



# Remoção de contaminantes emergentes em água usando carvões ativados de PET

Maria Eduarda Souza Elias Torres<sup>1</sup>; Estella Gaspar da Mota<sup>1</sup>; Nina Inês Pinho Marques de Resende<sup>1</sup>, Luiz Carlos Alves de Oliveira 1; Cinthia de Castro Oliveira 1\*

<sup>1</sup> Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil.

#### Resumo/Abstract

Um carvão ativado (CA) com elevada área superficial específica (1599 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) foi obtido por meio de ativação química de resíduos de PET. Esse carvão foi submetido a um tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) 35% (v/v) a fim de gerar grupos superficiais oxidantes, resultando em um novo material, o carvão tratado (CAP). O CAP apresentou área superficial específica de 1379 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume mesoporoso de 1,5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. A análise elementar apresentou um ligeiro aumento no teor de oxigênio para CAP. Os testes catalíticos foram realizados com os poluentes emergentes azul de metileno (AM), paracetamol (PRC), bisfenol A (BPA) e cafeína (CFN). A avaliação catalítica modelo com AM indicou uma elevada eficiência de remoção, obtendo uma quantidade removida de 702 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> e 730 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CAP</sub>. Ao adicionar peróxido de hidrogênio livre, a eficiência de remoção aumentou consideravelmente, atingindo os valores de 1555 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> e 1695 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CAP</sub>. Este comportamento foi repetido em todos os testes realizados com os demais poluentes. CA apresentou a melhor eficiência para CFN, alcançando remoções de até 99%, enquanto CAP foi mais eficiente para PRC, obtendo uma quantidade removida de 518 mg<sub>PRC</sub> g<sup>-1</sup>.

Palavras-chave: carvão ativado, PET, poluentes emergentes, tratamento de efluentes.

An activated carbon (CA) with a high specific surface area (1599 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) was obtained by chemically activating PET waste. This charcoal was treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) 35% (v/v) in order to generate oxidizing surface groups, resulting in a new material, treated carbon (CAP). The CAP had a specific surface area of 1379 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and a mesoporous volume of 1.5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Elemental analysis showed a slight increase in the oxygen content of CAP. The catalytic tests were carried out with the emerging pollutants methylene blue (AM), paracetamol (PRC), bisphenol A (BPA) and caffeine (CFN). The model catalytic evaluation with AM indicated a high removal efficiency, obtaining an amount removed of 702 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> and 730 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CAP</sub>. When free hydrogen peroxide was added, the removal efficiency increased considerably, reaching values of 1555 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> and 1695 mg<sub>AM</sub> g<sup>-1</sup><sub>CAP</sub>. This behavior was repeated in all the tests carried out with the other pollutants. CA showed the best efficiency for CFN, achieving removals of up to 99%, while CAP was more efficient for PRC, achieving a removal amount of 518 mg<sub>PRC</sub> g<sup>-1</sup>. Keywords: activated carbon, PET, emerging pollutants, effluent treatment.

## Introdução

Atualmente, a taxa de produção de resíduos plásticos é um dos maiores problemas ambientais. Mais de 350 milhões de toneladas de plástico se tornam resíduos a cada ano (1). O polietileno tereftalato (PET) é responsável por cerca de 9% desse total (2) e mais de 90% acabam em aterros sanitários ou no oceano (3). Segundo a ABIPET (4), o Brasil descarta cerca de 637 mil toneladas de garrafas PET por ano e, desse total, 56,4% são recicladas.

Apesar da reciclagem do PET ser um processo ecologicamente amigável, durante o processo de moagem é gerado um resíduo secundário, um "pó de PET", produzido em elevada quantidade e sem reutilização até o momento, além de dificultar o processamento dos "flakes" para produzir a resina de PET (5, 6). Dessa forma, é necessária a busca por novos processos de reaproveitamento desse resíduo para a geração de produtos de maior valor agregado, de acordo com os princípios da economia circular.

Por apresentar uma composição majoritariamente carbonácea, este resíduo torna-se um precursor adequado para a produção de carvão ativado (CA), que possui uma gama extensa de aplicações como material adsorvente e catalisador (6). Neste sentido, estudos anteriores demonstraram que é possível produzir carvões ativados de alta qualidade a partir de PET (6-8).

O desenvolvimento contínuo da indústria resultou no aumento da produção e uso de produtos químicos conhecidos como poluentes emergentes (PE's), que consistem em fármacos, hormônios, adoçantes artificiais, agrotóxicos, surfactantes, dentre outras classes (9, 10). Os PE's estão sendo detectados, inclusive, em água potável

<sup>\*</sup> cinthia.soares.castro@gmail.com



(11), sendo as principais fontes, os efluentes domésticos, industriais, hospitalares e instalações de agricultura (12).

O tratamento tradicional de águas residuais pode identificar esses poluentes orgânicos, mas eles não são completamente removidos e, consequentemente, sua persistência gera poluição ambiental e efeitos negativos nos ecossistemas (13, 14). Portanto, o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para tratamento de água tem sido amplamente incentivado (15).

Alguns métodos que podem ser empregados para tratamento de água e remoção de algumas moléculas orgânicas, como separação por membranas, ozonização e coagulação, implicam em altos custos de operação (16) e apresentam baixa capacidade de remoção de contaminantes emergentes (11). Por sua vez, o uso de carvão ativado, além de impactar positivamente no custo de operação, está alinhado com a economia circular, estabelecendo uma rota de gestão sustentável e aplicável para resíduos industriais (12).

Por meio da adsorção, o carvão ativado é capaz de remover diferentes poluentes orgânicos e inorgânicos no tratamento de água. A incorporação de grupos funcionais específicos na superfície do adsorvente por meio de modificação química (17) pode melhorar o processo e aumentar a remoção das moléculas-alvo (18).

Neste trabalho, um carvão ativado quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a partir de resíduos de PET foi sintetizado, a fim de obter um material com eficiência de adsorção/remoção de diferentes classes de contaminantes emergentes em meio aquoso.

## **Experimental**

Síntese dos materiais

A síntese do carvão ativado (CA) foi realizada por meio de ativação química, utilizando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente ativante. Inicialmente, realizou-se uma impregnação física do resíduo de PET em pó com carbonato de potássio na proporção mássica de 1:1. Adicionou-se água destilada e agitou-se com aquecimento até a secagem, formando uma mistura homogênea. A mistura foi transferida para a estufa a 110°C durante 24 h, a fim de garantir a remoção completa da umidade.

Para a ativação do carvão, a mistura do resíduo e agente ativante foi transferida para um forno tubular de alta temperatura (Sanchis), com aquecimento à taxa de  $10^{\circ}\text{C/min}$ , até  $850^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por 2 horas, com fluxo constante de  $N_2(g)$ .

Para desobstrução dos poros foram feitas lavagens do material com água destilada aquecida até obter a neutralidade. Em seguida, o material foi seco a 100°C na estufa.

Parte do carvão ativado obtido foi submetido a um tratamento oxidante, gotejando-se lentamente peróxido de hidrogênio 35% (v/v) sob agitação na proporção de 10 mL



de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada 1 g de carvão. Em seguida, o segundo material (CAP) foi seco na estufa a 100°C.

#### Caracterização

Os materiais, CA e CAP, foram caracterizados por adsorção/dessorção de  $N_2(g)$  a 77K, análise termogravimétrica, análise elementar e microscopia eletrônica de varredura.

Para avaliar as propriedades texturais dos materiais, as amostras foram submetidas à adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>(g) a 77K (Quantachrome Instruments Autosorb iQ2) e desgaseificadas sob vácuo a 150°C por 10 horas. As áreas superficiais específicas foram determinadas a partir da Equação de Brunauer Emmett-Teller (BET), a distribuição de tamanho de poros foi obtida pelo método BJH e o volume microporoso foi obtido pelo método t. Na análise termogravimétrica (DTG-60H Shimadzu) dos materiais, foi avaliada a estabilidade térmica em uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 900°C, em atmosfera de ar sintético (100 mL min<sup>-1</sup>). Os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio dos materiais foram determinados pela análise elementar (Analisador CHNS/O 2400 Series II Perkin-Elmer) em duplicatas. A morfologia dos materiais foi avaliada por MEV (Apreo 2C Thermo Fisher Scientific) com detector de elétrons secundários (Everhart-Thornley -ETD).

#### Avaliação catalítica

Os materiais foram testados quanto à capacidade de remoção dos poluentes em soluções aquosas e foram realizadas as isotermas de adsorção de azul de metileno, paracetamol, bisfenol A e cafeína.

As reações foram realizadas em duas condições padrão, sendo adicionados 10 mg de material e 10 mL de solução aquosa do poluente ou 10 mg de material, 9,9 mL de solução e 0,1 mL de  $\rm H_2O_2$  35% (v/v), sob agitação magnética e temperatura ambiente, durante 24h. Após cada reação, as misturas foram centrifugadas e o sobrenadante foi analisado para determinação da concentração residual do poluente.

Para as reações com azul de metileno (AM) sem adição de peróxido de hidrogênio, foram testadas as concentrações de 100, 250, 500, 750 e 1000 ppm e, com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram testadas as concentrações de 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm. As concentrações pós reação foram determinadas a partir da análise no UV-Vis (Shimadzu UV-2600), com auxílio de uma curva de calibração, medindo-se a absorbância a 665 nm.

Para as reações com paracetamol (PRC) sem adição de peróxido de hidrogênio, foram testadas as concentrações de 50, 100, 200, 250, 350 e 500 ppm. As concentrações pós reação foram determinadas a partir da análise no UV-Vis (Shimadzu UV-2600), a 243 nm. Com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram testadas as concentrações de 100, 200, 250, 350, 500, 750 e 1000 ppm e as soluções pós reação foram analisadas por CLAE-UV (Shimadzu UFLC Série 20A), com uma



coluna Agilent ZORBAX Bonus-RP de 4,6 x 250 mm e 5 μm, fase móvel água:metanol 75:25, fluxo de 0,5 mL/min, temperatura da coluna 28°C e volume de injeção de 20 μL. A detecção foi feita a 243 nm (19).

Para as reações com bisfenol A (BPA) foram testadas as concentrações de 100, 200, 250, 300 e 350 ppm. As concentrações pós reação sem peróxido livre foram determinadas a partir da análise no UV-Vis (Shimadzu UV-2600), a 273 nm. Com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as soluções pós reação foram analisadas por CLAE-UV (Shimadzu UFLC Série 20A), com uma coluna Agilent ZORBAX Bonus-RP de 4,6 x 250 mm e 5 μm, fase móvel água:metanol 30:70, fluxo de 0,5 mL/min, temperatura da coluna 28°C e volume de injeção de 20 μL. A detecção foi feita a 273 nm (20).

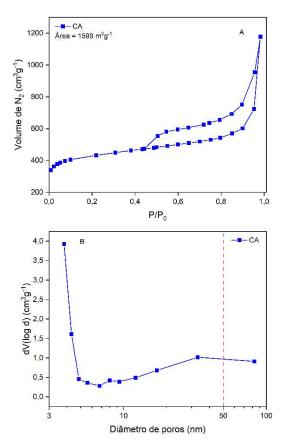
Por fim, para as reações com cafeína (CFN) foram testadas as concentrações de 50, 100, 250, 350 e 500 ppm. As soluções pós reação sem  $\rm H_2O_2$  foram analisadas no UV-Vis (Shimadzu UV-2600), a 273 nm. Com adição de  $\rm H_2O_2$ , as concentrações foram determinadas por CLAE-UV (Shimadzu UFLC Série 20A), com uma coluna Agilent ZORBAX Bonus-RP de 4,6 x 250 mm e 5  $\mu$ m, fase móvel água:metanol 60:40, fluxo de 0,6 mL/min, temperatura da coluna 40°C e volume de injeção de 10  $\mu$ L. A detecção foi feita a 273 nm (21).

### Resultados e Discussão

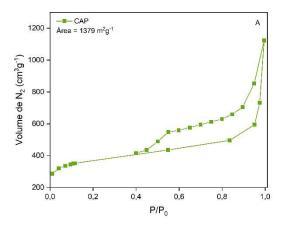
Para avaliar a eficiência de ativação e porosidade do carvão ativado foi realizada a análise de adsorção e dessorção de  $N_2(g)$  a 77K. A técnica forneceu a área superficial específica, volume e distribuição de tamanho de poros dos carvões CA e CAP, cujos resultados estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas se assemelham a curvas mistas de Ib e IVa, caracterizadas pelo aumento de volume à baixas pressões e pela presença de histerese, indícios de materiais micro e mesoporosos. Confirmou-se que ambos os materiais são predominantemente mesoporosos a partir dos gráficos BJH, que indicaram uma maior quantidade de poros com diâmetro de cerca de 4 nm. Para o CA, 86% do volume total de poros (1,82 cm³ g-¹) são referentes aos mesoporos, enquanto para CAP 89% do volume total (1,74 cm³ g-¹) são mesoporos.

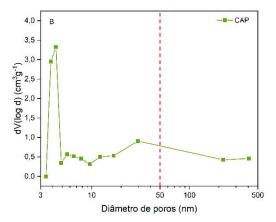




**Figura 1.** Isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub>(g) a 77 K para CA (A) e distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH (B).



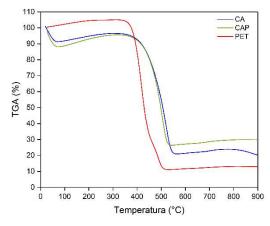




**Figura 2.** Isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub>(g) a 77 K para CAP (A) e distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH (B).

Os carvões ativados apresentaram elevadas áreas superficiais específicas, de 1599 e 1379 m² g⁻¹ para CA e CAP, respectivamente, demonstrando que a síntese foi bemsucedida e a ativação gerou materiais com porosidade desenvolvida. A redução de área apresentada após o tratamento oxidante resulta, possivelmente, da incorporação de grupos superficiais oxigenados e também pela sinterização de algumas cavidades e poros (22).

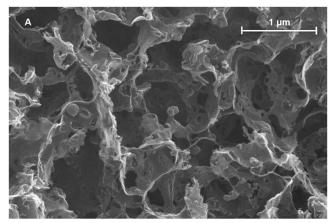
A estabilidade térmica dos carvões ativados e resíduo de PET precursor foi estudada por análise termogravimétrica. Na Figura 3, pode-se observar um evento abrupto de perda de massa entre 400 e 500°C para o PET, característico da decomposição da cadeia carbônica do polímero e liberação de CO<sub>2</sub>(g). Os carvões aumentaram a estabilidade térmica em comparação com o precursor, mas apresentaram maior teor de cinzas, que pode ser devido à presença de agente ativante residual ou da interação do material com a atmosfera da análise e formação de óxidos.

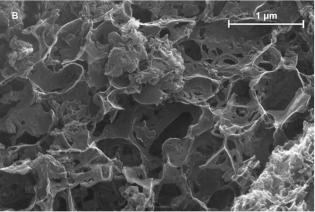


**Figura 3.** Análise termogravimétrica do resíduo de PET em pó, CA e CAP, em atmosfera oxidante.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do CA e CAP podem ser visualizadas na Figura 4.







**Figura 4.** Micrografias obtidas por MEV para o CA (A) e CAP (B).

As imagens revelaram que os materiais possuem morfologias similares, com partículas de superfícies irregulares, rugosas e com cavidades de diferentes tamanhos. Pode-se afirmar que o tratamento oxidante manteve as características morfológicas do material.

A análise elementar forneceu os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio e o teor de oxigênio foi calculado a partir dos demais, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise elementar para CA e CAP.

Amostra	Teores obtidos				
	%С	%Н	%N	%O*	С/Н
CA	72,06	1,02	0,17	26,75	78
CAP	68,85	0,60	0,21	30,34	119

<sup>\*</sup> Obtido pela diferença dos percentuais.

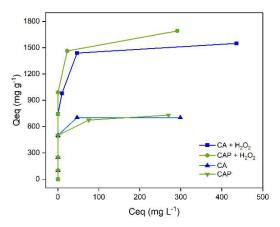
Para materiais carbonáceos como o carvão ativado, espera-se obter um elevado teor de carbono na amostra, conforme verificado para CA e CAP. Além disso, houve um ligeiro e esperado aumento no teor de oxigênio em CAP, devido ao tratamento oxidante empregado. Esse aumento



evidencia que o tratamento foi eficaz para a fixação de oxigênio e pode ter gerado maior quantidade de sítios ativos oxigenados, deixando a superficie mais funcionalizada com hidroxilas, carbonilas, fenóis e demais funções.

A relação C/H tem sido aceita como um indício de reações de condensação ou reações de policiclização, comuns no processo de carbonização e ativação (23). Os valores apresentados para essa relação foram discrepantes entre os materiais, indicando uma maior aromaticidade em CAP.

Os testes de avaliação catalítica foram iniciados com a molécula modelo de azul de metileno sob duas condições: apenas com o catalisador e com adição de 1% de peróxido de hidrogênio livre. Foram testadas diferentes concentrações até a saturação dos sítios catalíticos e as isotermas de adsorção podem ser visualizadas na Figura 5.



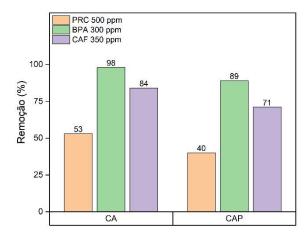
**Figura 5.** Isotermas de adsorção de AM de CA e CAP com e sem peróxido de hidrogênio livre.

Ao adicionar peróxido livre, as quantidades máximas adsorvidas aumentaram consideravelmente, passando de 702 mg g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> e 730 mg g<sup>-1</sup><sub>CAP</sub> para 1555 mg g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> e 1695 mg g<sup>-1</sup><sub>CAP</sub>, com melhor performance do CAP nas duas condições para o azul de metileno. Para avaliar a atuação do peróxido de hidrogênio, foi realizado um teste em branco sem adição de catalisadores e nas mesmas condições reacionais, não havendo qualquer degradação de AM. Logo, pode-se inferir que o peróxido atua regenerando os sítios oxidantes, sem atacar diretamente o contaminante.

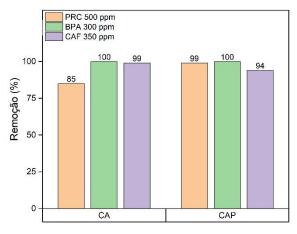
As remoções dos demais poluentes emergentes em soluções aquosas com CA e CAP também foram igualmente eficazes, analisadas na presença e na ausência de peróxido de hidrogênio.

A Figura 6 traz o comportamento dos materiais na ausência de peróxido de hidrogênio. O CA obteve melhores percentuais de remoção para todos os três contaminantes, uma vez que apresenta maior área superficial específica, quando comparado ao CAP.





**Figura 6.** Percentuais de remoção dos poluentes emergentes de CA e CAP sem adição de peróxido de hidrogênio.



**Figura 7.** Percentuais de remoção dos poluentes emergentes de CA e CAP com adição de peróxido de hidrogênio.

Uma vez adicionado peróxido, os percentuais de remoção aumentaram, alcançando até 100% para ambos os materiais, conforme apresenta a Figura 7. Para o PRC, CAP apresentou desempenho superior, removendo 99% de uma solução com concentração de 500 ppm, enquanto para CFN, CA foi mais eficaz. Ambos os materiais demonstraram eficácia na remoção completa de BPA em soluções aquosas com concentrações de até 300 ppm. No entanto, não foi possível distinguir o desempenho entre os dois, devido à baixa solubilidade do contaminante em água, que impediu que soluções aquosas mais concentradas fossem obtidas.

O alto desempenho apresentado pelo CAP, mostra que o tratamento oxidante, possivelmente, levou à incorporação de mais grupos superficiais oxigenados, que são regenerados com a adição de peróxido de hidrogênio livre. Portanto, a redução significativa da área superficial específica de CAP em relação a CA pôde ser recompensada pelo aumento e regeneração dos sítios ativos do material, que ocorre com menor frequência em CA, devido à menor quantidade de grupos funcionais oxigenados (24, 25).



#### Conclusões

Neste estudo, foi possível sintetizar um carvão ativado a partir de resíduos de PET e modificá-lo quimicamente com peróxido de hidrogênio. A caracterização revelou a natureza amorfa dos materiais com estruturas porosas bem desenvolvidas e elevadas áreas superficiais específicas, sendo possível diferenciá-los pelos teores de oxigênio e pela aromaticidade.

Os testes catalíticos demonstraram que ambos os materiais foram eficazes para a remoção de contaminantes emergentes em água, especialmente quando combinados com peróxido de hidrogênio. Além disso, os desempenhos distintos frente a diferentes poluentes sugerem que é possível obter materiais versáteis a partir da modificação do carvão ativado, cuja performance pode ser ajustada conforme o tipo de aplicação. Estudos futuros devem explorar a estabilidade e reprodutibilidade do material em ciclos de reuso, bem como o escalonamento de sua aplicação em tratamento de água.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro à pesquisa. Este trabalho foi desenvolvido com o suporte do Núcleo de Extensão e Prestação e Serviços (NEPS) e do Centro de Microscopia da UFMG.

# Referências

- 1. CREDIT SUISSE GROUP AG. Plastic pollution: Pathways to net zero. *Credite Suisse Research Institute*, **2023.**
- 2. G. W. Coates; Y. D. Y. L. Getzler. *Nature Reviews Materials*, **2020**, *5*, 501-516.
- 3. S. Sharifian; N. Asasian-Kolur. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2022**, *163*, 105496.
- 4. ABIPET. Abipet Associação Brasileira da Indústria do PET, **2024**. Disponível em: <a href="https://abipet.org.br/">https://abipet.org.br/</a>>. Acesso em: 23 nov. 2024.
- 5. K. Dutt.; R. K. Soni. *Polymer Science*, **2013**, *55*, 430-452.
- C. S. Castro; L. N. Viau; J. T. Andrade; T. A. P. Mendonça; M. Gonçalves. New Journal of Chemistry, 2018, 42, 14612-14619.
- 7. Y. Zhang; Q. Ma; Z. Chen; Y. Shi; S. Chen; Y. Zhang. *Environmental Science and Pollution Research*, **2023**, *30*, 113790-113803.
- 8. V. G. Serrano; M. A. Pereira.; M. A. Franco; C. F. González. *Environmental Science and Pollution Research*, **2021**, *28*, 24342-24354.
- 9. B. Liu; S. G. Zhang; C. C. Chang. *Water Environment Research*, **2020**, *92*, 1603-1617.



- D. D. Snow; D. A. Cassada; S. Biswas; A. Malakar; M. D'Alessio; L. J. Carter; R. D. Johnson; J. B. Sallach. Water Environment Research, 2019, 91, 1103-1113.
- 11. V. Diniz; S. Rath. *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, *459*, 132197.
- 12. G. Jaria; M. A. O. Lourenço; C. P. Silva; P. Ferreira; M. Otero; V. Calisto; V. I. Esteves. *Journal of Molecular Liquids*, **2020**, *299*, 112098.
- 13. A. J. Ebele; M. A. E. Abdallah; A. Harrad. *Emerging Contaminants*, **2017**, *3*, 1-16.
- 14. H. Wang; H. Xi; L. Xu; M. Jin; W. Zhao; H. Liu. *Science of the Total Environment*, **2021**, 788, 147819.
- 15. European Parliament. Directive 2013/39/Eu of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, **2013**, Vol. 226, 1 17.
- E. I. El-Shafey; S. M. Al-Mashaikhi; S. Al-Busafi; F. O. Suliman. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 286, 126154.
- 17. P. Azhagapillai; A. A. Shoaibi; S. Chandrasekar. *Carbon Letters*, **2021**, *31*, 419-426.
- L. Sellaoui; A. Gómez-Avilés; F. Dhaouadi; J. Bedia;
  A. Bonilla-Petriciolet; S. Rtimi; C. Belver. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452, 139399.
- 19. Agência Nacional de Vigilância Sanitária ANVISA. *Farmacopeia Brasileira*, **2010**, 5 ed., Vol. 1, 1-153.
- 20. M. Parto; J. Aazami; Z. Shamsi. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2022**, *19*, 3337-3344.
- 21. K. P. Rai; H. B. Rai; S. Dahal; S. Chaudhary; S. Shrestha. *J. Food Sci. Technol. Nepal*, **2016**, *9*, 66-73.
- 22. R. Berenguer; E. Morallón. *Frontiers in Materials*, **2019**, *6*, 1-12.
- 23. G. Chattopadhyaya; D. G. Macdonald; N. N. Bakhshi; J. S. S. Mohammadzadeh; A. K. Dalai. *Fuel Processing Technology*, **2006**, *87*, 997-1006.
- C. C. Oliveira; L. G. Gutierrez; C. A. Ferretti; J. G. Eid;
  E. G. Mota; P. L. Gastelois; P. P. Souza; J. B. Oliveira;
  L. C. A. Oliveira. New Journal of Chemistry, 2024, 48, 15414-15427.
- 25. S. Zhang; G. Zhao; S. Gao; Z. Xi. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 289, 22-27.