

Desbloqueando o Potencial Catalítico: o Efeito da Sulfonação sobre as propriedades catalíticas dos catalisadores de nióbio.

Carolina Smaniotto Fronza^{*1}, Luis Henrique Hirt Tito¹, Heveline Enzweiler², Nina Paula Gonçalves Salau¹

¹Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química, Santa Maria, RS – Brasil.

²Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, Chapecó, SC-Brasil.

*carolsmaniotto@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – A catálise é essencial para otimizar processos industriais, com catalisadores de nióbio destacando-se como uma alternativa promissora, sobretudo para a comunidade científica brasileira. Esses sólidos apresentam propriedades favoráveis, como acidez, volume de poros e área específica adequada. No entanto, a sulfonação surge como um tratamento eficaz, simples e acessível para melhorar o potencial catalítico. Nesta pesquisa, catalisadores de nióbio foram sulfonados em diferentes condições: concentração de ácido (2M e concentrado) e tempo (2 horas e 4 horas), sendo posteriormente caracterizados para avaliar os efeitos do tratamento. Os resultados indicaram que a sulfonação não alterou a estrutura cristalina dos catalisadores, que permaneceram amorfos. Análises de FTIR confirmaram a introdução de grupos sulfônicos nos materiais tratados com ácido concentrado. O impacto mais significativo, porém, foi na densidade ácida: um aumento expressivo de 10 vezes foi observado, passando de 0,0900 mmol/H⁺ para o Nb₂O₅ puro para 0,8735 mmol/H⁺ quando tratado com H₂SO₄ concentrado por 4 horas. Assim, a sulfonação se mostra uma estratégia eficaz capaz de potencializar as propriedades dos catalisadores.

Palavras-chave: Catalisadores de nióbio, Propriedades Catalíticas, Sulfonação.

ABSTRACT - Catalysis is essential for optimizing industrial processes, with niobium-based catalysts standing out as a promising alternative, especially for the Brazilian scientific community. These solids exhibit favorable properties, such as acidity, pore volume, and a suitable specific surface area. However, sulfonation has emerged as an effective, simple, and accessible treatment to enhance catalytic potential. In this study, niobium catalysts underwent sulfonation under different conditions: acid concentration (2M and concentrated) and time (2 hours and 4 hours), followed by characterization to assess the effects of the treatment. The results indicated that sulfonation did not alter the crystalline structure of the catalysts, which remained amorphous. FTIR analyses confirmed the introduction of sulfonic groups in the materials treated with concentrated acid. The most significant impact, however, was observed in the acid density: a remarkable tenfold increase, from 0.0900 mmol/H⁺ for pure Nb₂O₅ to 0.8735 mmol/H⁺ when treated with concentrated H₂SO₄ for 4 hours. Thus, sulfonation proves to be an efficient strategy for enhancing the properties of these catalysts for acidic reactions.

Keywords: Niobium Catalysts, Catalytic Properties, Sulfonation.

Introdução

A aplicação de catalisadores em processos reacionais favorece a progressão da reação sob condições energeticamente mais eficientes, uma vez que reduz a energia de ativação necessária para que ocorra. Essa redução contribui significativamente para o incremento da taxa de reação, resultando em tempos reacionais mais curtos. Além disso, o uso de catalisadores aprimora a seletividade do sistema, direcionando a formação preferencial de determinados produtos, o que é fundamental para a otimização de processos químicos e industriais. (1).

Os catalisadores heterogêneos representam uma classe de materiais catalíticos que oferecem vantagens significativas em comparação aos catalisadores homogêneos. Entre seus principais benefícios, destaca-se a facilidade de recuperação ao término das reações, permitindo sua reutilização em sucessivas etapas reacionais. Essa característica confere

vantagens tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, uma vez que minimiza os custos associados aos processos de separação e purificação, os quais podem ser realizados por métodos simples, como filtração ou centrifugação. Além disso, os catalisadores heterogêneos tendem a apresentar maior estabilidade química e menores riscos de contaminação ambiental, tornando-se uma alternativa mais segura e eficiente em diversos processos industriais e tecnológicos. (2).

Entre os catalisadores heterogêneos, o óxido de nióbio (Nb₂O₅) se destaca como uma alternativa promissora, despertando grande interesse, principalmente da comunidade científica brasileira. O Brasil ocupa uma posição de liderança na produção e disponibilidade desse mineral, sendo o maior detentor de reservas e o principal fornecedor mundial. Essa abundância torna o Nb₂O₅ um material estratégico para pesquisas e aplicações catalíticas,

impulsionando avanços tecnológicos e industriais no país (3).

O óxido de nióbio destaca-se como catalisador devido à presença de sítios ácidos em sua estrutura, além de demonstrar tolerância à presença de água (4). Quando submetido a tratamentos térmicos em temperaturas inferiores a 350 °C, o óxido de nióbio apresenta estrutura amorfa, na sua forma hidratada como ácido nióbico $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5). Além disso, em condições de tratamento térmico mais brandas, quando ainda na sua forma hidratada e amorfa, o sólido apresenta características catalíticas vantajosas, como maior área específica, além de uma quantidade total superior de sítios ácidos, incluindo sítios ácidos mais fortes, em relação as demais fases dos catalisadores de nióbio, ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$). Essas características o tornam atrativo para uma ampla gama de reações químicas de caráter ácido (6).

A modificação da acidez do ácido nióbico representa uma estratégia vantajosa para a otimização de suas propriedades catalíticas. Nesse contexto, a sulfonação desponta como um método alternativo altamente eficiente, caracterizando-se pela simplicidade operacional e viabilidade econômica, ao possibilitar a incorporação de sítios ácidos de elevada força aos catalisadores (7). O procedimento de sulfonação é usualmente conduzido por meio do tratamento com ácido sulfúrico, visando a introdução de grupos sulfônicos na superfície dos catalisadores. No entanto, as condições operacionais, tais como temperatura e tempo de tratamento, exercem influência determinante sobre as características finais do material sulfonado. Dessa forma, torna-se imprescindível a avaliação não apenas do processo de sulfonação em si, mas também dos parâmetros específicos empregados durante o tratamento (8).

Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar o tratamento de sulfonação em catalisadores à base de ácido nióbico e avaliar suas propriedades catalíticas. O estudo busca analisar os efeitos dos diferentes tratamentos de sulfonação sobre as características catalíticas dos sólidos, estabelecendo uma comparação com o catalisador puro, sem qualquer modificação. Dessa forma, pretende-se compreender como a sulfonação pode influenciar a atividade catalítica desses materiais, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias de aprimoramento e potencialização de suas aplicações em processos químicos.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

Foram preparados quatro catalisadores distintos à base de nióbio utilizando diferentes condições de tratamento, com o objetivo de avaliar os efeitos dos métodos de preparo nas propriedades catalíticas dos sólidos. O material precursor empregado, ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM)

e utilizado como base para o preparo e obtenção dos catalisadores investigados.

O ácido nióbico puro, utilizado como material precursor, foi submetido exclusivamente a um tratamento térmico. Esse processo envolveu a secagem do óxido de nióbio a uma temperatura de 150 °C, considerando que estudos prévios indicaram que, sob essa condição, o sólido apresenta melhores propriedades catalíticas. Tal abordagem visa explorar ao máximo as características catalíticas do material para aplicações reacionais e industriais (9).

As demais amostras de catalisadores à base de nióbio foram submetidas ao processo de sulfonação. Nesse procedimento, para cada 1 grama de catalisador a ser tratado, foram adicionados 10 mL de solução de ácido sulfúrico 2M ou ácido sulfúrico concentrado. Os componentes foram homogeneizados em um balão de fundo redondo. Posteriormente, a mistura foi aquecida sob diferentes temperaturas de tratamento, com agitação magnética, por variados períodos de sulfonação. A Tabela 1 apresenta os catalisadores preparados e as respectivas condições de tratamento aplicadas durante o processo de sulfonação.

Tabela 1. Catalisadores preparados e suas respectivas condições de tratamento.

	Temperatura de sulfonação (°C)	Concentração de H_2SO_4	Tempo (h)
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-S2M}$	100	2 molares	2
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SC2H}$	100	Concentrado	2
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SC4H}$	100	Concentrado	4

Após a conclusão do processo de sulfonação, os catalisadores foram submetidos à filtração e lavados exaustivamente com água destilada até atingirem neutralidade, apresentando pH entre 6,5 e 7, conforme descrito por Celdeira et al. (2014) e Estevez et al. (2020) (10,11). Por fim, os sólidos foram secos em estufa a 120 °C durante aproximadamente 12 horas, assegurando a remoção completa de qualquer umidade residual.

Caracterização dos catalisadores

Para investigar as propriedades catalíticas dos catalisadores sintetizados, foram realizadas análises empregando diversos métodos de caracterização. Esses métodos permitiram avaliar detalhadamente os efeitos das condições de preparo e tratamento sobre os sólidos, fornecendo informações fundamentais sobre sua estrutura, composição química e desempenho catalítico.

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar os tipos de estrutura cristalina presentes nos sólidos. Utilizou-se um difratômetro Rigaku Miniflex 300, e os parâmetros empregados incluíram uma faixa de varredura de 5° a 100°, com incremento de 0,03° por passo e um tempo de exposição de 0,5 segundos por ponto, garantindo precisão na identificação das fases cristalinas dos materiais analisados.

Também foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nas amostras de catalisadores e comprovar a incorporação dos grupos sulfônicos. A análise foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21, nas faixas de 400 cm⁻¹ a 4500cm⁻¹. Para preparação das amostras, os catalisadores foram dispersos em pastilhas de KBr, garantindo uma distribuição uniforme e homogênea em forma de camada fina.

Os sítios ácidos presentes nos catalisadores foram identificados por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando adsorção líquida de piridina como molécula sonda. Essa abordagem permitiu diferenciar os sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS), com base nas interações específicas da piridina com a superfície catalítica. Para a análise, 0,2 gramas da amostra de catalisador foram transferidos para um tubo de Eppendorf e impregnados com 0,5 mL de piridina. Após um período de 24 horas, as amostras foram submetidas à secagem em estufa e posteriormente analisadas por FTIR, seguindo a metodologia previamente descrita (12).

A determinação da densidade ácida dos catalisadores foi realizada por meio da técnica de titulação ácido-base, conforme a metodologia descrita por Bozkurt et al. (2020) (13). Para a análise, foram pesados 0,055 gramas de catalisador, os quais foram dispersos em 10 mL de solução de NaCl 2M. A mistura resultante foi submetida a um banho ultrassônico por um período de 1 hora, com o objetivo de acelerar o processo de troca iônica. Após esse intervalo, as fases sólida e líquida foram separadas por filtração. Posteriormente, a fase líquida foi titulada utilizando solução de NaOH 0,01 M, empregando fenolftaleína como indicador de viragem. O cálculo da densidade ácida dos catalisadores foi realizado de acordo com a Equação 1.

$$A = \frac{M_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{m_{catalyst}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde A é a densidade ácida do catalisador (mmol H⁺/g_{cat}); M_{NaOH} refere-se à molaridade da solução de NaOH (mmol/mL); V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto na titulação (mL); e $m_{catalyst}$ é a massa da amostra de catalisador adicionada (g).

Por fim, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para caracterizar a morfologia superficial dos catalisadores. As amostras foram previamente preparadas por dispersão em fita de carbono e submetidas à metalização com uma fina camada de ouro, com o objetivo de melhorar sua condutividade elétrica durante as análises realizadas no sistema MEV. A captura das imagens foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360.

Resultados e Discussão

A fim de avaliar a cristalinidade dos catalisadores realizou-se análise de DRX, conforme os resultados apresentados na Figura 1.

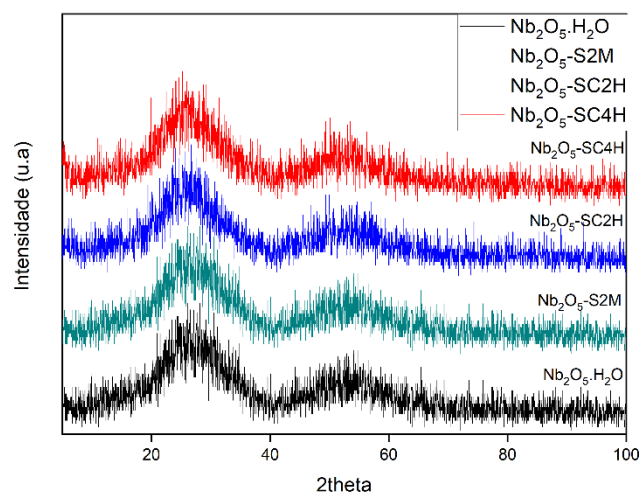


Figura 1. Difratoograma dos catalisadores de nióbio.

Observam-se que todos os difratogramas apresentaram o mesmo comportamento, com dois halos de baixa intensidade e base larga em 26 ° e 53°, indicando que os catalisadores de nióbio – puro, sulfonado com solução de H₂SO₄ 2M e sulfonados com ácido concentrado – possuem estrutura amorfa, sem indícios de cristalinidade, independentemente do tratamento aplicado. Os ângulos em que os halos são identificados são característicos da presença de nióbio nas amostras (14,15). O tratamento de sulfonação, portanto, não possui efeito sobre a estrutura cristalina dos sólidos, pois os difratogramas mantiveram o mesmo comportamento que para o catalisador puro.

Os espectros registrados para os catalisadores de **Nb₂O₅.H₂O** puro e para os catalisadores de Nb₂O₅ tratados encontram-se ilustrados na Figura 2.

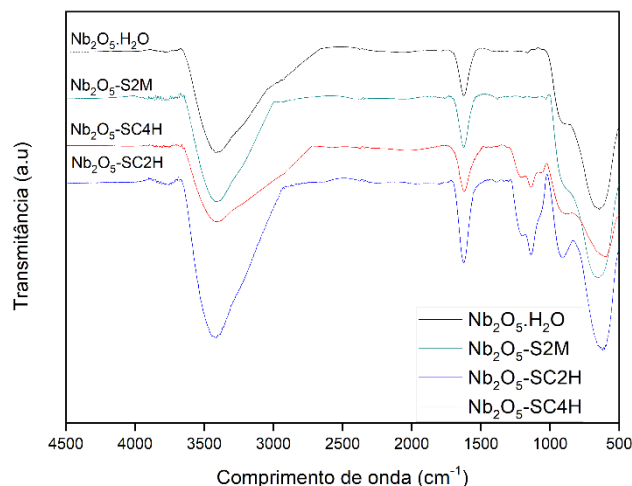


Figura 2. Espectro de FTIR para os catalisadores de nióbio.

Em todos os catalisadores, foram detectadas bandas em torno de 3430 cm^{-1} , atribuídas ao grupo funcional -OH , resultante da adsorção de moléculas de água na superfície dos sólidos, provocando vibrações de estiramento. Além disso, a banda em 1630 cm^{-1} também está associada à presença de água, no entanto, neste caso as moléculas interagindo por meio de vibrações angulares em um comprimento de onda menor (16).

Duas bandas comuns a todas as amostras analisadas indicam a presença dos grupos funcionais característicos do $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$. A banda localizada em 878 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento simétrico das ligações Nb=O e a banda em 633 cm^{-1} está associada às ligações Nb-O , correspondendo às vibrações de estiramento simétrico dos octaedros de nióbio (17).

A principal diferença está diretamente relacionada às condições de sulfonação empregadas. Os espectros de FTIR revelam que a sulfonação com solução de H_2SO_4 2M não resultou na incorporação de grupos sulfônicos à superfície do material, sendo, portanto, ineficaz. Essa interpretação é corroborada pela comparação entre os espectros de FTIR do $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ puro e do Nb_2O_5 sulfonado com H_2SO_4 2M, na qual não se observa o aparecimento de novas bandas atribuíveis à presença de grupos sulfonados. A grande similaridade entre os espectros, indica que possivelmente a solução de H_2SO_4 2M apresenta baixa disponibilidade dos grupos funcionais desejados, impedindo sua incorporação efetiva na superfície do catalisador.

Por outro lado, o tratamento de sulfonação com ácido concentrado resultou no aparecimento de duas novas bandas em 1134 cm^{-1} e 1079 cm^{-1} nos catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SC2H}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SC4H}$. Essas bandas correspondem às vibrações de estiramento das ligações O=S=O , indicando a presença dos grupos $\text{-SO}_3\text{H}$ nos catalisadores de nióbio. Os resultados obtidos reforçam, de maneira conclusiva, a eficácia da incorporação dos grupos sulfônicos quando realizada por

meio de ácido concentrado, enquanto a aplicação de solução de H_2SO_4 2M compromete o desempenho do processo de sulfonação (18).

A caracterização dos sítios ácidos foi realizada por meio da adsorção líquida de piridina, seguida de análise espectroscópica por FTIR. A faixa espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} foi selecionada devido à presença dos modos vibracionais característicos da piridina adsorvida, conforme mostrado na Figura 3.

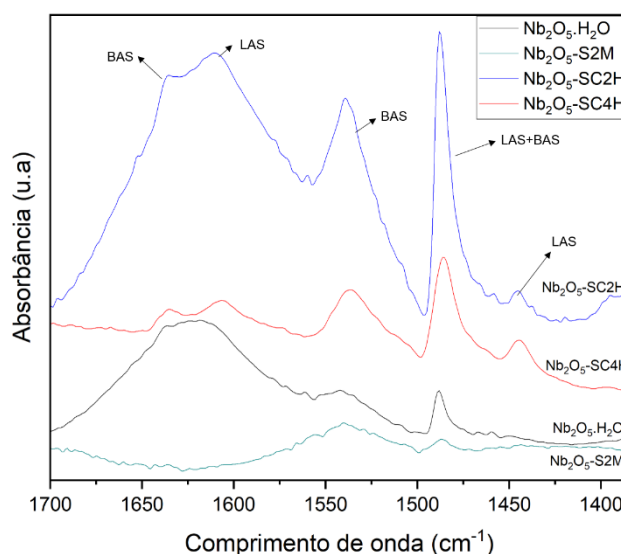


Figura 3. Espectros de FTIR de piridina adsorvida para os catalisadores de nióbio.

Os quatro catalisadores exibiram espectros distintos. O $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ apresentou um pico em 1490 cm^{-1} , atribuído às interações da piridina com os LAS e BAS, além de um pico mais largo em 1620 cm^{-1} , associado à presença de sítios de Lewis interagindo com a piridina, bem como um pequeno pico em 1540 cm^{-1} , relacionado aos BAS. O $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-S2M}$ manteve um comportamento semelhante ao do ácido nióbico puro, com dois picos de baixa intensidade, em 1490 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} , indicando que a sulfonação não promoveu o aparecimento de novos sítios ácidos no sólido, mantendo somente aqueles previamente existentes (19, 20).

Assim como no material não modificado, os catalisadores sulfonados preservaram o pico em $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ atribuído à interação da piridina com os LAS, além do pico em $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$, correspondente às interações da piridina com os LAS e BAS (19, 20). A principal alteração em relação ao $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ puro é o aparecimento de três novos picos em $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1637\text{ cm}^{-1}$. O pico em $\sim 1637\text{ cm}^{-1}$ é característico da piridina protonada em interação com os BAS (21). O sinal em $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações dos íons do anel piridínico ligadas aos BAS (20). Por fim, o pico em $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$ evidencia a interação entre os sítios de Lewis e a piridina adsorvida (21).

A determinação da densidade ácida dos catalisadores foi realizada por meio de titulação ácido-base, conforme os dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Densidade ácida para os catalisadores de nióbio.

	Densidade ácida (mmol H ⁺ /g _{cat})
Nb ₂ O ₅ .H ₂ O	0,0900
Nb ₂ O ₅ -S2M	0,0917
Nb ₂ O ₅ -SC2H	0,2855
Nb ₂ O ₅ -SC4H	0,8736

Os resultados da análise de densidade ácida indicam um aumento significativo quando o tratamento de sulfonação com o H₂SO₄ concentrado é aplicado aos catalisadores. Quando a sulfonação foi realizada com solução de H₂SO₄ 2M, a densidade ácida do catalisador resultante permanece praticamente inalterada em relação ao material puro, passando de 0,0900 para 0,0917 mmol H⁺/g_{cat}. Isso indica que não houve promoção da acidez nesse catalisador, o que corrobora os resultados do FTIR com piridina, que não registrou mudanças significativas no espectro entre os dois catalisadores, assim como o FTIR convencional, que indicou a ausência de grupos sulfônicos na amostra.

No entanto, de maneira oposta, a sulfonação com H₂SO₄ concentrado promoveu um incremento superior a três vezes na densidade ácida do Nb₂O₅-SC2H, enquanto para o catalisador Nb₂O₅-SC4H esse aumento foi aproximadamente dez vezes maior, passando de 0,0900 mmol H⁺/g_{cat} para 0,8736 mmol H⁺/g_{cat} após quatro horas de sulfonação. Esses resultados são coerentes com os dados obtidos por espectroscopia FTIR de piridina, que indicaram o surgimento de novos sítios em comparação ao Nb₂O₅.H₂O puro. Adicionalmente, observa-se uma correlação direta entre a densidade ácida e o tempo de sulfonação, indicando que períodos mais extensos de tratamento resultam em uma incorporação mais expressiva de grupos sulfônicos, e consequentemente, em maior acidez do sólido.

O aumento da acidez dos catalisadores decorre, principalmente, da incorporação de grupos sulfônicos na superfície dos materiais. Esses grupos contribuem para a elevação da acidez ao disponibilizarem íons H⁺, promovendo a formação de novos BAS, diretamente relacionados à alta acidez dos catalisadores. Os íons H⁺ desempenham um papel fundamental na ativação de diversas reações químicas, e o acréscimo significativo da acidez pode impactar positivamente processos catalíticos que dependem da presença de sítios ácidos para sua eficiência.

Ainda, a análise de MEV foi realizada para avaliar a morfologia e topografia superficial dos catalisadores antes e após a sulfonação, com os resultados apresentados na Figura 4. Foram avaliados apenas os catalisadores submetidos à sulfonação com H₂SO₄ concentrado. As imagens obtidas indicam que todos os catalisadores possuem partículas sem definição geométrica, com formas irregulares e ampla variação de tamanho. No entanto, ao comparar os três catalisadores, observa-se que os materiais sulfonados apresentam diferenças na superfície das partículas em relação ao ácido nióbico puro. Os catalisadores Nb₂O₅-SC2H e Nb₂O₅-SC4H exibiram superfícies mais lisas e sem a presença de partículas menores aglomeradas, além de um aumento no tamanho das partículas após o tratamento de sulfonação, com arestas mais bem definidas. Esse efeito pode ser atribuído à interação do H₂SO₄ com a superfície do catalisador, promovendo a remoção de partículas mais finas — possivelmente lixiviadas durante os processos de lavagem e filtração — e resultando em uma morfologia mais distinta e bem definida.

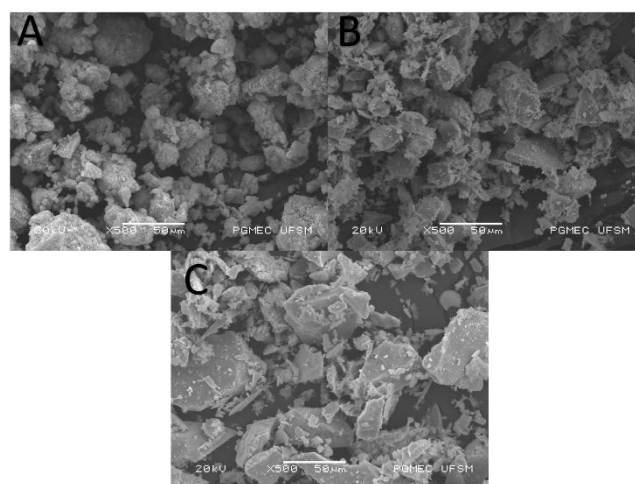


Figura 4. MEV para os catalisadores de Nb₂O₅.H₂O (A), Nb₂O₅-SC2H (B) e Nb₂O₅-SC4H (C).

Conclusões

A sulfonação surge como uma estratégia complementar para aprimorar as propriedades catalíticas dos catalisadores, utilizando o ácido sulfúrico como agente sulfonante. Assim, nesta pesquisa foram analisados os efeitos do tratamento de sulfonação, bem como as condições específicas desse processo, sobre as características catalíticas dos materiais. As alterações nas propriedades catalíticas foram observadas exclusivamente nos catalisadores submetidos à sulfonação com ácido sulfúrico concentrado, indicando que a utilização de uma solução de H₂SO₄ a 2M não promove a incorporação efetiva dos grupos sulfônicos na matriz catalítica. Em contraste, o tratamento com ácido concentrado demonstrou

eficácia na inserção desses grupos funcionais, resultando em um aumento expressivo na densidade ácida dos catalisadores, além da introdução de **novos sítios ácidos provenientes dos grupos sulfônicos**. Dessa forma, a sulfonação evidenciava-se como uma abordagem promissora para a intensificação das propriedades ácidas dos sólidos catalíticos.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa ao segundo autor. Os autores também agradecem ao Laboratório de Prototipagem Rápida, Manufatura Aditiva, Inovação e Serviços - UFSM, pelas análises de MEV. Por fim, também agradecem a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela doação do óxido de nióbio e o fosfato de nióbio utilizado nesta pesquisa.

Referências

1. R. Zheng; Z. Liu; Y. Wang; Z. Xie. *Chinese J. Catal.*, **2020**, 41, p. 1032-1038.
2. U. I. Nda-Umar; I. B. Ramli; E. N. Muhamad; N. Azri; U. F. Amadi; Y. H. Taufiq-Yap. *Appl. Sci.*; **2020**, 10, 7155.
3. J. B. D. Moreira; P. H. C. Souza; I. C. S. Silva; R. C. S. Araújo; C. N. C. Corgozinho; D. B. Rezende. *J. Engin. Exact Sci.* **2022**, 8.
4. M. M. C. Fraga; B. L. O. Campos; H. Hendrawidjaja; C. C. Schmitt; K. Raffelt; N. Dahmen. *Energies*, **2022**, 15, 4762.
5. H. Schäfer; R. Gruehn; F. Schulte. *Angewandte Chemie*, **1966**, 5, p. 40-52.
6. S. Kang; R. Miao; J. Guo; J. Fu. *Catal. Today*, **2021**, 374, p. 61-76.
7. Y. W. Low; K. F. Yee. *Biomass Bioenerg.* **2021**, 154, 106245.
8. Z. Zailan; M. Tahir; M. Jusoh; Z. Y. Zakaria. *Renew. Energy*; **2021**, 175, p. 430-452.
9. A. C. M. Trindade; H. Enzweiler; N. P. G. Salau. *Chem. Eng. Commun.*, **2023**, 210, p. 89-105.
10. P. A. Celdeira; M. Gonçalves; F. C. A. Figueiredo; S. M. Dal Bosco; D. Mandelli; W. A. Carvalho. *Appl. Catal. A – Gen.*, **2014**, 478, p. 98-106.
11. R. Estevez; L. Aguado-Deblas; V. Montes; A. Caballero; F. M. Bautista. *Mol. Catal.*, **2020**, 488, 110921.
12. A. C. M. Trindade; H. Enzweiler; N. P. G. Salau. *Chem. Eng. Technol.*, **2022**, 45, p. 2170-2177.
13. O. D. Bozkurt; N. Baglar; S. Çelebi; A. Uzun. *Catal. Today*, **2020**, 357, p. 483-494.
14. N. R. M. Sturt; S. S. Vieira; F. C. C. Moura. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, 7, 102866.
15. S. B. T. Tran; H. Choi; S. Oh; J. Y. Park. *Catal. Lett.*, **2019**, 149, p. 2823 – 2835.
16. X. Jin; C. Liu; J. Xu; Q. Wang; D. Chen. *RSC Adv.* **2014**, 67, p. 35546-35553.
17. L. R. V. Conceição; L. M. Carneiro; J. D. Rivaldi; H. F. Castro. *Ind. Crop. Prod.*, **2016**, 89, p. 416-424.
18. Y. Guo; Y. Zhang; W. Jian; Y. Yang; Y. Zhang; H. Tan; D. Jiang. *High Perform. Polym.*, 2020, 32, p. 849-856.
19. N. S. GOULD; B. XU. *J. Catal.*, 2018, 358, p. 80–88.
20. P. Du; P. Zheng; S. Song; X. Wang; M. Zhang; K. Chi; C. Xu; A. Duan; Z. Zhao. *RSC Adv.*, **2016**, 6, p. 1018-1026.
21. M. Ravi; V. L. Sushkevich; J. A. Bokhoven. *Chem. Sci.*, **2021**, 12, p. 4094 – 4103.