

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) DE GARRAFAS PÓS-CONSUMO POR GLICÓLISE UTILIZANDO CATALISADORES ÓXIDOS MISTOS DE Ni, Mn e Al

AUTORES:

H. Saulo Nascimento, Ana P. C. Arcanjo, Rharyne H. M. França, Celmy M.B.M. Barbosa, M. Fernanda Pimentel, J. Geraldo A. Pacheco

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – i-Litpeg, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) DE GARRAFAS PÓS-CONSUMO POR GLICÓLISE UTILIZANDO CATALISADORES ÓXIDOS MISTOS DE Ni, Mn e Al

Resumo

Os resíduos pós-consumo de PET- Poli (tereftalato de etileno) são comumente reciclados por processo físico, que tem como desvantagem a redução da qualidade do material após reciclos. Uma alternativa é a reciclagem química via glicólise, que requer catálise para ser viável. O uso de óxidos mistos como catalisadores provenientes de precursores do tipo hidróxido duplo lamelares (HDL) ainda tem sido pouco explorado em combinações trimetálicas. Assim, o objetivo desse trabalho foi o estudo do efeito da quantidade de Ni em óxidos de Mn-Al empregados na glicólise de PET. Para isso, foram produzidos precursores utilizando o método de coprecipitação em pH (9,0) e temperatura constantes (65°C), com etapas posteriores de envelhecimento, secagem e calcinação a 500°C. Foi variada a proporção de Ni/Mn mantendo uma fração molar de alumínio máxima ($x=0,33$) para HDLs carbonatados. A reação foi conduzida sob refluxo (~200°C) utilizando a proporção mássica PET/etilenoglicol de 5, e percentual mássico de catalisador/PET de 0,5%. A análise de DRX dos precursores indicou a formação das fases hidróxido duplo lamelar, hausmanita (Mn_3O_4) e rodocrosita ($MnCO_3$), enquanto que os catalisadores apresentaram-se como misturas de óxidos. Complementarmente, as análises de FTIR e TGA corroboraram com a identificação de fases dos precursores feita por DRX. Os resultados de EDXRF demonstraram que a quantidade real encontrada dos metais correspondeu à pretendida e a análise de fisissorção de N_2 indicou que os materiais eram mesoporosos e apresentaram altas áreas específicas, especialmente nos materiais trimetálicos. No teste reacional, os catalisadores nas proporções $Mn_{0,67}Al_{0,33}$ e $Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$ foram os mais ativos, com conversão de PET em 100% e rendimento de BHET de 85%. O resultado confirmou uma maior atividade em materiais com maior quantidade de manganês do que níquel. Contudo, no teste de recuperação do catalisador para reuso, foi verificado que somente os materiais contendo níquel apresentaram recuperação por filtração de 96%, enquanto catalisadores Mn-Al apresentaram somente 49%, o que demonstrou que embora o níquel não tenha contribuído a princípio para o aumento de atividade, ele fornece algum tipo de interação eletrônica sinérgica que permite uma melhor sustentação do manganês e traz uma maior estabilidade ao sólido.

Palavras-chave: despolimerização, glicólise, PET, níquel, manganês, alumínio, óxidos

Abstract

The PET – Polyethylene terephthalate post consuming residues are commonly recycled by mechanical process, that has as disadvantage the reduction of the material quality after recycles. An alternative is the chemical reaction via glycolysis, that requires catalysis to be feasible. The use of mixed oxides obtained from layered doubled hydroxides (LDH) precursors as catalysts in the depolymerization has not yet totally been explored in trimetallic combinations. So, this work aim was to study the effect of the Ni content in Mn-Al oxides applied to PET glycolysis. For that, it was produced precursors using the coprecipitation method at constants pH (9,0) and temperature (65°C), followed by aging, drying and calcination at 500°C. It was varied the Ni/Mn proportion maintaining the highest aluminum molar fraction ($x=0,33$) for carbonated HDLs. The reaction was conducted in reflux condition (~200°C) using a mass proportion PET/ethylene glycol of 5 and catalyst/PET mass percentage of 0,5%. The XRD analysis showed the formation of LDH, hausmannite (Mn_3O_4) and rhodochrosite ($MnCO_3$) phases, meanwhile the catalysts were in the form of oxides mixtures. Complementarily, the FTIR and TGA analysis corroborated with the XRD phases identifications. The EDXRF results demonstrated that the metals real concentrations found corresponded to those intended and the N_2 physisorption analysis indicated that the materials were mesoporous and had high specific areas, mainly in the trimetallic ones. In the reactional test, the catalysts $Mn_{0,67}Al_{0,33}$ and $Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$ were the more actives, with 100%

PET conversion and 85% BHET yield. The results indicate a greater activity in samples with more manganese content than nickel. Nevertheless, in the catalyst recuperation test for reuse, it was observed that only the materials containing nickel presented 96% recoverability by filtration, while Mn-Al catalysts presented only 49%, that implies that although the nickel did not contribute to the activity growth, it provides a synergic electronic interaction, allowing a better manganese holding in the solid and increasing its stability.

Keywords: depolymerization, glycolysis, PET, nickel, manganese, aluminium, oxides

Introdução

Os plásticos, e em especial o PET – poli (tereftalato de etileno), têm grande importância no cotidiano em uma variedade de formas e usos, pelas suas características atrativas de leveza, transparência e flexibilidade. Entretanto, o destino correto dos resíduos desse material ainda é um desafio, principalmente embalagens de consumo único como garrafas. A principal forma de tratamento para o PET é a reciclagem física, que consiste na reintrodução do material triturado juntamente com a resina virgem. Mas essa abordagem tem sua limitação, pois as características de interesse são perdidas ou diminuídas a cada ciclo de reciclagem (Conroy; Zhang, 2024). Uma alternativa é a reciclagem química em que o polímero tem sua cadeia quebrada em blocos químicos de alto valor agregado que podem, inclusive, serem repolimerizados ao plástico de origem, fechando assim o ciclo e preservando características importantes (Benyathiar et al., 2022).

A glicólise é uma das reações que podem ser utilizadas na reciclagem química para obter o monômero bis-2-hidroxi-etil tereftalato (BHET) através de uma reação de transesterificação do PET com um glicol. Outras reações de reciclagem química também são exploradas, como a hidrólise, aminólise e alcoólise, embora a glicólise já seja bastante viável e praticada em larga escala em empresas como a Jeplan, PerPETual e Nan Ya Plastics (Thyagarajan *et al.*, 2022). Contudo, a catálise desta reação continua ainda como uma importante questão de intensificação desse processo para que o valor do PET reciclado seja competitivo em relação ao virgem. O catalisador comercial mais conhecido é o acetato de zinco, que apesar de sua alta atividade tem como inconveniente a difícil separação e inerente contaminação do produto, o que pode limitar o uso em embalagens alimentícias (Chen *et al.*, 2022).

Vários estudos têm sido dedicados ao uso de catalisadores heterogêneos para a reação de despolimerização apontando como grande vantagem a facilidade de separação e redução da contaminação do produto final. Em sua grande maioria são utilizados compostos metálicos suportados ou mássicos, como os óxidos (Laldinpui *et al.*, 2021). Entretanto, ainda há espaço para investigar as possíveis interações promotoras em composições trimetálicas desses óxidos.

Em um estudo proposto por Chen *et al.* (2013) foi apontado que embora o Al_2O_3 puro não possua por si alta atividade catalítica na glicólise de PET, ao ser inserido em óxidos mistos, o Al^{+3} se interpõe na estrutura cristalina dos outros óxidos metálicos, gerando um defeito para compensar a carga positiva inserida em excesso, isso, por sua vez, aumenta a disponibilidade eletrônica nos ânions O^{2-} vizinhos e, por consequência, a força desses sítios básicos. Imran *et al.* (2013) estudaram o efeito da combinação de Mn e Zn em espinélio, verificando que para o óxido puro Mn_3O_4 o rendimento de BHET foi de 74% em 80 min, mas não foi avaliada a capacidade de reuso. Outros trabalhos que utilizaram óxidos de manganês, geralmente combinado com outro material e apresentando um bom desempenho, como foi no caso do MnO_2 suportado em óxido de grafeno com 100% de rendimento em BHET em 10 min, embora requeresse uma razão etilenoglicol/PET alta de 18,5 (Jin *et al.*, 2021). Zhang et al. (2022) associaram o espinélio MgAl_2O_4 ao Mn_3O_4 e obtiveram um catalisador reusável e com rendimento de

95% de BHET em 3h. É possível que a ausência de trabalhos que estudem óxidos mistos de Mn e Al esteja relacionada à instabilidade dos óxidos formados pelo manganês, que principalmente em meio ácido tendem a sofrer redução e lixiviar (Artamonova; Gorichev; Godunov, 2013).

Os óxidos de níquel, por sua vez, apresentam baixa conversão de PET quando em combinação com o alumínio advindo de precursor hidrotalcita, atingindo somente 18% de despolimerização em 50 min (Chen *et al.*, 2014), enquanto que em outro trabalho o óxido obtido pelo método sol-gel obteve 96% de conversão em 5h (Rezende *et al.*, 2019). Embora o resultado catalítico individual do níquel não seja favorável, há indícios que a interação eletrônica entre manganês e níquel pode ser favorável para atividade e estabilidade, conforme Yao *et al.* (2023) que propôs a modulação do MnO₂ utilizando a dopagem de níquel para diminuir o efeito de distorção Jahn-Teller do cristal e favorecer a sua estabilidade cíclica em eletrodos utilizando esse material.

Assim, o objetivo desse trabalho foi investigar o efeito da interação de óxidos mistos de níquel, manganês e alumínio obtidos por coprecipitação de baixa supersaturação na reação de despolimerização do PET verificando a atividade e estabilidade dos catalisadores.

Metodologia

A síntese dos precursores (Blanco *et al.*, 2019) foi feita utilizando duas soluções de 100 mL: a primeira contendo os nitratos de metais nas proporções pretendidas, mantendo uma concentração total dos cátions de 0,5 mol.L⁻¹; a segunda, contendo os hidróxidos e carbonatos de amônio ou sódio nas respectivas concentrações 0,08 mol.L⁻¹ e 1 mol. L⁻¹. As soluções foram gotejadas em 400 mL de água controlando a temperatura a 65°C e o pH em torno de 9,0. Após a adição total de uma das soluções, o meio de síntese era submetido a 4h de tratamento térmico na mesma temperatura de adição dos reagentes, seguidas de 18h de envelhecimento a 25°C. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com 1L de água fervente para remoção de nitratos. O sólido foi secado a 100°C por 24h e depois calcinado a 500°C por 3h, com rampa de aquecimento de 10°C/min. Neste trabalho, os materiais serão designados pela seguinte nomenclatura: Ni_xMn_yAl_z – Na ou NH₄, em que x, y e z se referem à fração molar dos metais e Na e NH₄ se refere ao cátion do agente precipitante alcalino utilizado. Foram preparados os seguintes precursores: Ni_{0,67}Al_{0,33}-NH₄, Mn_{0,67}Al_{0,33}-(NH₄ e Na), Ni_{0,45}Mn_{0,22}Al_{0,33}-NH₄ e Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}-(NH₄ e Na)

Os precursores e catalisadores foram analisados por difração de Raio X (DRX) utilizando um equipamento Rigaku model Smartlab, nas condições de 5-80°, radiação Cu K α , 40 kV e 30mA. Para a análise por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer Tensor 27, na faixa de números de onda de 4000 a 600 cm⁻¹. A análise termogravimétrica foi realizada utilizando um equipamento Netzsch modelo Jupiter STA 449 F. Para a obtenção de dados de isoterma de adsorção de N₂ foi utilizado um ASAP Micrometrics com pré-tratamento das amostras sob vácuo a 300°C.

A reação de despolimerização foi realizada em um balão de fundo redondo aquecido por manta térmica a 200°C, sob refluxo, na proporção mássica PET/etilenoglicol (EG) de 5 e de catalisador/PET de 0,5%. O PET utilizado foi obtido de garrafas transparentes pós consumo após lavagem e trituração a 30 mesh. A separação do catalisador e PET não reagido dos produtos de despolimerização foi feita por filtração de papel de filtro (Filtração 1). Ao filtrado foi adicionada água deionizada em proporção mássica água/EG de 4 para a precipitação de oligômeros insolúveis, que foram em seguida retidos por filtração (Filtração 2) e o filtrado direcionado à cristalização a frio a -3°C por 24h, sendo filtrado posteriormente (Filtração 3). A conversão de PET e o rendimento de BHET foi calculado utilizando as

equações 1 e 2, em que a massa molar (MM) de BHET é 242 g.mol⁻¹ e a massa molar da unidade básica do PET é 192 g.mol⁻¹. O teste de capacidade de recuperação do catalisador foi feito utilizando 500 mg do catalisador (2% de catalisador/PET), mantendo a razão PET/etilenoglicol. O material retido após a reação em papel de filtro foi calcinado a 500°C por 2h e o resíduo pesado comparado com a quantidade inicial do catalisador utilizado na reação. O PET, BHET residual e o papel são degradados em temperatura inferior à de calcinação utilizada.

$$\text{Rendimento de BHET} = \frac{\frac{m_{BHET}}{MM_{BHET}}}{\frac{m_{PET}}{MM_{unidade\ de\ PET}}} \quad (1)$$

$$\text{Conversão de PET (\%)} = \frac{m_{i,PET} - m_{f,PET}}{m_{i,PET}} \quad (2)$$

Resultados e Discussão

Os padrões de difração de raio-x dos precursores e catalisadores estão mostrados na Figura 1. Os precursores contendo mais níquel formaram fase do tipo hidrotalcita (NiMn)_{1-x}Al_x(OH)₂(CO₃)_{x/2}, enquanto que aquelas contendo mais manganês formaram fase rodocrosita (MnCO₃), quando preparadas com precipitantes de sódio e hausmanita (Mn₃O₄) quando preparadas em meio amoniacal. Somente a amostra Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33} - Na formou tanto hausmanita quanto hidrotalcita. A dificuldade de o manganês ser incorporado na estrutura do tipo hidrotalcita se deve ao seu raio iônico que é bem maior do que o do magnésio, encontrado no mineral original. Associou-se a isto a alta fração molar de alumínio que aumenta a repulsão na estrutura lamelar, formando preferencialmente, por isso, outras fases. É importante ser notado que o uso de bases mais fortes levou o manganês a ser precipitado em um estado de oxidação maior. Os materiais calcinados formaram óxido de níquel e aluminato de níquel (NiAl₂O₄) naqueles contendo níquel. Nas amostras de Mn-Al, formou-se κ e γ -Al₂O₃ dopada com manganês para precipitantes de sódio e Mn₃O₄ para precipitantes de amônio. O catalisador Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33} - Na apresentou a coexistência de NiO/ NiAl₂O₄ com Mn₃O₄.

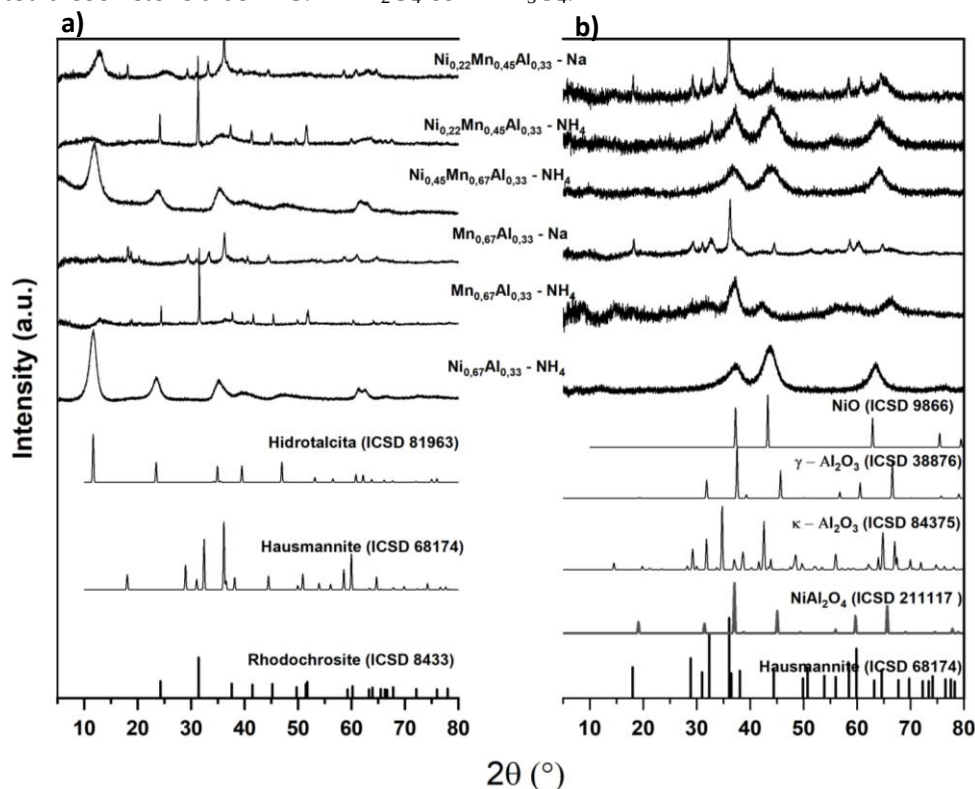


Figura 1: Difratoograma dos a) precursores e b) catalisadores preparados.

As sínteses utilizando hidróxidos/carbonatos de sódio apresentaram maior rendimento do que as de amônio, devido ao fluxo relativamente maior da solução de precipitantes de amônio para que o pH se mantivesse alcalino, uma vez que são bases fracas. A análise de infravermelho dos precursores (Figura 2a) mostrou bandas relativas ao ânion carbonato (1370 cm^{-1}); bandas do carbonato em 825 cm^{-1} e 727 cm^{-1} , devido ao estiramento no plano e fora do plano; a banda relativa ao estiramento da ligação O-H (3400 cm^{-1}) atribuída a hidróxidos ou água residual. Algumas bandas relativas à ligação metal-oxigênio estão localizadas em números de onda inferiores a 800 cm^{-1} (Arcanjo *et al.*, 2023). A análise termogravimétrica (Figura 2b) das amostras apresentou quatro tipos de eventos de perda de massa: O primeiro em torno de 100°C relativo a umidade ou água interlamelar, no caso das hidrotalcitas; o segundo em torno de $150\text{--}200^\circ\text{C}$ relativo à desidroxilação nas amostras contendo hidróxidos; o terceiro em torno de 250°C relacionado à descarboxilação e o quarto em torno de 550°C relativo à oxidação do manganês (Grand; Palmer; Frost, 2010), que esteve presente em precursores contendo uma fração maior deste metal na composição.

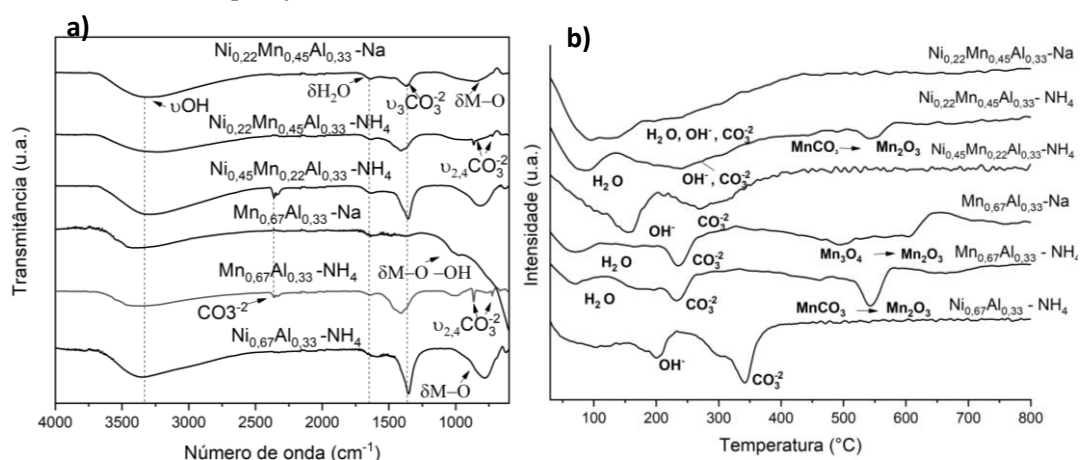


Figura 2 – Espectros FTIR (a) e curvas DTG (b) dos precursores.

Na análise química de composição por EDX, os valores reais do percentual molar dos óxidos metálicos nas amostras foram muito próximos do esperado, como mostrado na Tabela 1. A análise por Adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores mostrou que as amostras contendo níquel apresentaram maior área específica (Tabela 1), possivelmente porque esse cátion foi precipitado na forma de hidrotalcita. A associação do níquel com o manganês levou a uma disponibilidade maior de área. Os materiais trimetálicos também apresentaram maior diâmetro e volume de poro. As curvas isotermas foram todas do Tipo IV, característica de materiais mesoporosos.

Tabela 1 – Resultados de EDXRF e análise de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores

Catalisador	Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (Å)	Ni (%)	Mn (%)	Al (%)
$\text{Ni}_{0,67}\text{Al}_{0,33} - \text{NH}_4$	217	0,37	62	69	-	31
$\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33} - \text{NH}_4$	160	0,26	63	-	65	35
$\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33} - \text{Na}$	126	0,18	58	-	-	-
$\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33} - \text{NH}_4$	235	0,48	73	48	19	33
$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33} - \text{NH}_4$	180	0,65	142	24	42	34
$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33} - \text{Na}$	188	0,83	167	-	-	-

Os resultados de catálise da glicólise de PET pós consumo estão apresentados na Tabela 2. Os catalisadores contendo mais manganês ($Mn_{0,67}Al_{0,33}$ e $Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$) apresentaram, em um intervalo de tempo de 60 min, conversão total do PET e rendimento molar de BHET de 85%, com uma maior seletividade para o BHET monômero do que oligômeros. O aumento de níquel na composição teve o sentido negativo em termos de atividade, entretanto, ao medir a capacidade de recuperação do catalisador após a reação, foi verificado que somente as amostras contendo níquel tiveram uma recuperação economicamente viável, superior a 90%, enquanto que nas amostras de Mn-Al somente foi recuperado 50% do material inicialmente adicionado. Isso parece indicar que há algum tipo de dissolução ou lixiviação no catalisador, o que implica nestes casos que o resultado de conversão de PET e rendimento de BHET pode ter sido influenciado por uma catálise homogênea do material dissolvido.

Tabela 2 - Resultados de testes catalíticos na glicólise de PET e taxa de recuperação.

Catalisador	Conversão de PET (%)	Rendimento molar BHET (%)	Taxa de recuperação de catalisador após reação (%)
$Ni_{0,67}Al_{0,33}$ - NH_4	19	13	-
$Mn_{0,67}Al_{0,33}$ - NH_4	100	85	47
$Mn_{0,67}Al_{0,33}$ -Na	100	87	49
$Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$ - NH_4	100	87	93
$Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$ -Na	100	85	96
$Ni_{0,45}Mn_{0,22}Al_{0,33}$ - NH_4	78	66	-

Conclusões

Os materiais preparados apresentaram as fases hidrotalcita, rodocrosita e hausmanita como precursores e catalisadores compostos de espinélio de níquel, NiO e Mn_3O_4 . Eles apresentaram altas áreas superficiais, o que parece ter sido uma contribuição do níquel na estrutura, que apesar de não ter contribuído significativamente para o aumento de atividade, funcionou como um agente de promoção de estabilidade do óxido de manganês, já que a capacidade de recuperação do catalisador após a reação foi aumentada de 49% para 96% em comparação com o óxido de Mn-Al. O melhor catalisador em termos de atividade, estabilidade e economicidade na síntese foi, então, o $Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$ - Na.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Programa de Recursos Humanos da ANP, em especial ao PRH30.1 da UFPE, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ARCANJO, A. P. *et al.* Chemical Recycling of PET Using Catalysts from Layered Double Hydroxides: Effect of Synthesis Method and Mg-Fe Biocompatible Metals. **Polymers**, 2 ago. 2023. v. 15, n. 15, p. 3274. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/15/15/3274>>.

ARTAMONOVA, I. V.; GORICHEV, I. G.; GODUNOV, E. B. Kinetics of Manganese Oxides Dissolution in Sulphuric Acid Solutions Containing Oxalic Acid. **Engineering**, 2013. v. 05, n. 09, p. 714–719.

BENYATHIAR, P. *et al.* Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. **Polymers**, 1 jun. 2022. v. 14, n. 12.

BLANCO, H. *et al.* Copper-manganese catalysts with high activity for methanol synthesis. **Applied Catalysis A: General**, 5 jun. 2019. v. 579, p. 65–74.

CHEN, F. *et al.* Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) over Mg-Al mixed oxides catalysts derived from hydrotalcites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 16 jan. 2013. v. 52, n. 2, p. 565–571.

_____*et al.* Calcined Zn/Al hydrotalcites as solid base catalysts for glycolysis of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, 15 nov. 2014. v. 131, n. 22.

CHEN, Wenyan *et al.* Efficient glycolysis of recycling poly(ethylene terephthalate) via combination of organocatalyst and metal salt. **Polymer Degradation and Stability**, 1 dez. 2022. v. 206.

CONROY, S.; ZHANG, X. Theoretical insights into chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET). **Polymer Degradation and Stability**, maio. 2024. v. 223, p. 110729. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391024000739>>.

GRAND, L. M.; PALMER, S. J.; FROST, R. L. Synthesis and thermal stability of hydrotalcites containing manganese. [S.l.]: [s.n.], 2010. V. 100, p. 981–985.

IMRAN, M. *et al.* Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, abr. 2013. v. 98, n. 4, p. 904–915.

JIN, S. Bin *et al.* Synthesis of two-dimensional holey MnO₂/graphene oxide nanosheets with high catalytic performance for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). **Materials Today Communications**, 1 mar. 2021. v. 26.

LALDINPUII, Z. *et al.* Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with biomass-waste derived recyclable heterogeneous catalyst. **Waste Management**, 1 maio. 2021. v. 126, p. 1–10.

REZENDE, L. C. S. H. *et al.* Synthesis of metal nanoparticles for use as nanocatalysts in pet recycling. **Acta Scientiarum - Technology**, 2019. v. 41, n. 1.

THIYAGARAJAN, S. *et al.* Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: Opportunities for chemicals and enzymes. **RSC Advances**, 5 jan. 2022. v. 12, n. 2, p. 947–970.

YAO, S. *et al.* High Flux and Stability of Cationic Intercalation in Transition-Metal Oxides: Unleashing the Potential of Mn t_{2g} Orbital via Enhanced π -Donation. **Journal of the American Chemical Society**, 13 dez. 2023. v. 145, n. 49, p. 26699–26710.

ZHANG, H. *et al.* A highly porous MgAl₂O₄ spinel-supported Mn₃O₄ as a reusable catalyst for glycolysis of postconsumer PET waste. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2022.