

Estudo de zeólitas hierárquicas ZSM-5 para aplicação em reações de valorização de derivados da biomassa lignocelulósica

Sancler C. Vasconcelos¹, Vinicius Rossa¹, Daniel G. S. Quattrociocchi¹, Vinicius G. C. Madriaga¹, Rodrigo D. Santos², Ernesto A. Urquieta-González³, André V. H. Soares⁴, Fabio B. Passos⁴, Thiago M. Lima^{1,*}

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense ²Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense ³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos ⁴Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense

* tmlima@id.uff.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Devido aos diversos impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis, alternativas sustentáveis vêm sendo avaliadas com o intuito de suprir parte da demanda por derivados de petróleo. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica desponta como uma matéria-prima renovável e abundante, passível de conversão em produtos de alto valor agregado. Este trabalho apresenta o uso de zeólitas hierárquicas ZSM-5 (razões Si/Al = 28, 38 e 48) na conversão de furfural (FUR) em levulinato de isopropila (PL). Para isso, as zeólitas foram submetidas a um processo de desilicação em meio alcalino, resultando em catalisadores hierárquicos amplamente caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas. A partir da avaliação catalítica e de um planejamento fatorial do tipo 2³, foi obtida uma conversão de FUR superior a 98%, com seletividade ao PL de 95%, utilizando a amostra Z23DS como catalisador. Os resultados indicam que a acidez do catalisador, a temperatura de reação e a massa catalítica influenciaram significativamente os valores de conversão e seletividade. Estudos de reuso mostraram que o catalisador manteve desempenho catalítico satisfatório mesmo após três ciclos reacionais.

Palavras-chave: biomassa lignocelulósica, zeólita hierárquica, biocombustível

ABSTRACT – Due to the environmental impacts associated with fossil fuel use, sustainable alternatives are being evaluated to partially meet the demand for petroleum-derived products. In this context, lignocellulosic biomass emerges as a renewable and abundant feedstock, capable of being converted into high-value products. This study presents the use of hierarchical ZSM-5 zeolites (Si/Al ratios of 28, 38, and 48) for the conversion of furfural (FUR) into isopropyl levulinate (PL). A desilication process in alkaline medium was carried out to obtain hierarchical catalysts, which were extensively characterized in terms of their physicochemical properties. Following catalytic evaluation and a 2³ factorial experimental design, FUR conversion above 98% and PL selectivity of 95% were achieved using the Z23DS catalyst. The results showed that catalyst acidity, reaction temperature, and catalyst mass significantly influenced the conversion and selectivity. Reusability tests revealed that the catalyst maintained good catalytic performance even after three reaction cycles.

Keywords: lignocellulosic biomass, hierarchical zeolite, biofuel

Introdução

Atualmente, combustíveis fósseis são a fonte de energia dominante, porém, sua combustão é diretamente relacionada ao aumento dos gases do efeito estufa, levando ao aumento da temperatura média global (1,2). Além disso, a queima de combustíveis fósseis libera substâncias que causam a poluição do ar e água, levando risco a saúde humana e ao ecossistema (3,4). Como resposta, diversos países estão investindo em alternativas renováveis para auxiliar a redução das emissões de carbono e mitigar os impactos ambientais.

Nesse cenário, a biomassa lignocelulósica se destaca como alternativa viável e sustentável, por ser abundante na natureza, proveniente de resíduos agrícolas e industriais, e capaz de contribuir para um ciclo de carbono neutro (1,5). A hidrólise e subsequente desidratação da xilose resulta na formação de furfural (FUR), um composto versátil utilizado como solvente reativo e precursor de aditivos para

biocombustíveis, como os levulinatos alquílicos (6,7). Os levulinatos alquílicos, como o levulinato de isopropila (PL), podem ser obtidos a partir do FUR por meio de uma reação dominó catalisada por sítios ácidos de Brønsted e Lewis, utilizando um álcool secundário como fonte de hidrogênio, via mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) (7,8). As reações dominó, por envolverem múltiplas etapas sob as mesmas condições reacionais, sem adição de novos reagentes ou catalisadores, promovem uma economia significativa no uso de insumos e solventes (9).

Nesse contexto, catalisadores sólidos ácidos, como as zeólitas, têm sido amplamente estudados em função de sua elevada área superficial, estabilidade térmica e acidez modulável (10). No entanto, moléculas derivadas da biomassa apresentam limitações difusionais nos canais microporosos das zeólitas convencionais, restringindo o acesso aos sítios ativos (10). Uma estratégia eficaz para contornar essa limitação é a modificação estrutural das

zeólitas por tratamentos químicos, como a desilicação, que promove a formação de estruturas hierárquicas contendo micro e mesoporos, favorecendo o transporte de moléculas maiores e o desempenho catalítico (11).

Dessa forma, este trabalho propõe a preparação de zeólitas hierárquicas ZSM-5, a partir de zeólitas comerciais com diferentes razões Si/Al (23, 38 e 48), submetidas a tratamento alcalino visando à desilicação. Os materiais obtidos foram aplicados na conversão de FUR em PL, e as condições reacionais foram otimizadas com base em planejamento experimental, buscando-se compreender os efeitos estruturais e ácido-base sobre o desempenho catalítico.

Experimental

Síntese de zeólitas hierárquicas ZSM-5

Dessilicação: Zeólitas comerciais ZSM-5 com razões molares Si/Al de 23, 38 e 48 foram inicialmente calcinadas a 500 °C por 10 h. Em seguida, os materiais foram submetidos a tratamento alcalino com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹, na proporção de 25 mL de solução por grama de zeólita. A mistura foi mantida a 65 °C sob agitação magnética (500 rpm) por 45 min (12).

Troca iônica: Após secagem, realizou-se troca iônica com solução de NH₄Cl 0,2 mol L⁻¹, na proporção de 20 mL por grama de catalisador, a 60 °C por 4 h. Esse processo foi repetido três vezes. Os sólidos foram posteriormente calcinados a 550 °C por 10 h (aquecimento a 10 °C min⁻¹). As amostras foram nomeadas conforme a razão Si/Al do material de partida, seguidas do sufixo DS, indicativo do tratamento de desilicação (12).

Caracterização

Os materiais foram caracterizados em relação a estrutura a partir das técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), além da geração de imagens com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Análises texturais foram realizadas e a área específica e a distribuição do tamanho de poros foi determinada utilizando os métodos B.E.T. e B.J.H., respectivamente. O volume de microporos foi obtido a partir do método t-plot (13). A acidez dos materiais foi determinada a partir das técnicas de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃) e a análise de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando piridina como molécula sonda (FTIR-Pyr).

Avaliação catalítica

Testes preliminares: Os testes catalíticos foram realizados utilizando tubos ACE[®] contendo 75 mg de catalisador, 1500 µL de álcool isopropílico, 28 µL de FUR (0,35 mmol) a 130 °C sob agitação magnética por 24 h. Os produtos foram

analisados utilizando Cromatografia a Gás acoplada com Espectroscopia de Massas (GC-MS).

Planejamento estatístico: Foi realizado o planejamento estatístico fatorial 2³ (2 níveis, 3 fatores) variando a temperatura (90 e 150 °C), a massa de catalisador (50 e 100 mg) e o volume de solvente (750 e 1500 µL). Os dados foram tratados utilizando o software Protimiza Experimental Design[®].

Estudos de reuso: Os estudos foram realizados a partir das condições determinadas no planejamento estatístico (100 mg de catalisador, 150 °C e 750 µL de solvente). Três ciclos reacionais foram realizados em sequência, onde, após cada ciclo, o meio reacional foi filtrado e seco a 80 °C, sem lavagem, seguido pela adição dos reagentes para um novo ciclo.

Resultados e Discussão

Os materiais foram rotulados como ZXX para os materiais comerciais e ZXXDS para os materiais tratados, onde XX representa a razão Si/Al.

A caracterização por DRX foi realizada a fim de identificar os efeitos do tratamento alcalino na cristalinidade dos materiais. Como apresentado na Figura 1, todos os catalisadores apresentaram o padrão de difração característico da estrutura MFI (JCPDS 49-0657), localizados em 2θ = 8,0°, 9,1°, 23,2°, 24,1° e 24,6°, relacionados aos planos (101), (020), (501), (151) e (303), respectivamente. Vale notar que a manutenção da intensidade dos picos indica que a estrutura cristalina foi mantida após o tratamento alcalino.

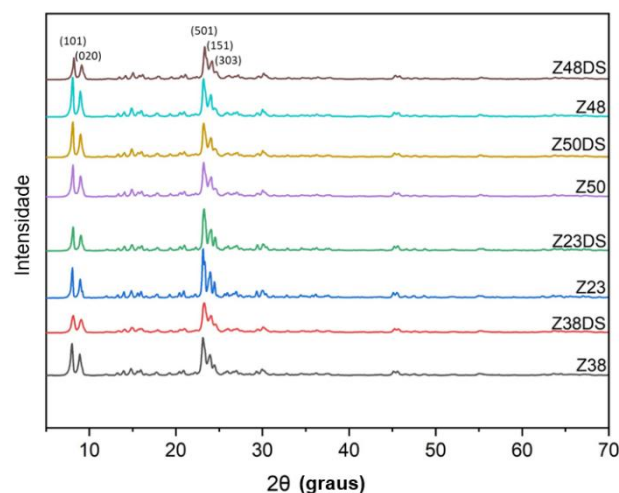


Figura 1. Padrões de DRX das zeólitas comerciais e tratadas.

A partir da análise de FRX, a quantidade de SiO₂ e Al₂O₃ foram determinados, permitindo o cálculo da razão Si/Al dos materiais, apresentados na Tabela 1. O decréscimo na razão Si/Al foi observado para todos os materiais, indicando

a eficiência na remoção de Si da estrutura (14). A Tabela 2 apresenta as caracterizações texturais realizadas. Após o tratamento alcalino, é possível verificar um aumento na área específica para todos os materiais tratados, relacionado ao aumento da área de mesoporos. Um decréscimo no valor no volume de microporos, concomitante ao aumento no volume de mesoporos foi verificado em todos os materiais, sugerindo a eficiência do tratamento alcalino na formação de mesoporos (15). Nota-se, ainda, que o incremento no volume de mesoporos foi mais pronunciado na zeólita com maior razão Si/Al, um comportamento descrito por Schwioger e colaboradores, indicando que zeólitas com menor razão Si/Al apresentam maior resistência à dessilicação (16).

Tabela 1. Razão Si/Al das zeólitas ZSM-5

Cat.	Si/Al
Z23	23
Z23DS	20
Z38	38
Z38DS	31
Z48	48
Z48DS	44

Tabela 2. Propriedades texturais das zeólitas hierárquicas e dos precursores comerciais.

Cat.	S (m ² g ⁻¹)		Vp (cm ³ g ⁻¹)		Dp (nm)
	Ext ^a	Micr ^b	Micr ^b	Meso	
Z23	223	30	0,144	0,097	1,8
Z23DS	219	61	0,124	0,117	2,1
Z38	176	77	0,131	0,211	4,8
Z38DS	182	88	0,129	0,253	5,5
Z48	223	73	0,132	0,149	2,6
Z48DS	188	85	0,126	0,222	4,7

^a Área externa, ^b área e volume de microporos obtidos pelo método t-plot.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 2. A comparação entre os materiais antes e após o tratamento mostram que não ocorreram mudanças significativas para o tratamento alcalino no caso da zeólita Z23. Por outro lado, os materiais de maior razão Si/Al apresentaram a formação de pequenos grãos na superfície dos materiais, o que pode ser um indicativo da formação de mesoporosidade secundária.

A Tabela 3 apresenta a caracterização de acidez dos materiais utilizando TPD-NH₃ e análise de FTIR-Pyr. A partir do TPD-NH₃ pôde-se determinar a acidez total das zeólitas antes e após o tratamento. A zeólita comercial Z23 apresentou maior acidez total devido à maior quantidade de alumínio em sua estrutura, que leva ao aumento dos sítios ácidos de Brønsted (15).

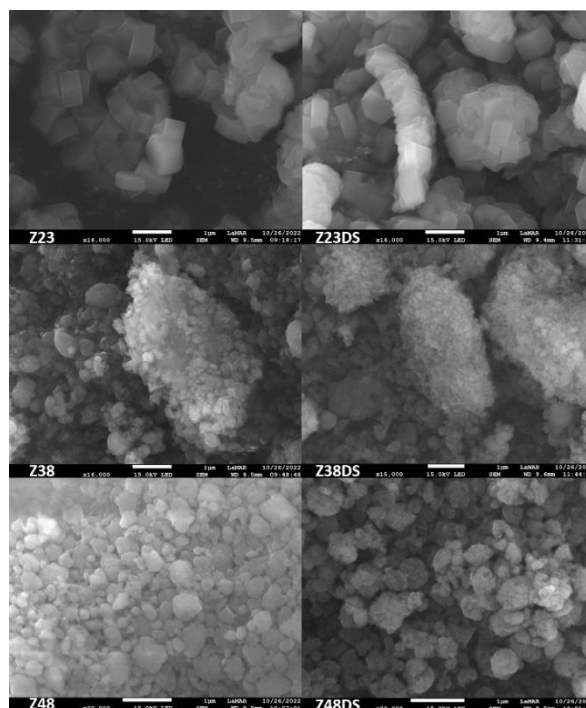


Figura 2. Imagens de MEV das zeólitas ZSM-5 comerciais e tratadas.

Após o tratamento, a remoção de Si leva a destruição de sítios ácidos de Brønsted. Para a zeólita Z23, verifica-se o aumento da força dos sítios ácidos apesar da diminuição da acidez total. Um comportamento similar também foi observado para o material Z48. O aumento na força dos sítios ácidos pode ser relacionado à dissolução de Al e à sua reprecipitação na forma de espécies de AlO_x, aumentando a quantidade de sítios ácidos de Lewis fortes (17,18). Este aumento ocorre devido a mudança do alumínio tetracoordenado na estrutura zeolítica para a forma tricoordenada, de maneira que o Al passa a ser um aceptor de elétrons (19).

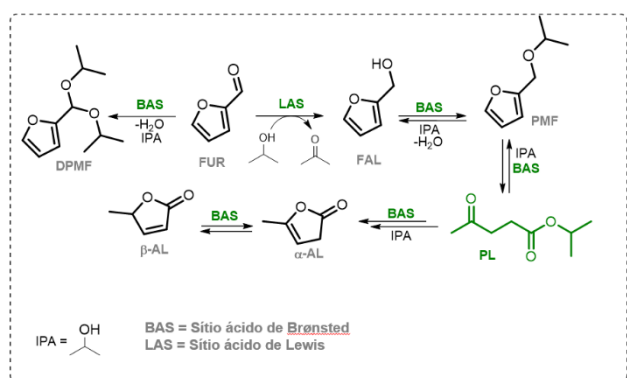
As informações sobre a natureza dos sítios ácidos obtidas através do FTIR-Pyr demonstram o aumento da acidez de Lewis para todos os materiais após o tratamento alcalino e, de maneira oposta ao TPD-NH₃, um aumento na acidez total. Este aumento pode ser relacionado a formação de mesoporos, onde a abertura de mesoporos na estrutura pode aumentar a acessibilidade aos sítios ativos, permitindo a molécula sonda de se ligar mais facilmente (15).

Tabela 3. Propriedades ácidas das zeólitas ZSM-5 comerciais e tratadas

Cat.	FTIR-pyr ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			TPD-NH ₃ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		
	C _B ^a	C _L ^b	C _B /C _L	Tot	Fracos	Fortes
Z23	171	6	28,5	681	482	199
Z23DS	155	15	10,3	619	141	205
Z38	119	5	23,8	426	212	214
Z38DS	120	15	8,0	408	237	171
Z48	53	1	53,0	205	78	127
Z48DS	68	9	7,6	184	83	101

^a Concentração de sítios ácidos de Brønsted e ^b Concentração de sítios ácidos de Lewis obtidos pela análise de FTIR-pyr.

Estudos preliminares da atividade dos catalisadores foram realizados utilizando FUR como substrato para a obtenção de PL. As etapas da reação dominó estão representadas no Esquema 1 (20). A reação dominó se utiliza de um álcool secundário (álcool isopropílico - IPA) atuando como um doador de hidrogênio e de um catalisador bifuncional, contendo sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. A primeira etapa consiste na hidrogenação catalítica do FUR através de um mecanismo do tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) catalisado por sítios ácidos de Lewis para formar o FAL. O FAL por sua vez passa por uma reação de eterificação catalisada por sítios de Brønsted, seguida de uma esterificação com IPA, formando o PL. Por sua vez, o PL pode ser ciclizado para a formação da α -angelica lactona (α -AL) que pode ser posteriormente convertida em β -angelica lactona (β -AL) através da isomerização. Além disso, o FUR também pode reagir a partir dos sítios ácidos de Brønsted para a formação do 2-(diisopropoximetil)furano (DPMF), um acetal de menor valor (21,22).



Esquema 1. Reação de valorização do furfural ao levulinato de isopropila. DPMF = 2-(diisopropoximetil)furano, FAL = álcool furfurílico, α -AL = α -angelica lactona, β -AL = β -angelica lactona.

Os valores de conversão e seletividade estão apresentados na Figura 3. Ao comparar as diferentes razões Si/Al,

verifica-se um aumento na conversão com a diminuição da razão Si/Al, ou seja, com o aumento da acidez do catalisador (14). O aumento da conversão foi observado para os catalisadores tratados, com exceção do Z23DS. Por outro lado, houve um considerável aumento da seletividade ao PL, alcançando 91% para este catalisador. Este resultado é uma consequência do aumento na acidez de Lewis e na melhor acessibilidade dos sítios ativos (20).

Por outro lado, o catalisador Z38 apresentou um comportamento diferente, onde o tratamento alcalino levou ao aumento da conversão e à diminuição da seletividade ao PL. Verifica-se um ligeiro aumento na seletividade ao α -AL, indicando que a força dos sítios ácidos foi suficiente para continuar a reação dominó após a produção do PL. Este resultado é corroborado pelos resultados de acidez total, onde, após o tratamento, a acidez do catalisador se manteve comparável ao material de partida. Para o Z48, a menor acidez levou a uma baixa conversão de FUR e uma baixa seletividade ao PL. Desta forma, os resultados mais promissores foram obtidos com a zeólita Z23 após o tratamento alcalino (Z23DS), considerando a conversão de FUR e a seletividade ao PL.

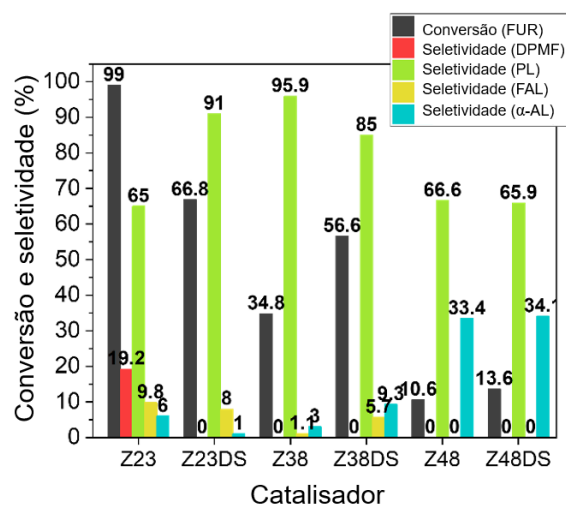


Figura 3. Avaliação catalítica das zeólitas ZSM-5 comerciais e tratadas. Condições de reação: 0,35 mmol de FUR, 75 mg de catalisador, 1500 μL de IPA, 130 $^{\circ}\text{C}$, 24h.

A influência da temperatura, da massa de catalisador e do volume de solvente na conversão ($X_{\text{FUR}}(\%)$) e seletividade ao PL ($S_{\text{PL}}(\%)$) foram estudadas (para o catalisador Z23DS) a partir do design de experimentos fatorial 2³, sendo realizados experimentos na temperatura de 90 e 150 $^{\circ}\text{C}$, 50 e 100 mg de catalisador e 750 e 1500 μL de IPA, além de experimentos para o ponto central. Na temperatura de 90 $^{\circ}\text{C}$, uma conversão de FUR considerável é obtida, porém há uma baixa seletividade ao PL, devido à alta energia necessária para realizar a hidrogenação do FUR ao FAL a partir do mecanismo MPV (23,24). O aumento na quantidade de

catalisador (100 mg) levou ao aumento da seletividade ao PL em decorrência da maior exposição dos sítios ativos. Além disso, o aumento da temperatura (150 °C) levou ao aumento da conversão e da seletividade, sendo possível alcançar a energia de ativação para a hidrogenação e para a abertura do anel (23,24). Por fim, o uso de um meio mais concentrado (750 µL) também levou ao aumento da conversão e seletividade, visto que houve uma maior acessibilidade aos sítios ativos.

Nas condições de reação utilizando 100 mg de catalisador, 750 µL de IPA e 150 °C, uma conversão de 94,1% e seletividade ao PL de 84,2% foram obtidos ao utilizar o catalisador comercial. Por sua vez, ao utilizar o catalisador tratado Z23DS, uma conversão de 98,6% e uma seletividade de 95,4% foram alcançados. Este aumento é uma consequência da maior acessibilidade aos sítios ativos e a melhor difusão devido a geração de mesoporos (Tabela 2), a criação de sítios ácidos mais fortes (Tabela 3) e ao aumento da acidez de Lewis (Tabela 3).

O estudo de reuso do catalisador Z23DS foi realizado como apresentado na Figura 4. As condições utilizadas foram 100 mg de Z23DS, 150 °C e 750 µL de IPA.

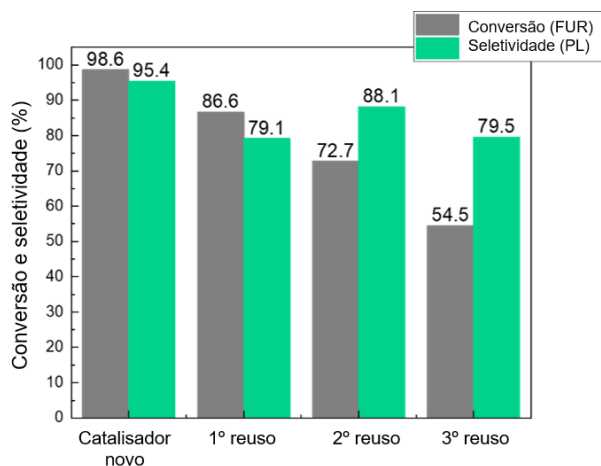


Figura 4. Reações de reuso para o catalisador Z23DS.

A partir da Figura 4, é possível notar uma alta seletividade ao PL mesmo após três reusos. Por outro lado, ocorre uma queda considerável na conversão. Tal fato está relacionado a formação de huminas na superfície do catalisador e no interior dos poros, bloqueando os sítios ativos, como apontado em estudos similares (20). Ainda, é importante ressaltar que o material Z23DS foi analisado após o 3º reuso por análise termogravimétrica. Foi notada uma maior deposição de huminas pela criação dos mesoporos e, consequentemente, maior espaço para deposição destes produtos de polimerização. Entretanto, ainda com maior deposição de huminas, o material Z23DS se demonstrou mais ativo do que a zeólita comercial Z23, que apresentou forte desativação após o primeiro reuso.

Conclusões

O presente estudo demonstrou a efetividade do tratamento alcalino na geração de zeólitas hierárquicas ZSM-5 com mesoporosidade aprimorada, levando à melhora significativa na conversão de FUR ao PL. A aplicação do tratamento em zeólitas com diferentes razões Si/Al (23, 38 e 48) levou a efeitos distintos na estrutura mesoporosa e perfil de acidez dos materiais, onde menores razões Si/Al levaram à maior acidez e formação de mesoporos. O arranjo hierárquico dos materiais levou a uma maior acessibilidade aos sítios ativos, sendo crucial para reações onde é necessário que intermediários volumosos alcancem os sítios ativos. O tratamento também levou a uma mudança na acidez, em especial elevando a acidez de Lewis, o que foi confirmado através de estudos de FTIR-Pyr, ainda que reduzindo a acidez total (TPD-NH₃). Com efeito, o catalisador tratado Z23DS alcançou a conversão de 98,6% e seletividade de 95,4% ao PL, valores superiores ao do catalisador comercial. Além disso, o catalisador apresentou estabilidade satisfatória após três ciclos reacionais.

Estudos futuros podem explorar a aplicação deste tratamento em diferentes tipos de zeólitas, bem como a aplicação em diferentes reações de valorização de biomassa. Além disso, investigações relacionadas a minimização da formação de huminas poderiam estender a estabilidade do catalisador e aprimorar a seletividade dos materiais.

Agradecimentos

PPGQ-UFF, CAPES, CNPq e FAPERJ.

Referências

- Den, W.; Sharma, V. K.; Lee, M.; Nadadur, G.; Varma, R. S. *Front Chem* **2018**, 6, 1–23.
- Nanda, S.; Mohammad, J.; Reddy, S. N.; Kozinski, J. A.; Dalai, A. K. *Biomass Convers Biorefin* **2014**, 4 (2), 157–191.
- Mika, L. T.; Cséfalvay, E.; Németh, Á. *Chem Rev* **2018**, 118 (2), 505–613.
- Khan, M. A. H.; Bonifacio, S.; Clowes, J.; Foulds, A.; Holland, R.; Matthews, J. C.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E. *Atmosphere (Basel)* **2021**, 12 (10), 1289.
- Filiciotto, L.; Pfab, E.; Luque, R. In *Biomass Valorization*, Ravelli, D.; Samori, C., Ed.; Wiley, **2021**; Vol. 1, pp 1–21.
- Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chemistry* **2010**, 12 (4), 539–555.
- Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; López Granados, M. *Energy Environ Sci* **2016**, 9 (4), 1144–1189.
- Wang, Y.; Zhao, D.; Rodríguez-Padrón, D.; Len, C. *Catalysts* **2019**, 9 (10), 796.
- Wang, T.; Xu, H.; He, J.; Zhang, Y. *New Journal of Chemistry* **2020**, 44 (34), 14686–14694.

10. Kadja, G. T. M.; Suprianti, T. R.; Ilmi, M. M.; Khalil, M.; Mukti, R. R.; Subagjo. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *308*, 110550.
11. Maghfirah, A.; Ilmi, M. M.; Fajar, A. T. N.; Kadja, G. T. M. *Mater Today Chem* **2020**, *17*.
12. Losch, P.; Hoff, T.; Kolb, J.; Bernardon, C.; Tessonnier, J.-P.; Louis, B. *Catalysts* **2017**, *7* (8), 225.
13. Desmurs, L.; Galarneau, A.; Cammarano, C.; Hulea, V.; Vaulot, C.; Nouali, H.; Lebeau, B.; Daou, T. J.; Vieira Soares, C.; Maurin, G.; Haranczyk, M.; Batonneau-Gener, I.; Sachse, A. *ChemNanoMat* **2022**, *8* (4).
14. Chen, L.-H.; Sun, M.-H.; Wang, Z.; Yang, W.; Xie, Z.; Su, B.-L. *Chem Rev* **2020**, *120* (20), 11194–11294.
15. Tarach, K. A.; Góra-Marek, K.; Martinez-Triguero, J.; Melián-Cabrera, I. *Catal Sci Technol* **2017**, *7* (4), 858–873.
16. Schwieger, W.; Machoke, A. G.; Weissenberger, T.; Inayat, A.; Selvam, T.; Klumpp, M.; Inayat, A. *Chem Soc Rev* **2016**, *45* (12), 3353–3376.
17. Armaroli, T.; Simon, L. J.; Digne, M.; Montanari, T.; Bevilacqua, M.; Valtchev, V.; Patarin, J.; Busca, G. *Appl Catal A Gen* **2006**, *306*, 78–84.
18. Mochizuki, H.; Yokoi, T.; Imai, H.; Namba, S.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. *Appl Catal A Gen* **2012**, *449*, 188–197.
19. Ward, J. *J Catal* **1967**, *9* (4), 396–402.
20. Vasconcelos, S. C.; Pinhel, L. F. C.; Madriaga, V. G. C.; Rossa, V.; Batinga, L. G. S.; Silva, D. S. A.; dos Santos, R. D.; Soares, A. V. H.; Urquieta-González, E. A.; Passos, F. B.; Varma, R. S.; Lima, T. M. *Catalysts* **2022**, *12* (7), 783.
21. Al-Shaal, M. G.; Ciptonugroho, W.; Holzhäuser, F. J.; Mensah, J. B.; Hausoul, P. J. C.; Palkovits, R. *Catal Sci Technol* **2015**, *5* (12), 5168–5173.
22. Démolis, A.; Essayem, N.; Rataboul, F. *ACS Sustain Chem Eng* **2014**, *2* (6), 1338–1352.
23. Marçon, H. M.; Pastre, J. C. *RSC Adv* **2022**, *12* (13), 7980–7989.
24. Ye, L.; Han, Y.; Yu, Z.; Zhang, M.; Xiong, J.; Zhang, R.; Li, X.; Qiao, Y.; Lu, X. *Fuel* **2022**, *328*, 125233.