carga baixa, não se equilibram homogeneamente entre as lamelas carregadas positivamente.<sup>9</sup> De acordo com Miyata,<sup>10</sup> a tendência de estabilidade aniônica segue a ordem:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ , ou seja, a espécie  $\text{CO}_3^{2-}$  tem uma maior capacidade de estabilizar as lamelas carregadas, em detrimento da espécie  $\text{I}^-$ .

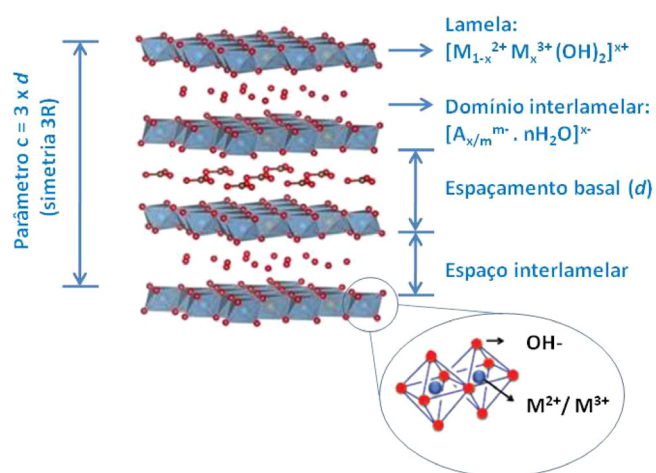


Figura 1. Representação geral da estrutura de um hidróxido duplo lamelar

No entanto, a calcinação dos HDLs permite a obtenção de materiais ainda mais estáveis e com áreas de superfície significativamente maiores. Assim, os óxidos metálicos resultantes não lamelares podem ter aplicações catalíticas com escopo mais amplo. Na literatura, são citados diversos métodos de síntese de compostos do tipo hidrotalcita, dentre os quais é possível destacar: co-precipitação, sol-gel, hidrólise de ureia, hidrotermal/solvotermal e calcinação/rehidratação. Em geral, as principais variáveis envolvidas na síntese dos HDLs envolvem a razão  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ , as propriedades ácido-base dos cátions, bem como a utilização de pH constante ou crescente. Por exemplo, o método de co-precipitação – um dos mais explorados – pode ser realizado em condições de pH constante ou crescente, enquanto o método de precipitação homogênea ocorre através da hidrólise lenta da ureia, condição na qual o pH varia no meio reacional.<sup>11-13</sup>

A grande diversidade de aplicações desses materiais lamelares deve-se, principalmente, a algumas características tais como: boa faixa de estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, porosidade, troca superficial, propriedades redox e simplicidade de obtenção. Destacam-se as propriedades únicas dos HDLs que permitem

\*e-mail: lfbmalta@iq.ufrj.br

desempenho diferenciado, sendo as principais: (i) o efeito memória, que diz respeito a reconstrução da estrutura lamelar após a calcinação e reidratação do material;<sup>14,15</sup> (ii) a natureza ácido-base, que pela razão  $M^{II}/(M^{II} + M^{III})$  e/ou presença de determinado cátion na estrutura (como  $Mg^{2+}$ ) e/ou de modificadores orgânicos (como polióis), pode ser modulada e governa a forma como as interações superficiais ácido-base com espécies químicas devem ocorrer;<sup>16,17</sup> e (iii) auto-montagem *layer-by-layer*, que permite a conjugação alternada de materiais moleculares e 2D com lamelas de HDLs com o intuito de formação de heteroestruturas.<sup>18,19</sup> Tais propriedades específicas permitem aplicações principalmente nas áreas de: remediação ambiental (ex.: adsorventes),<sup>20</sup> medicina (ex.: sistemas de liberação controlada de fármacos),<sup>21</sup> eletrônica (ex.: supercapacitores),<sup>22</sup> e em catálise (suportes ou como sítios ativos).<sup>23</sup> Considerando a área de catálise, os HDLs têm uma grande aplicabilidade como sistemas catalíticos heterogêneos,<sup>24-27</sup> sendo as suas propriedades geralmente associadas à boa capacidade de reciclo e pequeno *leaching* dos metais da rede, adicionalmente ao seu baixo custo e a possibilidade de modulação das propriedades estruturais e eletrônicas através de alteração na composição metálica. Complementarmente o espaço interlamelar pode influenciar diretamente as propriedades físicas, morfológicas e texturais dependendo das espécies intercaladas. Além disso, HDLs têm sido explorados também como precursores de catalisadores<sup>28</sup> e no desenho de sistemas catalíticos suportados envolvendo espécies metálicas moleculares ou nanopartículas.<sup>29-31</sup> Nos últimos anos, um número crescente de trabalhos tem sido divulgado com o uso de HDLs no contexto de processos catalíticos.

Devido aos extensivos trabalhos de revisão sobre a química dos hidróxidos duplos lamelares e suas inúmeras aplicações em catálise, esta mini-revisão pretende dar ênfase ao emprego de hidróxidos duplos lamelares, como catalisadores ou como precursores de catalisadores em processos voltados para a produção de combustíveis e compostos de valor agregado para a indústria de química fina. Em todos os casos, buscou-se dar ênfase na influência das propriedades básicas de superfície e/ou lamelares, na influência dos sítios metálicos da matriz, assim como em aspectos mecanísticos. As reações consideradas neste trabalho foram: degradação de poluentes por fotocatalise, eletrocatalise, deslocamento gás-água (*water-gas shift*), hidrogenação e acoplamento cruzado carbono-carbono (Figura 2). O período considerado compreendeu os anos de 2017 a 2023 e o critério de seleção dos trabalhos foi baseado na relevância e contribuição elucidativa para os aspectos catalíticos.

## FOTOCATÁLISE

Os crescentes danos causados ao meio ambiente, resultantes da

poluição de efluentes, tem se tornado alarmantes, especialmente nos últimos 20 anos. No entorno do problema relacionado aos efluentes, está o impacto negativo de corantes têxteis, por exemplo, que em qualquer nível de concentração comprometerá a absorção de luz da flora e fauna aquáticas, podendo ser (bio)acumulado e impactar inclusive na qualidade dos mananciais utilizados para abastecimento de água.<sup>32</sup> Isso impacta tanto na qualidade de vida da população quanto nos ecossistemas marinhos, o que indica a necessidade de uma reorientação nos padrões de produção, consumo e geração de resíduos.

Processos oxidativos avançados tornaram-se objeto de intensos estudos uma vez que permitem o uso de métodos eficientes para a degradação de poluentes orgânicos. Os principais processos são: Fenton,<sup>33</sup> foto-Fenton,<sup>34</sup> ultrassom,<sup>35</sup> ativação peroximonosulfato, ozonólise e fotocatalise.<sup>36</sup>

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial.<sup>37</sup> Entre os materiais semicondutores de estrutura lamelar, os hidróxidos duplos lamelares são considerados eficientes fotocatalisadores ativados por luz visível.<sup>38-40</sup> Esses materiais têm sido aplicados em um grande arranjo de processos para purificação de águas. Ao absorver fótons com energia suficiente para promover um elétron da banda de valência à banda de condução, é formado um potencial elétrico suficientemente positivo capaz de gerar radicais oxigenados altamente reativos. O estudo da fotocatalise em reações de degradação de corantes, através de mecanismos que utilizam espécies radicalares, tem ganhado relevância devido aos bons parâmetros de eficiência e baixo custo do processo.

Sulfetos de metais semicondutores têm sido bem reportados na literatura visando a atividade fotocatalítica,<sup>41</sup> em especial sulfeto de zinco (ZnS) e sulfeto de cádmio (CdS). No entanto, a recombinação do par elétron-buraco é recorrente e traz a interrupção da fotoatividade. Estratégias visando a formação de heterojunções com HDLs tem sido consideradas. Li *et al.*<sup>42</sup> reportaram a mecanossíntese de heterojunções consistindo em  $Zn_xCd_{1-x}S$  e HDLs de ZnAl com o intuito de ampliar as propriedades fotocatalíticas do HDL. Sob a irradiação de uma lâmpada de xenônio de 500 W ( $\lambda \geq 420$  nm) por 4 h, o sistema catalítico descoloriu mais de 90% do alaranjado de metila. Os autores observaram que a atividade catalítica foi diretamente proporcional à razão molar entre o sistema sulfeto-HDL, bem como à razão Cd/Zn. A análise dos resultados permitiu concluir que a função da matriz lamelar está relacionada à adsorção do corante na superfície. A eficiência da fotoatividade foi devida ao efeito de geração de espécies reativas de oxigênio (ERO) e elétrons com a presença da heterojunção de HDL.

Também visando melhorar as características fotocatalíticas do HDL, Mureseanu *et al.*<sup>38</sup> realizaram a síntese de heteroestruturas

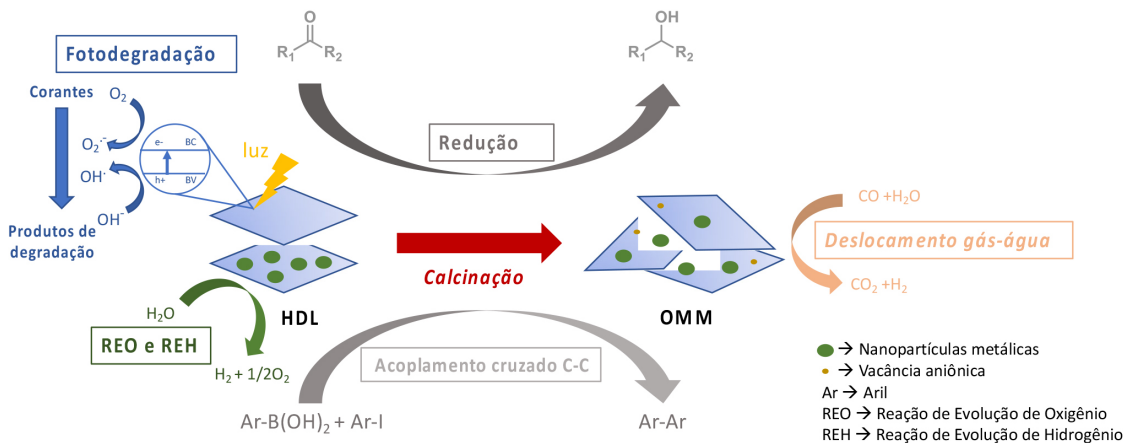


Figura 2. Aplicações catalíticas dos HDLs exploradas neste trabalho

envolvendo nanopartículas de cobre, HDLs de ZnAl, obtidos por calcinação (ZnAlMMO), e o nitreto de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), para conferir propriedades fotoelétricas ao HDL. A atividade fotocatalítica do sistema foi medida através da degradação do fenol em solução aquosa e o sistema ZnAlMMO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  apresentou melhor desempenho em comparação aos demais sistemas isolados ou combinados. Após 1 h de irradiação com luz ultravioleta (lâmpada de 125 W com emissão majoritária em 365 nm), obteve-se 94% de degradação do substrato inicial com este fotocatalisador. A alta atividade deste sistema foi associada a forte interação com  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , o que permitiu uma transferência de carga mais facilitada. Em um dos sistemas catalíticos também ativos (ZnAlLDH/CuONP), a presença de ZnO como segunda fase junto com a fase hidrotalcita revelou ser benéfica: assumiu-se que os elétrons gerados a partir do ZnO e os buracos formados apresentaram migração no sentido da estrutura lamelar (banda de condução (BC) mais positiva e banda de valência (BV) mais negativa que a do ZnO) e da banda de valência do ZnO, respectivamente. Além disso, os autores propuseram também que a transferência de carga interfacial foi facilitada pela adsorção do substrato fenólico e pela boa exposição dos sítios catalíticos (ativos) da matriz lamelar.

Mais recentemente, Kaur *et al.*<sup>43</sup> utilizaram uma estratégia similar com o uso de uma heterojunção baseada no sistema ternário  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e HDL de Co/Al contendo AgNPs suportadas. A aplicação do composto Ag@CN-LDH foi destinada ao tratamento de efluentes contaminados com rejeitos da indústria farmacêutica. Os autores demonstraram que 10%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e 1% AgNPs suportadas foram suficientes para o aumento de eficiência da fotocatalise no visível. Nessas condições, 97% de ciprofloxacina foi degradada em 90 min. A eficiência foi atribuída às interações interfaciais de transferência de carga na heterojunção formada pelo material carbonáceo e o HDL, principalmente. Posteriormente, os elétrons gerados na superfície da heterojunção permitiram a reatividade das AgNPs no sentido da formação de radicais superóxido, os quais foram responsáveis pela mineralização dos compostos.

Outra estratégia recente foi desenvolvida por Beigi *et al.*<sup>44</sup> que se constituiu em crescer nanofolhas de HDL de Ni/Al dopado com bismuto na superfície de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  para a formação de compostos 2D. O material foi explorado no sensoriamento e degradação fotocatalítica, na região do visível, do antibiótico ciprofloxacina. O composto de maior eficiência (40%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /HDL) apresentou capacidade de degradação de 86%, após 180 min, sob irradiação visível. De acordo com os resultados, a interação de contato na heterojunção foi decisiva para o aumento no fluxo dos portadores de carga na superfície. Além disso, destacou-se a influência da matriz lamelar no trapeamento de elétrons e na redução da recombinação dos pares de portadores.

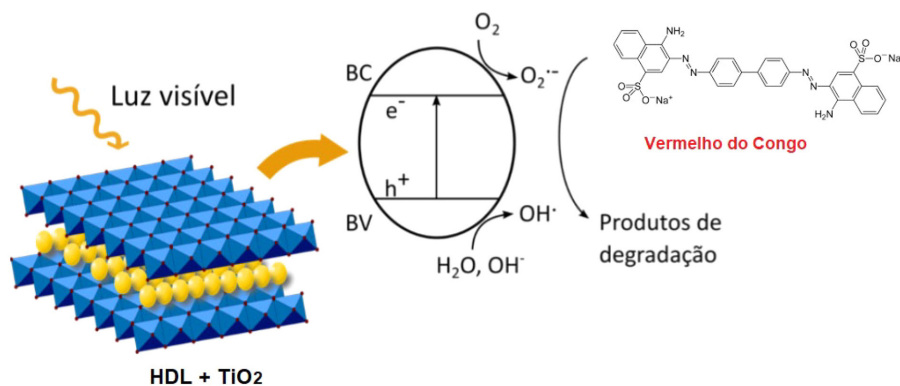
Feng *et al.*<sup>45</sup> também descreveram a utilização de uma heterojunção de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e HDL, porém na fotodegradação de alaranjado de metila (AM) e tetraciclina (TC). Neste caso, foi proposta a utilização de um HDL de NiZnAl, com arquitetura 3D do tipo flor, obtida através de tratamento hidrotérmico. As propriedades fotocatalíticas do material foram investigadas irradiando o meio reacional contendo o catalisador e o substrato com luz visível utilizando lâmpada de xenônio de 500 W ( $\lambda > 400$  nm) ocasionando a redução do AM e TC em 90 e 85%, respectivamente. A alta atividade fotocatalítica foi atribuída à formação de uma heterojunção S entre NiZnAl-LDH e  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , modificada por vacâncias de oxigênio. As heterojunções S são compostas de 2 diferentes semicondutores do tipo-n, denominados fotocatalisador de oxidação, com BV mais positiva e o fotocatalisador de redução com BC e níveis de Fermi mais positivos. Este tipo de heterojunção foi demonstrada não somente promover a separação dos portadores fotogerados através do campo elétrico interno e “curvatura” de banda, mas também manter a habilidade redox em nível máximo.

No caso de uma heterojunção Z, Zhang *et al.*<sup>46</sup> relataram a obtenção de um material contendo HDL de Ni/Fe suportado em uma rede covalente orgânica a base de triazina (CTF-1) para a fotocatalise. Através de uma funcionalização covalente, foi possível obter uma heterojunção estável, de alta área específica e fotoatividade, a qual permitiu a degradação de poluentes orgânicos com eficiência de, aproximadamente, 86%. O material se mostrou superior ao HDL de Ni/Fe e ao CTF-1 puros, indicando haver uma heterojunção fortemente conectada, capaz de promover a transferência de elétrons fotogerados, melhorar a separação do par elétron-buraco e inibir a recombinação dos portadores de carga. A estrutura lamelar ordenada de alta pureza do HDL de Ni/Fe, a capacidade semicondutora intrínseca, além da faixa redox dos íons também foram considerados importantes para a eficiência observada.

Ma *et al.*<sup>47</sup> relataram o uso de material tipo hidrotalcita de MgZnCr em conjunto com óxido de titânio como semicondutor, degradando 98% do corante Vermelho do Congo através de irradiação de luz visível, utilizando lâmpada de xenônio de 300 W ( $\lambda > 420$  nm), como apresentado na Figura 3. Os autores mostraram que a eficiência de fotodegradação foi dependente da razão Zn/Cr no HDL, sendo maior para a proporção de 1:1:2 (Mg:Zn:Cr), na presença de 0,05 g  $\text{TiO}_2$ . Foi evidenciado que o mecanismo de degradação fotocatalítico ocorreu de forma predominante quando comparado ao mecanismo de adsorção. Neste caso, o material HDL MgZnCr- $\text{TiO}_2$  foi considerado essencial para a rápida formação do par elétron-buraco, após irradiação com luz visível. Evidenciou-se que os elétrons gerados foram capturados por moléculas de  $\text{O}_2$  adsorvidas para formar radicais superóxido e os buracos reagiram com a água para formar radicais hidroxila.

Zhou *et al.*<sup>48</sup> reportaram o uso de nanopartículas de ouro (2-8 nm) suportadas em HDL de MgAl, para a degradação do ciprofloxacina e na catálise térmica do ácido fórmico para a produção de hidrogênio. A presença de um estabilizante (PVP) para o controle da distribuição de tamanho das AuNPs mostrou ser prejudicial para a fotodegradação. Os ensaios fotocatalíticos ocorreram com irradiação de luz visível (320-780 nm) utilizando lâmpada de arco de xenônio, desempenhando uma eficiência de degradação de 77,95%. A alta eficiência fotocatalítica do material Au/MgAl HDL demonstrou ser dependente da boa dispersão metálica na superfície do HDL, bem como da interação dos sítios de Au com a estrutura lamelar: a menor intensidade de fotoluminescência indicou alta habilidade do material na inibição da recombinação das cargas. Do ponto de vista mecânico, a fotodegradação da ciprofloxacina apresentou maior dependência da formação de buracos. Kumari *et al.*<sup>49</sup> realizaram a degradação de diclofenaco de sódio utilizando compostos de HDL de Cu/Al, intercalados com ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ , e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Os experimentos ocorreram sob irradiação de luz visível ( $P = 50$  mW  $\text{cm}^{-2}$ ) após alcançar o equilíbrio de adsorção-desorção do sistema. O fenômeno de adsorção foi mostrado ser negligenciável, devido ao material apresentar potencial zeta negativo. Taxas de degradação de 65 e 83% foram observadas para o material intercalado com  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente. A maior taxa de degradação fotocatalítica do HDL com ânions sulfato intercalados foi devido a contribuição do ânion na diminuição da taxa de recombinação do par elétron-buraco.

Buscando a reciclabilidade combinada com a fotodegradação, Coogan *et al.*<sup>50</sup> relataram a obtenção de uma membrana de alta performance para nanofiltração, baseada em um nanocomposto de HDL de Cu/Al com nitreto de boro parcialmente oxidado (BNOx). Os autores aplicaram o material na retenção dos corantes azul de Evans, alaranjado de metila, azul de metileno e Rhodamina B com eficiência de 100%. Do ponto de vista mecânico, a influência do HDL no composto foi associada à propriedade de fotoativação na região do visível. Com a geração dos portadores de carga, pode haver



**Figura 3.** Representação esquemática da utilização do HDL/TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador responsivo à luz visível para degradação do Vermelho do Congo (fonte: adaptado de Ma *et al.*)<sup>47</sup>

a formação de radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>) e superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), resultando na degradação dos corantes.

### ELETROCATÁLISE

Embora polímeros orgânicos possam ser utilizados em eletrodos modificados, alguns materiais inorgânicos, tais como argilas ou sólidos microporosos, representam uma alternativa para aplicação em eletroquímica, especialmente em decorrência de sua maior estabilidade térmica, tolerância a condições oxidantes e inércia química. Em especial, os eletrodos modificados com argila têm sido amplamente estudados, devido à sua capacidade de trocar íons intercalados.<sup>51,52</sup>

Abordagens envolvendo o uso de matrizes lamelares têm se mostrado promissoras na estabilização do sistema catalítico em condições oxidantes e alcalinas, tais como a reação de evolução de oxigênio (REO). Além disso, o alto custo e a baixa abundância de catalisadores contendo Ir e Ru direcionam a busca por sistemas contendo metais da primeira série de transição, principalmente. Entre eles, compostos de Mn, Co, Cu, Ni e Fe estão entre os mais promissores. Sua boa fotoestabilidade e relativamente alta conversão PEC (fotoeletroquímica) da energia solar os tornam catalisadores promissores para a produção de combustíveis químicos. Adicionalmente, possuem uma rica química redox e alto poder oxidante em diversos estados de oxidação. A redução do sobrepotencial e o aumento da densidade de corrente permanecem um grande desafio para a maior aplicação do uso de HDLs baseados em metais da primeira série de transição. Uma alternativa promissora para a catálise da REO se encontra no uso de compósitos com materiais capazes de promover efeitos eletrônicos diferenciados.

Li *et al.*<sup>53</sup> relataram a síntese de nanopartículas de CoP/CoP<sub>2</sub> aplicáveis na eletrocatalise da REO e da REH (reação de evolução de hidrogênio) em um mesmo eletrólito alcalino. As nanopartículas foram obtidas em 2 etapas que envolveram a calcinação do HDL de CoAl com melamina, seguida de fosforilação. O sistema obtido apresentou boa dispersão, com formato *flowerlike*, e tamanho médio de 12,9 ± 1,6 nm. Os testes eletroquímicos com o eletrodo obtido apresentaram um baixo sobrepotencial de 300 mV para a REO e de 138 mV para a REH em condições de 10 mA cm<sup>-2</sup> em KOH. Foi observada, ainda, uma boa durabilidade do catalisador a longo prazo, o qual superou o eletrocatalisador de referência (RuO<sub>2</sub>). Neste caso, o HDL de Co/Al pré-formado funcionou como um precursor estratégico do compósito obtido após a calcinação com melamina. Os autores mencionaram as vantagens do uso dos HDLs como precursores para o material em vistas de sua alta capacidade na modulação da substituição de cátions e na flexibilidade de ajuste da razão molar.

Materiais baseados em ferro apresentam uma potencial alternativa para a eletrocatalise em decorrência de sua abundância, baixo custo e menor impacto ambiental.<sup>54</sup> Todavia, a baixa condutividade elétrica do ferro representa um grande obstáculo para sua performance eletrocatalítica, sendo necessário a formação de materiais compósitos para a melhoria de algumas propriedades.<sup>55,56</sup> He *et al.*<sup>57</sup> reportaram a síntese de um compósito altamente estável de Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a partir da redução de um HDL de Ni/Fe na presença de hipofosfito de sódio (NaPO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Devido ao efeito sinérgico de acoplamento eletrônico entre o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o Ni, o compósito demonstrou excelente atividade para a REO, com sobrepotencial de apenas 275 mV em densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>. As espécies de Ni/NiO e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se dispersaram no compósito de maneira homogênea, favorecendo a condutividade elétrica e a atividade catalítica. Como proposta mecanística, os autores relacionaram a atividade catalítica do compósito à provável transferência de densidade eletrônica dos sítios de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para as espécies de Ni, o que pode ter contribuído para um aumento no campo elétrico da interface metálica e no aumento de condutividade para a catálise da REO.<sup>58,59</sup> Contudo, a influência da matriz lamelar de HDL na obtenção do compósito não foi estudada pelos autores.

Dentro da concepção catalítica, Deng *et al.*<sup>51</sup> relataram a síntese *in situ* de HDLs de Co/Al intercalados com prata metálica a partir da redução do precursor K[Ag(CN)<sub>2</sub>] com etilenoglicol e trietanolamina, o qual levou a formação de nanopartículas de prata. O material apresentou excelente atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio e boa estabilidade. Os autores atribuíram a alta eficiência catalítica aos efeitos de confinamento das AgNPs intercaladas em HDLs de Co/Al. Adicionalmente, mencionam o espaço interlamelar do HDL como sendo um bom facilitador para a transferência de massa e para a migração de elétrons envolvendo os reagentes.

Chen *et al.*<sup>59</sup> relataram a síntese de nanopartículas de FeOOH onde, a partir de uma forte interação interfacial, foram capazes de aumentar a performance catalítica de um HDL de Ni/Fe para a REO. O compósito apresentou boa estabilidade e ótima atividade catalítica para a REO, com sobrepotencial de 174 mV em densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> em solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH. Através de estudos realizados por XANES (do inglês, *X-ray absorption near edge structure*) e EXAFS (do inglês, *extended X-ray absorption fine structure*), os autores provaram a existência de sítios de Fe<sup>(3+4)+</sup> em alto estado de oxidação a partir das nanopartículas de FeOOH, os quais podem favorecer a oxidação eletrônica e o comportamento eletrocatalítico para a REO. Além disso, os autores demonstraram a existência de pontes interfaciais Fe–Ni, as quais podem estar associadas com a promoção da oxidação do Ni<sup>2+</sup> presente no HDL de Ni/Fe e contribuir para o efeito sinérgico no nanocompósito. Complementarmente, provaram a influência do tamanho das

NPs de FeOOH na interação interfacial com o HDL Ni/Fe e, em consequência, na catálise.

Observou-se, ainda, a possibilidade de aplicação do HDL de Ni/Fe para a síntese de catalisadores bifuncionais, voltados para as reações de evolução e de redução de oxigênio, conforme foi reportado por Flegler *et al.*<sup>60</sup> Neste caso, os autores desenvolveram diferentes metodologias de síntese para a formação de micropartículas de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> revestidas por nanopartículas de HDL Ni/Fe em um sistema *core-shell*, do tipo HDL “casca” e  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> “caroço”. Para tal, foram investigadas metodologias de precipitação *in situ* e outra envolvendo o método sonoquímico para a síntese do sistema bifuncional. Como já esperado, a ação catalítica do sistema bifuncional apresentou dependência do processo de síntese adotado devido a composição da superfície. Enquanto o sistema bifuncional obtido via precipitação *in situ* apresentou uma superfície mais próxima do HDL Ni/Fe e comportamento catalítico que favorecia a REO, o método sonoquímico levou a um material com maior similaridade ao  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, sendo a reação de redução de oxigênio (RRO) favorecida. Apesar disso, a fração elementar de ambos os materiais foi similar, 6% para o Ni + Fe enquanto de 92% para MnO<sub>2</sub>.

Gao *et al.*<sup>61</sup> relataram a síntese de nanofolhas ultrafinas de HDL de Ni/Fe, com espessura de cerca de 2 nm, decoradas com nanopartículas de níquel que apresentaram excelente atividade eletrocatalítica na REO e na oxidação da ureia. Similarmente a REO, esta última reação envolve uma etapa de transferência de elétrons acoplada a prótons. A boa performance do sistema foi atribuída à estrutura ultrafina e bidimensional do HDL de Ni/Fe, levando a uma alta exposição dos sítios ativos, e aos efeitos sinérgicos resultantes do contato entre o níquel metálico e HDL de NiFe. Adicionalmente, os autores destacaram o papel dos sítios condutores de Ni<sup>0/III</sup> na redução da resistividade quanto à transferência de carga.

Visando acelerar o processo de transferência de carga para a REO, Li *et al.*<sup>62</sup> relataram a síntese de um HDL ternário de NiFeZr, cuja estrutura de nanofolha tridimensional combinada com a dopagem de Zr promoveu uma alta exposição de sítios ativos e modulação da estrutura eletrônica dos sítios de Ni e Fe no HDL. Ademais, os autores atribuíram a alta atividade à boa difusão de eletrólitos e produtos gasosos na REO, o que pode ser devido à estrutura de nanofolhas 3D do material. Nestas condições, o eletrocatalisador apresentou boa estabilidade e baixo sobrepotencial de 198 mV com uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>. A representação da utilização de espuma de Ni revestida de HDL de NiFeZr como eletrodo modificado na REO está apresentada na Figura 4.

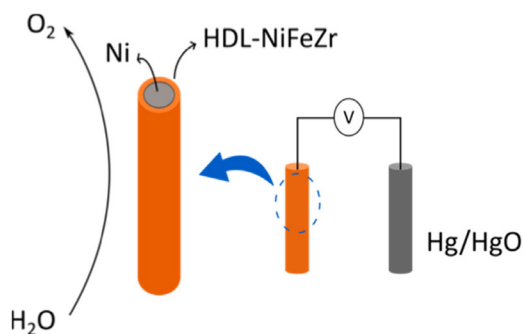


Figura 4. Representação do emprego de HDL de NiFeZr como eletrodo na REO (fonte: adaptado de Li *et al.*)<sup>62</sup>

Há um crescente interesse na aplicação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na eletrocatalise para a reação de oxidação da água em decorrência de sua abundância, ótima performance e alta estabilidade anticorrosão.<sup>63,64</sup> No entanto, sua baixa condutividade elétrica é um fator cineticamente limitante para reações de oxirredução. Uma forma de modular a atividade de

tais catalisadores, favorecendo a catálise, se dá através de variações em sua morfologia. Assim, a fabricação de nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> uniformemente dispersas representa uma proposta promissora para aumentar a eficiência catalítica para a REO, conforme reportado por He *et al.*<sup>65</sup> Neste caso, os autores relataram a utilização da matriz de HDL de Co/Fe para a síntese de nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopadas com Fe, tendo sido feito o recobrimento da superfície com uma camada de carbono ultrafina e bem dispersa. Assim, nanopartículas de 30-50 nm de tamanho médio foram obtidas via oxidação do HDL de Co/Fe e recobrimento com um precursor orgânico seguido de calcinação. Testes eletrocatalíticos com o material levaram a um baixo sobrepotencial de 260 mV em densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>, além de estabilidade prolongada em solução alcalina. Os autores destacaram as vantagens do uso da matriz de HDL na síntese devido à viabilidade de transformações topotáticas *in situ* em condições de redução/oxidação e, principalmente, devido à prevenção do processo de sinterização.

Ko *et al.*<sup>66</sup> prepararam um catalisador tetrafuncional baseado em nanofolhas de HDL de Ni/Fe ancoradas em nanotubos de carbono contendo Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e sítios porosos de carbono dopados com nitrogênio. As propriedades eletrocatalíticas deste sistema foram testadas frente a REO, REH, reação de redução de oxigênio (RRO) e reação de redução de CO<sub>2</sub> (RRC). Para a RRO, o material apresentou sobrepotencial de 0,85 eV, e densidade de corrente de -5,95 mA cm<sup>-2</sup>, resultando em um excelente desempenho eletrocatalítico. Em todos os casos, os autores citaram a participação dos sítios metálicos de Ni, Fe e Co na catálise, além da influência eletrônica da matriz carbonácea porosa N-dopada. A presença das nanofolhas do HDL de Ni/Fe foram associadas a uma difusividade iônica e eficiente transferência de massa, enquanto a matriz carbonácea promoveu uma alta condutividade elétrica durante o processo redox.

Ainda a respeito da REH, a abordagem da eletrólise híbrida da água permite uma rota ambientalmente amigável para a produção de produtos de química fina acompanhados pela produção de hidrogênio sem as limitações cinéticas e termodinâmicas da REO. Xiang *et al.*<sup>67</sup> descreveram o uso de esponjas de níquel modificadas com Ni/Co HDL como eletrocatalisadores da desidrogenação de aminas a nitrilas alifáticas e aromáticas, aplicando meio alcalino (KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>), platina como catodo, e tempos entre 0,6 a 1,0 h. Os rendimentos foram calculados por cromatografia gasosa e os produtos identificados por espectrometria de massas, com valores entre 77-96%. O eletrodo de HDL Ni/Co apresentou uma alta densidade de sítios de metal trivalente exibindo baixa resistência de transferência de carga para eletrooxidação das aminas, o que permitiu o desacoplamento da eletrólise da água com 100% de eficiência coulômbica.

No entorno do desacoplamento da eletrólise da água, a reação de oxidação de etanol (ROE) também é utilizada para substituir a reação de evolução de oxigênio (REO). Shi *et al.*<sup>68</sup> relataram o uso de um HDL de Ni/Fe com flúor na sua estrutura. Este material foi sintetizado via síntese hidrotérmica e foi descrito como sendo capaz de realizar transferência de elétrons acoplada a transferência de prótons, o que garantiu um potencial *onset* mais baixo para a ROE. O meio utilizado foi de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> para atividade REO e KOH 1 mol L<sup>-1</sup> e etanol 1 mol L<sup>-1</sup> para atividade ROE. O melhor resultado a 10 mA cm<sup>-2</sup> para REO foi de 1,483 V, enquanto para ROE obteve-se 1,386 V, para todos os materiais testados essa diferença se manteve significativa.

No contexto da geração alternativa de energia, pilhas a combustível constituem uma das abordagens mais estudadas para substituição de fontes de combustíveis fósseis.<sup>69</sup> Permite o uso de hidrogênio verde, gerado a partir da eletrólise da água, como também de outros substratos como etanol e metanol, obtidos a partir da biomassa, e a ureia.

Na pilha a combustível de ureia direta (DUFC, *direct urea fuel cell*) a reação de oxidação da ureia (ROU) é o processo anódico. Yang *et al.*<sup>70</sup> reportaram que devido a problemas cinéticos relacionados ao processo multi-etapas de adsorção/desorção de intermediários e de transferência de 6 elétrons, um catalisador torna-se necessário. Assim foi proposto um HDL de Ni/Mn dopado com molibdênio, obtido por síntese hidrotérmica. Os autores descreveram a presença de defeitos na estrutura pela dopagem com Mo, o que possibilitou a diminuição do tamanho de partícula e mudança da microestrutura enquanto se manteve a estrutura lamelar; quimicamente, também levou ao aumento do conteúdo de íon Ni<sup>3+</sup>. Na ROU, a presença de Mo na estrutura do HDL de Ni/Mn permitiu uma densidade de corrente 4 vezes maior, 45,3 mA cm<sup>-1</sup> a 1,623 V (vs. RHE), que aquela aplicando-se o HDL Ni/Mn sem dopante. Fazendo-se a mesma comparação, o potencial *onset* também foi menor, 1,333 V (vs. RHE). Concluiu-se que a presença de defeitos devido ao dopante foi benéfica para a atividade catalítica na ROU.

Ainda no contexto das pilhas a combustível, o uso de Pt e Pd como catalisadores para a reação de oxidação de metanol (ROM) em pilhas de metanol direto (DMFC, *direct methanol fuel cell*) permite alta eficiência de descarga; entretanto ocorre a produção de monóxido de carbono, o que leva ao envenenamento do catalisador, segundo Han *et al.*<sup>71</sup> Este grupo de pesquisa relatou que o uso de um HDL de Ni/Fe com paládio na superfície inibiu o envenenamento por CO. O Pd/HDL foi produzido por um processo de síntese hidrotérmica sobre espuma de níquel, gerando um material com 8,509 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A estratégia de introduzir o paládio no HDL se deu pela possibilidade de co-oxidar o CO ao permitir a geração *in situ* de radicais \*OH, permitindo a obtenção de uma excelente atividade ROM (2665,3 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>) em meio de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> e CH<sub>3</sub>CN 1 mol L<sup>-1</sup> e taxa de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup>, com alta durabilidade (10 h) e recuperação da atividade no processo de reativação após um ciclo de voltametria. A atividade REO também foi testada e um excelente valor de sobrepotencial de 268 mV a 20 mA cm<sup>-2</sup> foi obtido.

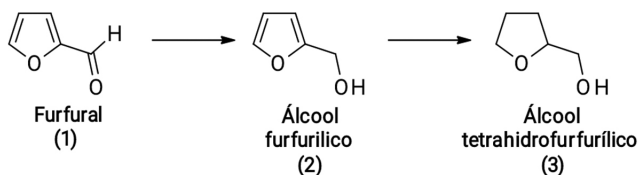
## REAÇÕES DE REDUÇÃO

As reações de hidrogenação representam uma importante e ampla classe de reações que envolvem processos de oxirredução em sistemas contendo múltiplas ligações ou contendo espécies instáveis em altos números de oxidação. Os HDLs vêm sendo, ainda, pouco explorados nesta área de estudo, tanto como suportes, quanto como intermediários na síntese de óxidos mistos.<sup>72-74</sup> Uma reação de hidrogenação muito utilizada como modelo tem sido a redução do 4-nitrofenol, como a reportada por Dou *et al.*,<sup>75</sup> que produziram um sistema nanocompósito *core-shell* de xCu@Cu<sub>2</sub>O/MgAlO-rGO sintetizado a partir da calcinação de um HDL de CuMgAl na presença de óxido de grafeno reduzido (rGO). O sistema permitiu alcançar rendimentos maiores que 99% e uma ótima capacidade de reciclo envolvendo 25 reações consecutivas sem perda significativa de conversão. A alta atividade foi atribuída às nanopartículas altamente dispersas de Cu@Cu<sub>2</sub>O, a partir da excepcional dispersão em escala atômica promovida pelas lamelas do HDL, e ao efeito quaternário sinérgico entre Cu, Cu<sub>2</sub>O, MgAlO e óxido de grafeno reduzido após a calcinação.

Hidrogenações podem ser também realizadas com o intuito de gerar produtos de maior valor agregado, como no estudo realizado por Meng *et al.*<sup>76</sup> Neste caso, os autores sintetizaram nanopartículas de Ni suportadas em um óxido metálico misto (OMM) de Ni/Al, obtido a partir da calcinação de um HDL de Ni/Al e obtiveram altas conversões nas reações de redução do furfural (obtido da biomassa vegetal) a álcool furfurílico e a álcool tetrahidrofurfurílico (Esquema 1). Neste estudo, foi mostrado que a seletividade ao produto de redução é alterada quando os ânions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> foram

usados como espécies interlamelares. A alta seletividade ao álcool furfurílico foi obtida para o compósito contendo íons nitrato, enquanto o álcool tetrahidrofurfurílico foi seletivamente formado na presença de íons carbonato. As diferenças de seletividade foram relacionadas a presença de defeitos na superfície do Ni ou da alta exposição do plano de Ni(111), os quais podem dificultar ou facilitar a adsorção do anel furano e da carbonila. Os autores também mencionaram as vantagens associadas à obtenção de nanopartículas metálicas suportadas em óxidos metálicos mistos, a partir da redução dos HDLs.

De forma similar, Wu *et al.*<sup>77</sup> reportaram um catalisador bifuncional de Cu<sub>1,5</sub>/Mg<sub>1,5</sub>AlO derivado de um HDL de CuMgAl capaz de atuar na hidrogenação de lactonas a dióis – de maior valor agregado. O sistema catalítico de maior eficiência foi constituído de nanopartículas de cobre (6,9 nm) e de sítios básicos moduláveis de óxido metálico misto, além de ter apresentado bom reciclo em condições de batelada e fluxo contínuo. A reação modelo envolveu a conversão da  $\gamma$ -valerolactona no 1,4-pentanodiol, a qual permitiu condições catalíticas superiores àquelas observadas para os sistemas classicamente utilizados. A boa atividade catalítica foi atribuída aos efeitos cooperativos das nanopartículas dispersas e da superfície básica. Os autores mencionaram a importância do uso de HDLs como precursores de síntese devido à possibilidade de preparo de sistemas metálicos altamente dispersos, ativos e de maior carga/g de catalisador.



**Esquema 1.** Representação do processo de redução do furfural (1) obtido a partir da biomassa vegetal mediado por óxido misto de Ni/Al<sup>76</sup>

Como usual para sistemas catalíticos de outras reações (como as reações de acoplamento), sistemas contendo paládio (Pd) e HDL se mostraram, também, potentes quando aplicados a processos de hidrogenação. Miao *et al.*<sup>78</sup> estudaram dois métodos de síntese de catalisadores de Pd/HDL de MgAl para a hidrogenação seletiva da 2-etilantraquinona. Os métodos envolveram a impregnação ou troca iônica de Pd<sup>II</sup> seguida de redução. O sistema com troca iônica foi capaz de conduzir a redução da 2-etilantraquinona com 82% de rendimento e um *turnover frequency* (TOF) de 35375 h<sup>-1</sup>. Os autores testaram a correlação entre o tamanho das nanopartículas de Pd e a conversão, chegando à conclusão de que seu efeito não é significativo. Com isto, concluíram que a atividade catalítica foi influenciada pelo maior número de sítios interfaciais entre o metal nobre e a estrutura do HDL, especialmente devido às vacâncias de oxigênio oriundas do processo de intercalação. Neste caso, foi também evidenciado que as vacâncias poderiam aumentar a ativação do hidrogênio e promover maior seletividade.

Outro sistema baseado em Pd foi estudado por Liu *et al.*,<sup>79</sup> os quais utilizaram a abordagem de calcinação-redução para a obtenção de nanopartículas bimetalicas suportadas de Pd/Ni, a partir de um HDL de MgNiAl e carbono amorfo como precursores. Os autores utilizaram o nanomaterial na hidrogenação seletiva do citral. As nanopartículas se mostraram altamente estáveis devido às interações metal-suporte. Além disso, o catalisador permitiu uma conversão de 80% na hidrogenação do citral, a qual se mostrou mais eficiente quando comparada àquela utilizando os materiais monometálicos. A boa performance foi relacionada à alta dispersão e efeitos eletrônicos dos sítios metálicos com o suporte, bem como à maior razão Pd/Ni (~ 2,03) em um dos catalisadores preparados.

Outro contexto para reações de redução diz respeito ao processo de hidrogenação do *N*-etilcarbazol (NEC), da classe dos líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio (LOCH), junto com tolueno, naftaleno, dibenziltolueno, etc. O *N*-etilcarbazol é descrito como uma molécula capaz de estocar hidrogênio na concentração de 5,79% m/m com baixa entalpia de desidrogenação, 50,6 kJ mol<sup>-1</sup>, e possibilidade de realizar ciclos de estocagem de hidrogênio em temperaturas abaixo de 473 K.<sup>80-83</sup> O rutênio tem sido aplicado como catalisador no processo de hidrogenação NEC sob várias abordagens, sendo aquela em que está associado a um suporte tipo hidróxido duplo lamelar ou óxido metálico misto derivado a que tem se apresentado mais significativa nos últimos anos. Por exemplo, Wang *et al.*<sup>84</sup> empregaram óxidos mistos de Ni/Al derivados do HDL como suportes para nanopartículas de Ru ultrafinas (1-1,5 nm) em concentrações de 0,5, 1 e 1,5% m/m. O HDL precursor foi sintetizado pelo método de precipitação homogênea a partir da hidrólise da ureia a 120 °C por 12 h, sendo então calcinados a 300 e 700 °C. O rutênio foi impregnado no óxido misto por *drop casting* sendo reduzido em fluxo de H<sub>2</sub> a 300 °C por 2 h. No estudo estrutural foram detectados três tipos de interações entre os domínios de Ni e de Al, o que levou a constituição de defeitos cristalinos favorecendo a adsorção de Ru<sup>3+</sup>. Os resultados apontaram para o catalisador com 1,5% de Ru calcinado a 300 °C como o material mais eficiente para a hidrogenação do NEC, com 5,5% de adsorção de hidrogênio a 150 °C, 8 MPa por 12 min, fornecendo um rendimento > 99,8%.

Outra abordagem, descrita por Liu *et al.*,<sup>85</sup> relaciona-se a redução do Ru<sup>3+</sup> em processo assistido por ultrassom, sem o uso de agentes redutores, em que radicais hidrogênio são gerados a partir das hidroxilas do HDL mesoporoso de NiFe, por sua vez produzido por coprecipitação e tratamento hidrotérmico. Assim, são formadas nanopartículas de Ru de tamanho médio de 1,26 nm altamente dispersas no HDL. Esse tipo de material permitiu a obtenção 98,9% de rendimento para a hidrogenação do NEC revelando 5,77% de capacidade de estocagem de H<sub>2</sub> empregando 110 °C, 6 MPa por 80 min. Outro estudo deste mesmo grupo de pesquisa<sup>86</sup> descreveu o mesmo método ultrassônico de obtenção do catalisador de Ru/HDL, entretanto adicionando um terceiro componente, nanotubos de carbono. Após a introdução do material carbonáceo, o HDL apresentou uma forte interação com este, aumentando sua área específica e a capacidade de transferência de elétrons. Devido à sinergia de nanopartículas de Ru e à capacidade aprimorada de transferência de elétrons, os catalisadores sintetizados mostraram atividade catalítica extremamente alta na hidrogenação NEC, sendo o melhor resultado, a 120 °C, 6 MPa e 24 min, a conversão do NEC em 100% com seletividade alcançando 98,3% com 5,76% de capacidade de estocagem.

Ainda no contexto de catalisadores a base de Ru/HDL, mas com aplicação na reação de redução do CO<sub>2</sub>, há alguns estudos que representam o estado da arte deste tipo de processo. A reação de redução de CO<sub>2</sub> a produtos com maior valor agregado, tais como ácido fórmico,<sup>87</sup> monóxido de carbono,<sup>88</sup> metano<sup>89</sup> e metanol<sup>90</sup> tem sido descritos, mas a geração de formaldeído é menos relatada. O interesse na conversão de CO<sub>2</sub> está associada à necessidade de mitigação da emissão deste gás para a atmosfera, como forma de amenizar os efeitos da mudança climática antropomórfica. Em um estudo recente a respeito da conversão de CO<sub>2</sub>,<sup>91</sup> foi obtido um catalisador a base de HDL de CaAl gerado homogeneamente pela reação entre os sais cloreto precursores e o óxido de polipropileno em água. O HDL foi então impregnado em solução aquosa com Ru<sup>3+</sup> por 12 h a 50 °C fazendo com que íons Ru<sup>3+</sup> fossem sorvidos (0,1 a 3% m/m) pelas camadas do tipo brucita devido aos ciclos de dissolução-precipitação em água. O catalisador assim obtido foi então reduzido sob fluxo de 5% H<sub>2</sub>/Ar a 500 °C por 1 h. Devido ao estado

eletrônico híbrido das nanopartículas de Ru e a superfície rica em grupos -OH do HDL, o material sintetizado pôde catalisar de forma altamente eficiente a hidrogenação heterogênea de CO<sub>2</sub> a formaldeído em água líquida a temperatura e pressão próximas do ambiente. O maior rendimento molar de HCHO foi de 583 mmol L<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> (58,7%) em água a 30 °C com 10 bar de CO<sub>2</sub> e 10 bar de H<sub>2</sub>. Outro estudo deste mesmo grupo de pesquisa<sup>92</sup> emprega o mesmo catalisador Ru/HDL CaAl, com Ru (0,1-3% m/m) altamente disperso na superfície da matriz lamelar e apresentando um estado de oxidação +4, obtido por XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*). Neste trabalho, a redução do CO<sub>2</sub> se processa via oxidação do glicerol (solução aquosa 0,2 mol L<sup>-1</sup>), permitindo obter como melhor resultado em rendimento de formaldeído o valor de 462 mmol L<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> utilizando 1 MPa de CO<sub>2</sub>, 50 °C e 12 h.

## REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO

As reações de acoplamento C-C são de grande interesse acadêmico e industrial, por serem capazes de permitir a formação de novas ligações carbono-carbono ou carbono-heteroátomo, de forma seletiva e em condições geralmente brandas. Geralmente estas reações ocorrem entre um eletrófilo (haletos ou pseudo-haletos orgânicos) e um nucleófilo na presença de um catalisador metálico, tal como Pd<sup>0</sup>, e em condições básicas. As reações mais comuns desta classe são as de Suzuki-Miyaura, Heck e Sonogashira, classificadas como reações de acoplamento cruzado carbono-carbono, por apresentarem dois substratos distintos. Em alguns casos, a etapa lenta destas reações envolve uma transmetalização, a qual é uma etapa dependente de base.

Hidróxidos duplos lamelares vêm sendo altamente empregados nestas reações tanto como fontes de sítios básicos de superfície, assim como suportes catalíticos,<sup>93</sup> e/ou como co-catalisadores.<sup>94</sup> No trabalho de Wang *et al.*,<sup>95</sup> nanopartículas de Pd foram fabricadas a partir de sítios redutores de Co<sup>II</sup> presentes em um nanocompósito de HDL de Co/Al com óxido de grafeno reduzido, denominado rGO@CoAl-LDH. As nanopartículas metálicas foram obtidas com tamanhos na faixa de 1,3-1,8 nm e exibiram um grande potencial de conversão, com TOFs de até 160000 h<sup>-1</sup> na reação de Heck, além da capacidade de reciclo. A alta atividade catalítica foi relacionada à capacidade dos compostos de HDL de Co<sup>II</sup>, contendo óxido de grafeno, funcionarem como boas matrizes para processos de transferência eletrônica, as quais são potencializadas pela alta condutividade elétrica e propriedades supercapacitoras do óxido de grafeno.

Rohani *et al.*<sup>96</sup> desenvolveram um suporte nanoestruturado em formato de esferas ocas utilizando grafeno como co-dopante, nitrogênio e enxofre (HDL de CoAl@grafeno dopado com N,S@Pd), para aplicação em reações de Heck em condições brandas. O sistema catalítico permitiu altos rendimentos de até 98% e TOF de até 1750 h<sup>-1</sup>, além de ter se mostrado ativo por 8 ciclos, sem perda significativa de atividade. Considerando as características do HDL de Co/Al, os autores assumiram que a atividade catalítica observada estava associada com a rápida captura e regeneração de espécies de Pd<sup>II</sup>, a partir dos sítios redutores de Co<sup>II</sup>. Além disso, os HDLs foram considerados importantes como plataforma básica e capazes de aumentar a densidade eletrônica das nanopartículas de Pd ancoradas. Em um estudo posterior Rohani *et al.*<sup>97</sup> prepararam um suporte mesoporoso e com hierarquia similar ao reportado anteriormente. Devido a maior área específica e capacidade de ancoramento de sítios de Pd através de dopantes *N,S*-eletrodadores, foi possível verificar uma alta atividade catalítica em reações de Sonogashira entre haletos de arila e fenilacetileno. Os autores destacaram a influência dos átomos de nitrogênio e enxofre na dispersão homogênea e na forte interação do metal com suporte híbrido de HDL/grafeno como sendo importantes para a robustez e estabilidade do catalisador.

A utilização de ultrassom como fonte de ativação foi descrita por Li *et al.*,<sup>93</sup> que obtiveram rendimentos excelentes para a reação de Suzuki-Miyaura entre brometos de arila e ácidos arilborônicos catalisada por nanopartículas de Pd suportadas em HDL de Mg/Al. Rendimentos entre 62-100% foram observados. A melhor condição envolveu o uso de 25 kHz, *input* de potência de 400 W e temperatura de 60 °C, por apenas 5 min. O mecanismo de ativação ultrassônico dos substratos foi relacionado à geração de radicais livres oriundos dos sítios básicos dos HDLs. A redução dos sítios de Pd<sup>II</sup> a Pd<sup>0</sup>, mediada por espécies radicalares, contribuiu para a formação de PdNPs ultrapequenas (~ 2,5 nm) e dispersas na superfície básica dos HDLs. Além disso, o elevado diâmetro de poro da matriz lamelar foi associado ao rápido transporte dos radicais livres e sítio de reação para os substratos orgânicos.

No caso de materiais plasmônicos contendo HDLs, Sahoo *et al.*<sup>98</sup> demonstraram um sistema contendo HDL de ZnCr com óxido de grafeno reduzido como suporte para nanopartículas bimetálicas de Au e Pd. Neste caso, explorou-se a reação entre iodobenzeno e ácido fenilborônico para a avaliação da atividade fotocatalítica do material. Rendimentos na faixa de 100% foram observados quando o sistema foi exposto a uma lâmpada de xenônio de 300 W, por 2 h, a 25 °C. Do ponto de vista mecanístico, mostrou-se que a fotoatividade catalítica resulta de transferências eletrônicas iniciadas a partir da matriz de HDL fotoativa, nas habilidades de separação de carga do óxido de grafeno e na ressonância plasmônica do ouro.

No que se refere à intercalação de espécies nos HDLs, Rafiee *et al.*<sup>99</sup> relataram a síntese de diversos compósitos do tipo (M<sup>III</sup>M<sup>II</sup>/Mo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>-Pd) para o suporte de PdNPs e aplicação em reações de Heck. Neste caso, a impregnação do HDL com PdNPs foi seguida do uso do polioxometalato [PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>]<sup>5-</sup>, como trocador aniônico para a obtenção do compósito intercalado (Figura 5). O sistema HDL de FeNi/Mo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>-Pd, demonstrou maior eficiência, o qual permitiu explorar as propriedades redox dos sítios de molibdênio resultando na consequente ativação das espécies de Pd do ciclo catalítico da reação de Heck com estireno. Os brometos de arila foram utilizados como eletrófilos na reação e permitiram a obtenção de rendimentos de até 94%, a 120 °C. Através de investigações por técnicas eletroquímicas, os autores sugeriram que os bons resultados obtidos com o HDL de Fe/Co poderiam estar relacionados a transferência de densidade eletrônica para os sítios de Pd, devido à presença de Mo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> na estrutura de nanofolhas do HDL de Fe/Ni. Também relatado por Rafiee *et al.*<sup>100</sup> a mesma estratégia de intercalação foi demonstrada visando estudos complementares do compósito supracitado como catalisador nas reações de Heck estireno. Rendimentos de até 96% foram observados em reações a 120 °C. Os dados obtidos por voltametria cíclica e linear revelaram que a incorporação do polioxometalato pode promover a ativação dos

precursores e atuar na transferência de elétrons para os sítios de Pd. Além disso, o sistema apresentou capacidade de reciclo e fácil recuperação do meio reacional a partir de propriedades magnéticas pronunciadas.

Similarmente, Li *et al.*<sup>101</sup> também realizaram um estudo explorando as propriedades magnéticas do suporte para utilização em reações de Heck. A partir da abordagem *core-shell*, os autores obtiveram um sistema constituído de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HDL de Mg/Al, sendo a matriz lamelar, portanto, crescida na superfície de sub-microesferas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O sistema *core-shell* foi, então, impregnado por *nanoclusters* bimetálicos (até 2,5 nm) de PdAu em diferentes razões Pd/Au. O melhor sistema catalítico para a reação de Heck entre haletos de arila e alquenos ocorreu com o material PdAu<sub>0,16</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH tendo ocorrido boa dispersão nas nanofolhas de HDL. Os rendimentos observados na reação de Heck entre iodetos de arila e estireno ficaram na faixa de 91,6 a 99,9%, tendo sido superiores aos rendimentos observados com o sistema monometálico. O desempenho catalítico foi atribuído ao efeito sinérgico trifásico (*nanocluster* bimetálico/HDL/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ao tamanho dos *nanoclusters* bimetálicos, bem como ao efeito de dispersão do HDL de Mg/Al.

Li *et al.*<sup>102</sup> reportaram a síntese de ligas nanoestruturadas binárias (FePd, FePt, CoPd, CoPt, NiPd, NiPt e PtPd) e ternárias (FePdPt, FeNiPt, FeCoPt e NiCoPt) suportadas em HDLs de Mg/Al e/ou óxidos metálicos mistos (OMM). A partir da estratégia de intercalação dos respectivos polímeros de coordenação 2D, em ponte cianeto, no espaço interlamelar, os materiais foram submetidos a autorredução térmica ou redução em fase líquida para a obtenção de NPs de ligas multimetálicas ultrafinas e suportadas (Figura 6). O material binário composto pela liga nanoestruturada de NiPd suportada no HDL apresentou ótima performance em reações de acoplamento do tipo Heck, Suzuki e Sonogashira com iodetos de arila. A eficiência observada foi atribuída à arquitetura hierárquica 3D *flower-like* do HDL, além da mesoporosidade, a qual facilitou a alta dispersão das NPs ultrafinas da liga multimetálica.

Do ponto de vista econômico, muitas alternativas vêm sendo estudadas para se substituir ou reduzir uso do Pd como catalisador nas reações de acoplamento. Um exemplo disso veio do trabalho de Alzhrani *et al.*,<sup>103</sup> que prepararam um catalisador de HDL de Mg/Al, contendo Ni<sup>II</sup>, para aplicação em reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura modelos. Neste estudo, os autores demonstraram que o sistema catalítico livre de Pd foi ativo para as reações realizadas sob irradiação microondas. Através de análises do perfil de difratogramas das amostras, os autores demonstraram que houve substituição isomórfica entre os íons Mg<sup>II</sup> por Ni<sup>II</sup> na rede do HDL. Além disso, o material obtido foi demonstrado ser nanoestruturado, com distribuição média na faixa de 3 nm. Os resultados catalíticos apontaram que a eficiência foi dependente do teor de Ni na amostra.

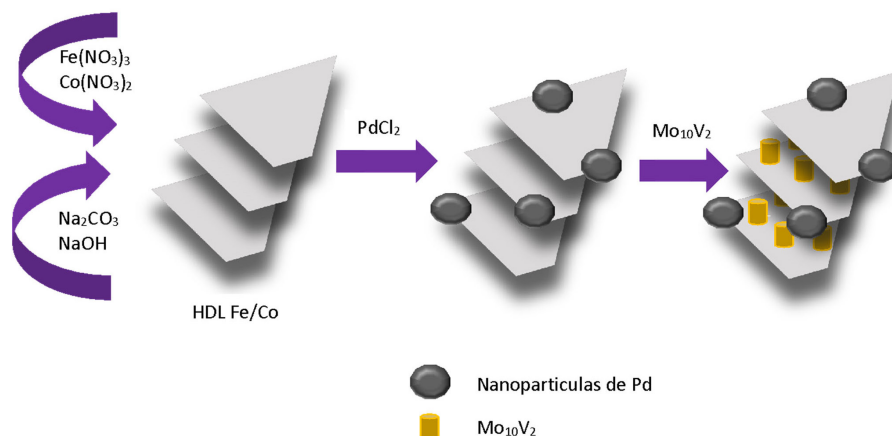


Figura 5. Compósitos do tipo (M<sup>III</sup>M<sup>II</sup>/Mo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>-Pd) para o suporte de PdNPs (fonte: adaptado de Rafiee *et al.*)<sup>99</sup>



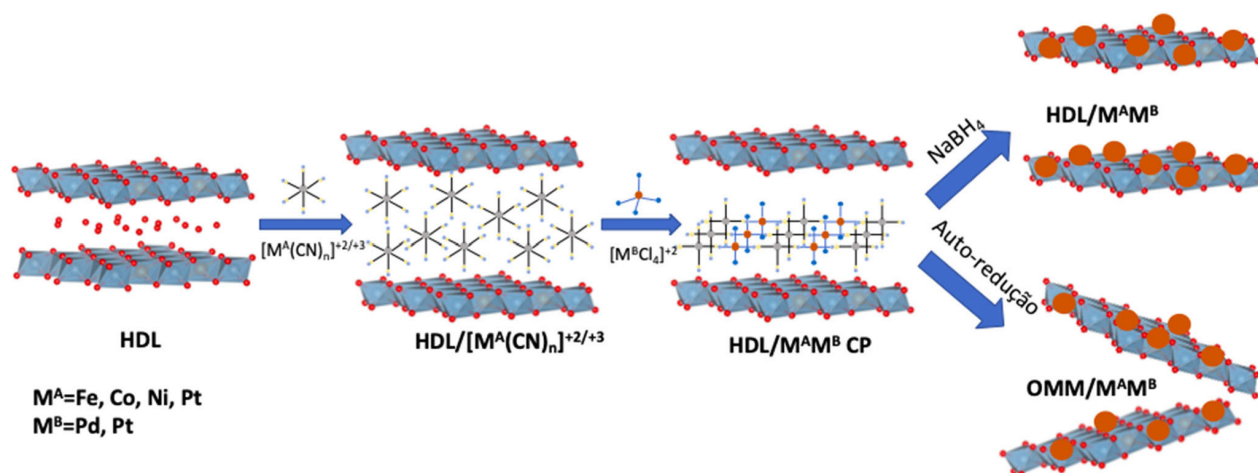


Figura 6. Síntese de ligas nanoestruturadas binárias para o suporte de PdNPs (fonte: adaptado de Li *et al.*)<sup>102</sup>

Com o mesmo intuito, Li *et al.*<sup>104</sup> reportaram a síntese de ligas nanoestruturadas do tipo x-PdCo, suportadas em HDLs ternários de Co/(Mg ou Ni)/Al com a estrutura *flower-like*. Os *nanoclusters* de CoPd apresentaram distribuição de tamanho na faixa de ~1.6-3.2 nm. Neste estudo, os materiais foram testados em reações de Heck envolvendo haletos de arila e diferentes alquenos. O material PdCo<sub>0,28</sub>/CoAl-LDH (1.6 ± 0.4 nm, com 0.01 mol% de Pd) apresentou o maior TOF (163.000 h<sup>-1</sup>), com uma dose de Pd = 1.9 × 10<sup>-5</sup> mol%. Rendimentos de 99,6% foram observados em condições de temperatura mais alta (120-140 °C). A maior atividade catalítica evidente no material contendo o HDL de Co/Al foi associada ao tamanho do nanocluster bimetalico de CoPd suportado, bem como à transferência de densidade eletrônica dos sítios de Co para os sítios de Pd, além da forte interação entre o nanocluster PdCo<sub>0,28</sub> e o suporte de HDL.

Da mesma forma, Varga *et al.*<sup>105</sup> sintetizaram diferentes materiais compósitos contendo Ni<sup>II</sup> e HDL, para aplicação em reações de Heck e Suzuki-Miyaura, baseando-se em estratégias de: (i) intercalação com cisteinato de Ni<sup>II</sup>, (ii) dopagem da rede da hidrotalcita, (iii) deposição na superfície do HDL e (iv) utilização de Ni<sup>II</sup> para a obtenção do HDL de Ni/Al. Em geral, os autores utilizaram HDLs de Ca/Al, Ca/Fe e Mg/Al para as metodologias de dopagem e intercalação de Ni<sup>II</sup>. Todos os sistemas apresentaram atividade catalítica em ambas as reações, no entanto a atividade foi melhor para o material intercalado (cisteinato de Ni-HDL Ca/Al), inclusive no TOF. No entanto, o reciclo das amostras apresentou discrepâncias devido ao *leaching* de Ni<sup>II</sup>. Apesar da clara associação dos resultados com a presença dos sítios de Ni<sup>II</sup>, os autores não mencionaram a influência do tipo de HDL na reação.

Adicionalmente a esta estratégia de modulação da posição do catalisador na estrutura do HDL, Neves *et al.*<sup>106</sup> utilizaram compósitos de espécies de Pd suportadas em HDL de Cu/Al, na superfície ou no espaço interlamelar, empregando ciclodextrinas como redutores e estabilizantes. As propriedades catalíticas foram estudadas frente à reação de Suzuki-Miyaura entre 2-iodotiofeno e ácido arilborônico. Foi possível obter excelentes rendimentos (60-99%) em condições brandas (temperatura ambiente e meio aquoso) para o nanocompósito com nanopartículas de paládio estabilizadas por ciclodextrinas na superfície do HDL. A atividade em meio aquoso e com baixa carga de Pd, foi atribuída a possível formação de complexos de inclusão dos substratos com ciclodextrinas e a uma sinergia eletrônica dos metais Cu<sup>II</sup> e Pd<sup>0</sup>.

Uma alternativa para a redução do uso de paládio consiste na reativação do catalisador. Rashed *et al.*<sup>107</sup> reportaram a síntese de HDL ternário de MgAlPd nanoestruturado, com distribuição de tamanho entre 60 e 80 nm, e cataliticamente ativo para reações de

Suzuki-Miyaura, Heck e Sonogashira com haletos de arila em meio aquoso. Os rendimentos observados nas reações ficaram na faixa de 62-96%. Testes de reciclo foram realizados com 6 corridas, sem perda significativa. Após a perda de atividade catalítica, o catalisador pôde ser reativado via uma reação de nitrólise. A atividade catalítica foi associada à estabilização dos sítios de Pd<sup>0</sup> gerados *in situ* pelas lamelas do HDL, bem como ao aumento da densidade eletrônica promovido pela matriz lamelar.

Ghorbani-Vaghei *et al.*<sup>108</sup> desenvolveram um sistema catalítico eficiente baseado em HDLs de Ca/Al suportado com PdNPs para aplicação em reações de Suzuki-Miyaura. Os rendimentos observados foram de até 98% com o uso de haletos de arila, utilizando baixas quantidades de metal (Pd = 0,06 mol%). O catalisador permaneceu estabilizado na superfície do HDL funcionalizado com tris-hidroximetil-aminometano (tris), mesmo após 6 reciclos. Devido a boa estabilidade do catalisador durante os testes de reciclo, os autores propuseram que a atividade prolongada poderia estar relacionada à boa dispersão promovida pelo HDL, bem como ao efeito quelato do ligante tris em relação aos sítios de Pd<sup>0</sup>.

## REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA E ANÁLOGAS

A reação de deslocamento gás-água é uma reação exotérmica, reversível e de grande importância na indústria química, sendo aplicada na produção de hidrogênio e de amônia. De modo geral, a principal aplicação desta reação visa o consumo do monóxido de carbono na corrente de alimentação para formação de hidrogênio, como apresentado na reação a seguir:<sup>109</sup>



Por ser exotérmica, a reação é termodinamicamente favorecida em temperaturas baixas, contribuindo para a conversão do monóxido de carbono e produção de hidrogênio. Todavia, a diminuição da temperatura desfavorece a cinética da reação, tornando necessária a aplicação de catalisadores no processo. Considerável atenção é dada a catalisadores metálicos suportados em óxidos redutíveis, destacando-se estudos acerca do mecanismo reacional desta reação e dos seus sítios ativos. Seu mecanismo reacional comumente aceito é dado pela adsorção do monóxido de carbono no sítio metálico, seguida da dissociação ativada da água nas vacâncias de oxigênio do suporte e, por fim, pela reação entre as espécies dissociadas e o monóxido de carbono na interface do óxido metálico.<sup>110,111</sup>

Sistemas catalíticos de ouro suportado em óxidos metálicos têm se destacado pelo seu excelente desempenho na catálise da reação

de deslocamento gás-água a temperaturas baixas.<sup>112,113</sup> Todavia, sua aplicação apresenta algumas limitações associadas à instabilidade termodinâmica e tendência à aglomeração das nanopartículas de ouro.<sup>114,115</sup> Desse modo, é fundamental explorar novas formas de projetar e preparar catalisadores de ouro eficientes e estáveis.

Liu *et al.*<sup>116</sup> reportaram a síntese de catalisadores de Au@TiO<sub>2-x</sub>/ZnO contendo sítios ativos duais de Au<sup>δ-</sup>-O<sub>v</sub>-Ti<sup>+</sup> e vacâncias de oxigênio (O<sub>v</sub>) o que favoreceu o desempenho catalítico ao acelerar a quimissorção de CO em Au<sup>δ-</sup> e a dissociação de H<sub>2</sub>O no sítio O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup>. Para tal, um suporte de óxido de metal misto (ZnTi-MMO) foi obtido a partir de um precursor de HDL de Zn/Ti. As nanopartículas de ouro com tamanho médio de 2,5 nm, foram imobilizadas em ZnTi-MMO através de um método de deposição-precipitação. O catalisador exibiu desempenho catalítico superior a materiais similares na reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura, apresentando TOF de 0,49 s<sup>-1</sup> e velocidade de 0,15 mol<sub>CO</sub> mol<sub>Au</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> a 250 °C. Liu *et al.*<sup>117</sup> avaliaram, ainda, o mecanismo da reação ao adotar o catalisador Au@TiO<sub>2-x</sub>/ZnO, permitindo evidenciar que os sítios Au<sup>δ-</sup> atuam na quimissorção de CO, enquanto as espécies vacantes de oxigênio O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup> na interface com o suporte atuam diretamente na dissociação das moléculas de água. O suporte de óxido metálico misto obtido a partir do correspondente HDL foi identificado por contribuir para uma forte interação e estabilização das AuNPs, o que culminou no desempenho catalítico superior.

Apesar das limitações termodinâmicas da operação da reação deslocamento gás-água em temperaturas altas, muitos estudos têm focado no desenvolvimento de catalisadores de níquel suportados em óxido, tendo como maior desafio a necessidade de suprimir a reação lateral de metanação, responsável por diminuir o rendimento de H<sub>2</sub>.<sup>118-120</sup>

Xu *et al.*<sup>121</sup> reportaram a produção de um nanocatalisador de níquel suportado em TiO<sub>2-x</sub>, e a investigação da influência dos sítios interfaciais sinérgicos na reação de deslocamento gás-água. Seguindo a mesma estratégia de síntese em trabalhos prévios, a metodologia estudada ocorreu através da calcinação e redução de um precursor de HDL de Ni/Ti, formando o sistema suportado. O catalisador Ni@TiO<sub>2-x</sub>, obtido por redução a 450 °C, apresentou valor de TOF de 3,8 s<sup>-1</sup>, sendo sete vezes maior que o catalisador convencional de Ni/TiO<sub>2</sub>, com tamanho médio de partícula de 12,5 nm. A alta eficiência catalítica foi atribuída ao sítio interfacial (Ni<sup>δ-</sup>-O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup>) em decorrência do efeito sinérgico entre a vacância de oxigênio e Ni<sup>δ-</sup>, conforme revelado pela técnica de DRIFTS (do inglês, *diffuse reflection infrared Fourier transform*) *in situ*, favorecendo a reação deslocamento gás-água. Uma vez que a modulação das interações metal-suporte tem efeito significativo sobre a catálise da reação, Xu *et al.*<sup>122</sup> se dedicaram a compreender a participação da catálise sinérgica interfacial envolvida no mecanismo de oxirredução na reação de deslocamento gás-água. Através das técnicas espectroscópicas EXAFS e DRIFTS, foi possível avaliar as interações eletrônicas metal-suporte na interface do catalisador de Ni@TiO<sub>2-x</sub>, permitindo a observação do estado eletrônico e da mudança estrutural de sítios ativos interfaciais. Com isso, observou-se que a molécula de H<sub>2</sub>O é dissociada no sítio interfacial (Ni<sup>δ-</sup>-O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup>), formando H<sub>2</sub> e espécies ativas de oxigênio (Ni<sup>δ+</sup>-O-Ti<sup>4+</sup>). Os resultados indicaram que tais espécies ativas de oxigênio podem reagir com a molécula de CO quimicamente adsorvida no sítio Ni<sup>δ+</sup> interfacial, levando à formação de CO<sub>2</sub> e à redução de Ni<sup>δ+</sup>-O-Ti<sup>4+</sup> a Ni<sup>δ-</sup>-O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup>.

Desta forma, os autores identificaram a estrutura interfacial (Ni<sup>δ-</sup>-O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup>) como sendo derivada da forte interação eletrônica entre o suporte de Ni metálico e TiO<sub>2-x</sub>. Ademais, estudos experimentais e cálculos teóricos demonstraram que os sítios interfaciais Ni<sup>δ-</sup>-O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup> constituem o centro ativo para a reação de deslocamento gás-água, de

modo que o elétron localizado na interface promove a clivagem da ligação O-H na água e o metal interfacial (Ni<sup>δ-</sup>) atua na dissociação da água. Em ambos os casos, os autores destacaram as vantagens do suporte de HDL como sendo responsáveis pela distribuição homogênea e ordenada de íons Ni<sup>II</sup> e Ti<sup>IV</sup> na estrutura lamelar.

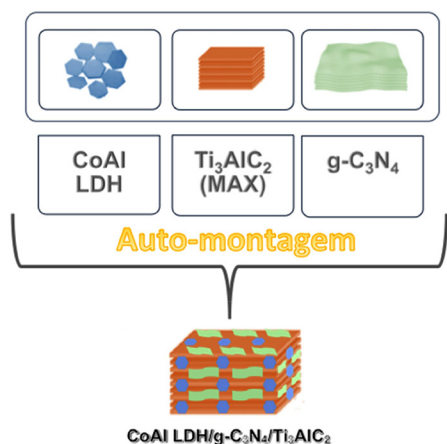
Gabrovska *et al.*<sup>123</sup> relataram a obtenção de HDLs de Ni/Al contendo Au e dopados com CeO<sub>2</sub> para a reação de deslocamento gás-água em temperaturas médias (120-300 °C). Através do uso de um método de deposição-precipitação em meio básico, os HDLs de Ni/Al dopados com CeO<sub>2</sub> foram obtidos com boa cristalinidade e comprovação da preservação da fase HDL. A aplicação dos materiais na reação demonstrou que a mesma é significativamente afetada pela presença de CeO<sub>2</sub>, cerca de 3% do óxido permitiu 98,8% de conversão de CO a 220 °C. Quanto aos aspectos mecânicos, foi evidenciado que a disponibilidade de Ni<sup>II</sup> e Ni<sup>III</sup> na superfície do HDL são responsáveis por melhorar a atividade do sistema de Au/NiAl, juntamente com a dispersão dos sítios de Ce<sup>IV</sup>.

O papel da dopagem do HDL com CeO<sub>2</sub> e a deposição de outros promotores catalíticos na superfície do material também foram avaliados pelo mesmo grupo.<sup>124</sup> A utilização de HDLs de Ni/Al contendo Au, Cu ou Re foi estudada em condições de temperatura até 220 °C. Os autores observaram que a atividade catalítica foi fortemente influenciada pelo tipo de promotor, sendo o material contendo Au e CeO<sub>2</sub> o de melhor desempenho. Dessa forma, os melhores desempenhos de conversão do CO a 220 °C envolveram o sistema de Au suportado em HDL Ni/Al (90%) e Au/CeO<sub>2</sub> (99,7%), em comparação ao material de Cu suportado em HDL Ni/Al (62%) a 260 °C. Estudos por XPS revelaram a presença de Au metálico na superfície do catalisador lamelar de Au/NiAl antes e após a reação. Evidências apontaram para o importante papel do HDL de Ni/Al na tolerância às condições reacionais testadas, bem como à interação com sítios de Au, o que também foi associado à diminuição no tamanho de cristalito do NiO.

No caso da reação reversa de deslocamento gás-água, mais recentemente, Guo *et al.*<sup>125</sup> relataram o desenvolvimento de compostos intermetálicos de índio e níquel, os quais apresentaram alta atividade para a conversão de CO<sub>2</sub> e alta seletividade na formação de CO. Os materiais de InNi<sub>3</sub>, InNi<sub>2</sub>, InNi e In<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> foram obtidos a partir de precursores de HDLs de Ni/Al com diferentes concentrações de índio. A matriz lamelar foi escolhida devido a capacidade de promoção de altas áreas específicas, dispersão uniforme, além da alcalinidade dos sítios básicos e influência dos sítios de alumínio para evitar a sinterização. A melhor condição permitiu uma conversão de 50,7% de CO<sub>2</sub> e uma seletividade de 98% para CO, a 500 °C e 1 atm. No entanto, o aumento gradual de In não favoreceu a formação da fase HDL, o que levou os autores à identificação do material InNi como mais ativo para atuação na reação.

Em uma estratégia para a aplicação na reação de reforma a seco do metano, Tahir e Mansoor<sup>126</sup> relataram um composto ternário a base de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (um material 2D do tipo MAX = carbetos ou nitretos com elementos metálicos e não-metálicos) dispersos em uma heterojunção de HDL de Co/Al e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 7). O material ternário, contendo Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> esfoliado, foi testado na produção fotocatalítica de alto desempenho de gás de síntese, com o uso de radiação visível. A atividade catalítica na presença do material MAX foi demonstrada ser significativamente superior àquela do material lamelar e/ou do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puros para razões unitárias de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. A melhor condição permitiu a formação de CO e H<sub>2</sub> com uma taxa de formação de, aproximadamente, 30 e 5 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente. O melhor desempenho do material ternário fotocatalítico foi atribuído à heterojunção de esquema Z formada com Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, devido à separação de carga e transferência eletrônica eficientes. Os autores também concluíram que o contato interfacial do HDL de Co/Al com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi igualmente importante devido à boa dispersão de ambos no

material  $Ti_3AlC_2$  esfoliado, contribuindo para a exposição dos sítios ativos presentes no HDL. Os autores também avaliaram a bireforma do metano, adicionando água na composição inicial. Os resultados fotocatalíticos foram ainda mais superiores, devido a maior geração de prótons e elétrons no meio reacional.



**Figura 7.** Síntese de material auto-montado a partir de HDL de  $CoAl$ ,  $Ti_3AlC_2$  esfoliado, e  $g-C_3N_4$  (fonte: adaptado de Tahir and Mansoor)<sup>126</sup>

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta breve revisão foi destinada à seleção de artigos relevantes (entre 2017-2023) que envolvem o uso de HDLs como catalisadores, co-catalisadores, suportes para catalisadores ou precursores de suportes e catalisadores em algumas classes de reações. Por exemplo, esta classe de materiais tem apresentado resultados significativos em reações de fotocatalise, eletrocatalise, redução, acoplamento cruzado e deslocamento gás-água, possibilitando aplicações tecnológicas, ambientais, bem como industriais e em química fina. Em processos fotocatalíticos, diversos materiais compostos derivados ou diretamente relacionados aos HDLs vêm demonstrando uma boa resposta à irradiação na faixa do visível, degradando de modo eficiente corantes, fármacos e outros compostos orgânicos. Aparte do uso de fotocatalise para degradação de produtos orgânicos persistentes, processos Fenton e Fenton-like também tem sido estudados crescentemente principalmente quando conjugados a biocompostos contendo HDL. Exemplos encontrados na literatura vão da síntese de um material a base de HDL de  $Cu/Ni$ , *biochar* e quitosana para degradação Fenton-like de doxicilina, um anti-inflamatório utilizado no tratamento da COVID-19;<sup>127</sup> e ao desenvolvimento de um composto de HDL de  $Ni/Fe$  com *biochar* como ativador de peroximonosulfato para degradação de tetraciclina, um antibiótico.<sup>128</sup> A utilização de HDLs como eletrodos modificados também vem sendo satisfatória, especialmente devido ao baixo sobrepotencial alcançado e boa densidade de corrente em reações de eletrocatalise relevantes para a geração de energia renovável, além de notável capacidade de reuso. Em processos de hidrogenação, os compostos de HDLs estão associados a bons rendimentos e altas eficiências expressas como TOFs. Da mesma forma, as propriedades básicas de superfície combinadas com a estrutura lamelar têm sido responsáveis pelo bom desempenho como catalisadores em reações de acoplamento cruzado, com taxas de conversão altas e bons rendimentos. Adicionalmente, compostos à base de HDLs demonstraram bom desempenho como catalisadores em reações de deslocamento gás-água à baixas temperaturas. Destaca-se o emprego crescente de materiais do tipo hidróxido duplo lamelar *single-layer*<sup>129</sup> em processos catalíticos, com destaque para as reações de evolução de oxigênio<sup>130,131</sup> e de oxidação,<sup>132</sup> materiais estes obtidos a partir da exfoliação de HDLs.

Neste caso, as maiores áreas específicas, podem estar relacionadas a melhores atividades catalíticas.

Outra abordagem que vem sendo (ainda) timidamente adotada refere-se ao uso de resíduos como precursores para a síntese de HDLs que possam ser utilizados como catalisadores. Um exemplo é a utilização de escória salina a partir do processo de reciclagem do alumínio como fonte deste metal para a produção de HDLs ternários contendo  $Al^{3+}$  para oxidação de hidrocarbonetos;<sup>133</sup> e para fotodegradação de fármacos via irradiação UV.<sup>134</sup> Ressalta-se a importância destas abordagens principalmente no Brasil, que tem na indústria de mineração uma parcela importante no portfólio de exportações, o que contrasta com os efeitos ambientais trágicos provocados pelo acúmulo de resíduos a partir desta atividade, expostos nos acidentes de Mariana e Brumadinho.

Por fim, salienta-se também a versatilidade química dos HDLs empregados como catalisadores, com o emprego múltiplo de metais (II), como  $Mg$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ; e (III), como  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Co$ , na estrutura do hidróxido. De especial interesse por seu ineditismo, foi reportado recentemente um HDL de  $Ni/Ce$ , em que o precursor empregado foi  $Ce^{III}$ , com a ocorrência da oxidação a  $Ce^{IV}$ , podendo este material ser empregado na eletrooxidação do glicerol.<sup>135</sup>

Através do que foi discutido nesta breve revisão, observa-se que os compostos de hidróxidos duplos lamelares são promissores materiais para inúmeras aplicações catalíticas e representam uma plataforma estrutural bastante versátil e capaz de oferecer propriedades únicas, mediante a escolha apropriada da composição. Observa-se, entretanto alguns desafios ainda relacionados a composição do HDL, principalmente contendo metais da 1ª série de transição: por exemplo, o HDL de  $Cu/Al$  é sintetizado acompanhado de outras fases contendo  $Cu$  (tipo “malaquita”) e  $Al$  (tipo “gibbsita”).<sup>26,106</sup> Para o futuro salienta-se como um dos principais contextos a construção de uma economia baseada no hidrogênio verde, na qual os HDL são materiais com papel de destaque, tanto como catalisador, suporte ou precursor do suporte/catalisador, em processos de produção de hidrogênio (como deslocamento gás-água e REO e REH) e estocagem de hidrogênio (em reação de hidrogenação do *N*-etilcarbazol, um dos líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio).

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro. L. F. B. Malta particularmente gostaria de agradecer a bolsa FAPERJ Jovem Cientista do Nosso Estado processo E-26/203.212/2017; J. D. Senra por sua vez gostaria de agradecer ao CNPq pelo projeto Universal - Processo 422656/ 2018-6; e por fim, N. M. F. Carvalho gostaria de agradecer pelo projeto FAPERJ Temáticos/2019: SEI-260003/001198/2020.

## REFERÊNCIAS

1. Wang, Q.; O'Hare, D.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4124. [Crossref]
2. Li, K.; Liu, H.; Li, S.; Li, Q.; Li, S.; Wang, Q.; *J. Environ. Sci.* **2023**, *126*, 153. [Crossref]
3. Wang, T.; Xiao, Q.; Wang, Z.; Zhu, J.; *J. Alloys Compd.* **2022**, *928*, 167226. [Crossref]
4. Shi, J. J.; Ge, Y. W.; Fan, Z. H.; Li, Y.; Jia, W. T.; Guo, Y. P.; *Carbon* **2022**, *200*, 63. [Crossref]
5. Wang, F.; Yang, Z.; Yang, Z.; Lu, C.; Wang, W.; Chen, L.; Shi, Y.; Chen, C.; *Chem. Eng. J.* **2022**, *450*, 138166. [Crossref]
6. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 300. [Crossref]
7. Sabbar, E. M.; de Roy, M. E.; Leroux, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 134. [Crossref]

8. Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S.; *Appl. Clay Sci.* **2018**, *153*, 172. [Crossref]
9. Gu, Z.; Atherton, J. J.; Xu, Z. P.; *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3024. [Crossref]
10. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305. [Crossref]
11. Morcos, C.; Seron, A.; Maubec, N.; Ignatiadis, I.; Betelu, S.; *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1570. [Crossref]
12. Rashed, S. H.; Abd-Elhamid, A. I.; Abdalkarim, S. Y. H.; El-Sayed, R. H.; El-Bardan, A. A.; Soliman, H. M. A.; Nayl, A. A.; *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *17*, 2782. [Crossref]
13. Cheng, H.; He, H.; Zhang, Z.; Xiao, K.; Liu, Y.; Kang, X.; Li, X.; *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *303*, 122282. [Crossref]
14. Benhiti, R.; Ichou, A. A.; Aboussabek, A.; Carja, G.; Zerbet, M.; Sinan, F.; Chiban, M.; *Chemosphere* **2023**, *341*, 140127. [Crossref]
15. Ye, H.; Liu, S.; Yu, D.; Zhou, X.; Qin, L.; Lai, C.; Qin, F.; Zhang, M.; Chen, W.; Chen, W.; Xiang, L.; *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *450*, 214253. [Crossref]
16. Azzouz, A.; Mokhtari-Belkhadem, F.; Bensekka, N.; Drici-Setti, N.; Abdelkader, N. H. H.; Ouargli-Saker, R. Em *Applications of Layered Double Hydroxides*; Goswamee, R. L.; Saikia, P., eds; Nova Science Publishers: Hauppauge, 2021, cap. 5.
17. Azzouz, A.; Aruş, V. A.; Platon, N.; Ghomari, K.; Nistor, I. D.; Shiao, T. C.; Roy, R.; *Adsorption* **2013**, *19*, 909. [Crossref]
18. Dong, X.; Zhang, Y.; Ding, B.; Hao, X.; Dou, H.; Zhang, X.; *J. Power Sources* **2018**, *390*, 208. [Crossref]
19. Zhang, W.; Chen, Y.; Li, Y.; Guan, S.; Chen, Y.; Yang, Q. Q.; Liu, L.; Xue, Q. C.; Guang, Y. C.; *Nano* **2017**, *12*, 1750126. [Crossref]
20. Laipan, M.; Yu, J.; Zhu, R.; Zhu, J.; Smith, A. T.; He, H.; O'Hare, D.; Sun, L.; *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 715. [Crossref]
21. Cunha, V. R. R.; Ferreira, A. M. C.; Constantino, V. R. L.; Tronto, J.; Valim, J. B.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 159. [Crossref]
22. Mallakpour, S.; Hatami, M.; Hussain, C. M.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *283*, 102216. [Crossref]
23. de Barros, S. D. T.; Senra, J. D.; Lachter, E. R.; Malta, L. F. B.; *Catal. Rev.* **2016**, *58*, 439. [Crossref]
24. Gong, J.; Wang, X.; W. H.; Dong, X.; Li, J.; Yang, F.; Yuan, A.; Ji, H.; *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *606*, 154702. [Crossref]
25. Li, X.; Patil, K.; Agarwal, A.; Babar, P.; Jang, J. S.; Chen, X.; Yoo, Y. T.; Kim, J. H.; *New J. Chem.* **2022**, *46*, 2044. [Crossref]
26. Silva, L. C.; Neves, V. A.; Ramos, V. S.; Silva, R. S.; Campos, J. B. D.; Silva, A. A. D.; Malta, L. F. B.; Senra, J. D.; *Catalysts* **2019**, *9*, 302. [Crossref]
27. Bai, X.; Bai, Z.; Xue, D.; Sun, H.; Huang, X.; Zhao, Y.; Zhang, Y.; *Quim. Nova* **2018**, *41*, 5. [Crossref]
28. Mancini, M.; Coelho, A.; Perrone, O. M.; Thomeo, J. C.; Boscolo, M.; *Quim. Nova* **2017**, *40*, 528. [Crossref]
29. Senra, J. D.; Silva, A. C.; Santos, R. V.; Malta, L. F. B.; Simas, A. B. C.; *J. Chem.* **2017**, *2017*, 1. [Crossref]
30. Zhang, M.; Wang, J.; Ma, L.; Gong, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *628*, 299. [Crossref]
31. Xu, J.; Liu, X.; Zhou, Z.; Deng, L.; Liu, L.; Xu, M.; *Energy Fuels* **2021**, *35*, 10820. [Crossref]
32. Guaratini, C. C.; Zanoni, M. V. B.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 71. [Crossref]
33. Yu, Q.; Feng, L.; Chai, X.; Qiu, X.; Ouyang, H.; Deng, G.; *Chemosphere* **2019**, *220*, 335. [Crossref]
34. Li, Y.; Yu, B.; Liu, B.; Yu, X.; Qin, G.; Fan, M.; Zhang, Y.; Wang, L.; *Chem. Eng. J.* **2023**, *452*, 139542. [Crossref]
35. Kohansal, S.; Haghghi, M.; Zarrabi, M.; *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *230*, 116086. [Crossref]
36. Yang, Z. Z.; Zhang, C.; Zeng, G. M.; Tan, X. F.; Wang, H.; Huang, D. L.; Yang, K. H.; Wei, J. J.; Ma, C.; Nie, K.; *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4141. [Crossref]
37. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69. [Crossref]
38. Mureseanu, M.; Radu, T.; Andrei, R. D.; Darie, M.; Carja, G.; *Appl. Clay Sci.* **2017**, *141*, 1. [Crossref]
39. Zhang, J.; Gao, M.; Zhu, P.; Wang, Y.; Wang, R.; Zheng, Z.; *Fuel* **2022**, *330*, 125589. [Crossref]
40. Grzegórska, A.; Wyska, I.; Głuchowski, P.; Ryl, J.; Karczewski, J.; Zielińska-Jurek, A.; *Chemosphere* **2022**, *308*, 136191. [Crossref]
41. Xu, Y.; Huang, Y.; Zhang, B.; *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 591. [Crossref]
42. Li, Z.; Zhang, Q.; He, X.; Chen, M.; *Appl. Clay Sci.* **2018**, *151*, 201. [Crossref]
43. Kaur, H.; Singh, S.; Pal, B.; *Appl. Clay Sci.* **2023**, *238*, 106922. [Crossref]
44. Beigi, F.; Mahjoub, A. R.; Khavar, A. H. C.; *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *637*, 157972. [Crossref]
45. Feng, X.; Li, X.; Su, B.; Ma, J.; *J. Alloys Compd.* **2022**, *922*, 166098. [Crossref]
46. Zhang, J.; Chen, X.; Chen, Q.; He, Y.; Pan, M.; Huang, G.; Bi, J.; *Nanomaterials* **2022**, *12*, 4111. [Crossref]
47. Ma, C.; Wang, F.; Zhang, C.; Yu, Z.; Wei, J.; Yang, Z.; Li, Y.; Li, Z.; Zhu, M.; Shen, L.; Zeng, G.; *Chemosphere* **2017**, *168*, 80. [Crossref]
48. Zhou, H.; Zhang, Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 21798. [Crossref]
49. Kumari, P.; Das, R. K.; Pal, B.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2021**, *129*, 227. [Crossref]
50. Coogan, A.; Doenech, N. G.; Mc Ginley, D.; Simonian, T.; Rafferty, A. A.; Fedix, Q.; Donlon, A.; Nicolosi, V.; Gun'ko, Y. K.; *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 12266. [Crossref]
51. Deng, X.; Huang, J.; Chen, F.; Wan, H.; Lin, Y.; Xu, X.; Ma, R.; Sasaki, T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1084. [Crossref]
52. Merz, A.; *Electrochemistry IV*, 1<sup>st</sup> ed.; Springer: Berlin, 2005; Li, H.; Xu, S. M.; Yan, H.; Yang, L.; Xu, S.; *Small* **2018**, *14*, 1800367. [Crossref]
53. Li, W.; Zhang, S.; Fan, Q.; Zhang, F.; Xu, S.; *Nanoscale* **2017**, *9*, 5677. [Crossref]
54. Wu, Y.; Chen, M.; Han, Y.; Luo, H.; Su, X.; Zhang, M. T.; Lin, X.; Sun, J.; Wang, L.; Deng, L.; Zhang, W.; Cao, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4870. [Crossref]
55. Yuan, C. Z.; Sun, Z. T.; Jiang, Y. F.; Yang, Z. K.; Jiang, N.; Zhao, Z. W.; Qazi, U. Y.; Zhang, W. H.; Xu, A. W.; *Small* **2017**, *13*, 1604161. [Crossref]
56. Leduc, J.; Gönüllü, Y.; Ruoko, T.; Fischer, T.; Mayrhofer, L.; Tkachenko, N. V.; Dong, C.; Held, A.; Moseler, M.; Mathur, S.; *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1905005. [Crossref]
57. He, C.; Kong, X.; Jiang, M.; Lei, X.; *Mater. Lett.* **2018**, *222*, 138. [Crossref]
58. Ren, J. T.; Yuan, G. G.; Weng, C. C.; Chen, L.; Yuan, Z. Y.; *Nanoscale* **2018**, *10*, 10620. [Crossref]
59. Chen, X.; Yu, M.; Yan, Z.; Guo, W.; Fan, G.; Ni, Y.; Liu, J.; Zhang, W.; Xie, W.; Cheng, F.; Chen, J.; *CCS Chem.* **2021**, *3*, 675. [Crossref]
60. Flegler, A.; Müssig, S.; Prieschl, J.; Mandel, K.; SEXTL, G.; *Electrochim. Acta* **2017**, *231*, 216. [Crossref]
61. Gao, X.; Long, X.; Yu, H.; Pan, X.; Yi, Z.; *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, H307. [Crossref]
62. Li, R.; Wang, Y.; Li, W.; Zhou, S.; Tian, P.; Gao, H.; Liu, X.; Zang, J.; *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13370. [Crossref]
63. Yang, X.; Li, H.; Lu, A. Y.; Min, S.; Idriss, Z.; Hedhili, M. N.; Huang, K. W.; Idriss, H.; Li, L. J.; *Nano Energy* **2016**, *25*, 42. [Crossref]
64. Isakhani-Zakaria, M.; Allahkaram, S. R.; Ramezani-Varzaneh, H. A.; *Corros. Sci.* **2019**, *157*, 472. [Crossref]
65. He, C.; Han, X.; Kong, X.; Jiang, M.; Lei, D.; Lei, X.; *J. Energy Chem.* **2019**, *32*, 63. [Crossref]
66. Ko, T. E.; Hosseini, S.; Tseng, C. M.; Tsai, J. E.; Wang, W. H.; Li, Y. Y.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2022**, *136*, 104397. [Crossref]

67. Xiang, M.; Zhang, T.; Tan, F.; Cai, S.; Xu, Z.; *Catal. Commun.* **2023**, *179*, 106698. [Crossref]
68. Shi, J.; He, H.; Guo, Y.; Ji, F.; Li, J.; Zhang, Y.; Deng, C.; Fan, L.; Cai, W.; *J. Energy Chem.* **2023**, *85*, 76. [Crossref]
69. Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 18. [Crossref]
70. Yang, M.; Ge, W.; Liu, Z.; Yue, Q.; Zhang, J.; Lv, Y.; Wu, H.; *Fuel* **2024**, *356*, 129626. [Crossref]
71. Han, Y.; Wu, J.; Li, Q.; Yang, X.; Li, T.; Wang, Q.; Wu, X.; *Colloids Surf.* **2023**, *669*, 131497. [Crossref]
72. Huang, L.; Tang, F.; Liu, P.; Xiong, W.; Jia, S.; Hao, F.; Lv, Y.; Luo, H.; *Fuel* **2022**, *327*, 125115. [Crossref]
73. Zhao, J.; Shi, R.; Waterhouse, G. I. N.; Zhang, T.; *Nano Energy* **2022**, *102*, 107650. [Crossref]
74. Szabados, M.; Szabados, T.; Mucsi, R.; Sápi, A.; Kónya, Z.; Kukovecz, A.; Pálkó, I.; Sipos, P.; *Mater. Res. Bull.* **2023**, *157*, 112010. [Crossref]
75. Dou, L.; Wang, Y.; Li, Y.; Zhang, H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15836. [Crossref]
76. Meng, X.; Yang, Y.; Chen, L.; Xu, M.; Zhang, X.; Wei, M.; *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4226. [Crossref]
77. Wu, J.; Gao, G.; Li, Y.; Sun, P.; Wang, J.; Li, F.; *Appl. Catal., B* **2019**, *245*, 251. [Crossref]
78. Miao, C.; Hui, T.; Liu, Y.; Feng, J.; Li, D.; *J. Catal.* **2019**, *370*, 107. [Crossref]
79. Liu, C.; Nan, C.; Fan, G.; Yang, L.; Li, F.; *Mol. Catal.* **2017**, *436*, 237. [Crossref]
80. Yang, Z.; Gong, X.; Li, L.; Jiang, Z.; Zhang, R.; Fang, T.; *Fuel* **2023**, *334*, 126733. [Crossref]
81. Gong, X.; Guo, S.; Jiang, Z.; Yang, B.; Fang, T.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 33835. [Crossref]
82. Niermann, M.; Beckendorff, A.; Kaltschmitt, M.; Bonhoff, K.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 6631. [Crossref]
83. Wang, B.; Chang, T.; Jiang, Z.; Wei, J.; Fang, T.; *Appl. Catal., B* **2019**, *251*, 26. [Crossref]
84. Wang, B.; Wang, S.; Lu, S.; Li, P.; Fang, T.; *Fuel* **2023**, *339*, 127338. [Crossref]
85. Liu, X.; Shi, J.; Bai, X.; Wu, W.; *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *81*, 105840. [Crossref]
86. Liu, X.; Bai, X.; Wu, W.; *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *91*, 106227. [Crossref]
87. Chen, B. F.; Dong, M. H.; Liu, S. L.; Xie, Z. B.; Yang, J. J.; Li, S. P.; Wang, Y. Y.; Du, J.; Liu, H. Z.; Han, B. X.; *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8557. [Crossref]
88. Dou, J.; Sheng, Y.; Choong, C.; Chen, L. W.; Zeng, H. C.; *Appl. Catal., B* **2017**, *219*, 580. [Crossref]
89. Mutschler, R.; Moiola, E.; Luo, W.; Gallandat, N.; Zuttel, A.; *J. Catal.* **2018**, *366*, 139. [Crossref]
90. Mathis, C. L.; Geary, J.; Ardon, Y.; Reese, M. S.; Philliber, M. A.; Van der Linden, R. T.; Saouma, C. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11274. [Crossref]
91. Deng, L.; Wang, Z.; Jiang, X.; Xu, J.; Zhou, Z.; Li, X.; You, Z.; Ding, M.; Shishido, T.; Liu, X.; Xu, M.; *Appl. Catal., B* **2023**, *322*, 122124. [Crossref]
92. Deng, L.; Liu, X.; Xu, J.; Zhou, Z.; Feng, S.; Wang, Z.; Xu, M.; *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5167. [Crossref]
93. Li, J.; Bai, X.; Lv, H.; *Ultrason. Sonochem.* **2020**, *60*, 104746. [Crossref]
94. Heravi, M. M.; Mohammadi, P.; *Mol. Diversity* **2022**, *26*, 569. [Crossref]
95. Wang, Y.; Dou, L.; Zhang, H.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 38784. [Crossref]
96. Rohani, S.; Ziarani, G. M.; Badiei, A.; Ziarati, A.; Luque, R.; *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 2984. [Crossref]
97. Rohani, S.; Ziarani, G. M.; Ziarati, A.; Badiei, A.; *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *496*, 143599. [Crossref]
98. Sahoo, M.; Mansingh, S.; Subudhi, S.; Mohapatra, P.; Parida, K.; *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4678. [Crossref]
99. Rafiee, E.; Kahrizi, M.; Farjami, F.; Dorraji, P.; *Electrochim. Acta* **2017**, *253*, 1. [Crossref]
100. Rafiee, E.; Kahrizi, M.; *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43*, 6665. [Crossref]
101. Li, J.; Wang, Y.; Jiang, S.; Zhang, H.; *J. Organomet. Chem.* **2018**, *878*, 84. [Crossref]
102. Li, P.; Liu, W.; Dennis, J. S.; Zeng, H. C.; *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5658. [Crossref]
103. Alzhrani, G.; Ahmed, N. S.; Aazam, E. S.; Saleh, T. S.; Mokhtar, M.; *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 7904. [Crossref]
104. Li, J.; Song, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2019**, *48*, 17741. [Crossref]
105. Varga, G.; Karádi, K.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálkó, I.; *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 2899. [Crossref]
106. Neves, V. A.; Modena, M. L.; Bomfim, J. F.; Aguilera, L. S.; Roco, H. V.; de Campos, J. B.; Carvalho, N. M. F.; Senra, J. D.; Malta, L. F. B.; *Appl. Clay Sci.* **2022**, *230*, 106702. [Crossref]
107. Rashed, S. H.; Abd-Elhamid, A. I.; Abdalkarim, S. Y. H.; El-Sayed, R. H.; El-Bardan, A. A.; Soliman, H. M. A.; Nayl, A. A.; *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *17*, 2782. [Crossref]
108. Ghorbani-Vaghei, R.; Sarmast, N.; Rahmatpour, F.; *C. R. Chim.* **2018**, *21*, 644. [Crossref]
109. Newsome, D. S.; *Catal. Rev.* **1980**, *21*, 275. [Crossref]
110. Smith, R. J. B.; Loganathan, M.; Shantha, M. S.; *Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, *8*, 1. [Crossref]
111. Shekhar, M.; Wang, J.; Lee, W. S.; Williams, W. D.; Kim, S. M.; Stach, E. A.; Miller, J. T.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4700. [Crossref]
112. Luengnaruemitchai, A.; Osuwan, S.; Gulari, E.; *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 215. [Crossref]
113. Si, R.; Tao, J.; Evans, J.; Park, J. B.; Barrio, L.; Hanson, J. C.; Zhu, Y.; Hrbek, J.; Rodriguez, J. A.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23547. [Crossref]
114. Tang, H.; Su, Y.; Zhang, B.; Lee, A. F.; Isaacs, M. A.; Wilson, K.; Li, L.; Ren, Y.; Huang, J.; Haruta, M.; Qiao, B.; Liu, X.; Jin, C.; Su, D.; Wang, J.; Zhang, T.; *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700231. [Crossref]
115. Zhan, W.; He, Q.; Liu, X.; Guo, Y.; Wang, Y.; Wang, L.; Guo, Y.; Borisevich, A. Y.; Zhang, J.; Lu, G.; Dai, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16130. [Crossref]
116. Liu, N.; Xu, M.; Yang, Y.; Zhang, S.; Zhang, J.; Wang, W.; Zheng, L.; Hong, S.; Wei, M.; *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2707. [Crossref]
117. Liu, N.; Yin, P.; Xu, M.; Yang, Y.; Zhang, S.; Zhang, J.; Meng, X.; Zhang, J.; Yu, J.; Man, Y.; Zhang, X.; Wei, M.; *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 768. [Crossref]
118. Saw, E. T.; Oemar, U.; Tan, X. R.; Du, Y.; Borgna, A.; Hidajat, K.; Kawi, S.; *J. Catal.* **2014**, *314*, 32. [Crossref]
119. Ang, M. L.; Oemar, U.; Kathiraser, Y.; Saw, E. T.; Lew, C. H. K.; Du, Y.; Borgna, A.; Kawi, S.; *J. Catal.* **2015**, *329*, 130. [Crossref]
120. Ang, M. L.; Oemar, U.; Saw, E. T.; Mo, L.; Kathiraser, Y.; Chia, B. H.; Kawi, S.; *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3237. [Crossref]
121. Xu, M.; He, S.; Chen, H.; Cui, G.; Zheng, L.; Wang, B.; Wei, M.; *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7600. [Crossref]
122. Xu, M.; Yao, S.; Rao, D.; Niu, Y.; Liu, N.; Peng, M.; Zhai, P.; Man, Y.; Zheng, L.; Wang, B.; Zhang, B.; Ma, D.; Wei, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11241. [Crossref]
123. Gabrovská, M.; Ivanov, I.; Nikolova, D.; Krstić, J.; Venezia, A. M.; Crişan, D.; Tabakova, T.; *Nanomaterials* **2021**, *11*, 366. [Crossref]
124. Tabakova, T.; Gabrovská, M.; Nikolova, D.; Ivanov, I.; Venezia, A. M.; Tenchev, K.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *48*, 11998. [Crossref]
125. Guo, J.; Wang, Z.; Li, J.; Wang, Z.; *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4026. [Crossref]
126. Tahir, M.; Mansoor, R.; *J. Alloys Compd.* **2023**, *947*, 169457. [Crossref]

127. Eltaweil, A. S.; Gaber, N. M.; El-Subruiti, G. M.; Omer, A. M.; *J. Mol. Liq.* **2024**, *394*, 123716. [Crossref]
128. Fang, Q.; Liu, N.; Gu, Y.; Yang, H.; Ye, S.; Yang, Z.; Chen, G.; Tan, X.; Hu, X.; *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *335*, 126122. [Crossref]
129. Yu, J.; Martin, B. R.; Clearfield, A.; Luo, Z.; Sun, L.; *Nanoscale* **2015**, *7*, 9448. [Crossref]
130. Fan, K.; Chen, H.; Ji, Y.; Huang, H.; Claesson, P. M.; Daniel, Q.; Philippe, B.; Rensmo, H.; Li, F.; Luo, Y.; Sun, L.; *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1. [Crossref]
131. Bai, Y.; Wu, Y.; Zhou, X.; Ye, Y.; Nie, K.; Wang, J.; Xie, M.; Zhang, Z.; Liu, Z.; Cheng, T.; Gao, C.; *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6094. [Crossref]
132. Nakagaki, S.; Castro, K. A. D. F.; Ucoski, G. M.; Halma, M.; Prévot, V.; Forano, C.; Wypych, F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2329. [Crossref]
133. Santamaría, L.; García, L. O.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Vicente, M. A.; Korili, S. A.; Gil, A.; *Miner. Eng.* **2022**, *180*, 107516. [Crossref]
134. Santamaría, L.; Vicente, M. A.; Korili, S. A.; Gil, A.; *J. Alloys Compd.* **2020**, *843*, 156007. [Crossref]
135. Assis, G. L.; Gonçalves, J. M.; Bernardesb, J. S.; Araki, K.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31*, 2351. [Crossref]