

Conversão direta de glicerol a álcool alílico sobre Fe₂O₃/Nb₂O₅-SiO₂

Antônio Marcelo Silva Lopes¹, Marcos Antônio do Nascimento Júnior¹, Sibele B. C. Pergher¹, Tiago Pinheiro Braga^{1*}

¹ Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brazil. *E-mail: tiago.braga@ufrn.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Este trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores à base de hematita dispersa em matriz niobia-sílica para produção direta de álcool alílico pela conversão de glicerol em fase gás. Foram impregnados 12, 15 e 20% de hematita - Fe₂O₃ (12Fe, 15Fe e 20Fe) sobre suporte com 15% de nióbia em sílica amorfa (15Nb). O catalisador 12Fe apresentou maior conversão de glicerol (92%) comparado à matriz 15Nb sem Fe (77%) e alta seletividade a álcool alílico, atingindo 26% em 600 min. Sua estabilidade superior é atribuída à menor acidez total e atenuação dos sítios ácidos de Brønsted, que reduziram a formação de coque, além de boas propriedades texturais ($S_{\text{BET}} = 243 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $V_{\text{TP}} = 0,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). A seletividade à acroleína caiu de 84% (15Nb) para 37% (12Fe), sugerindo que a presença do óxido de ferro conduz à formação preferencial de álcool alílico a partir de um mecanismo de transferência de hidrogênio. Assim, a amostra 12Fe se destaca como catalisador promissor, com elevada seletividade a álcool alílico, conversão de glicerol e estabilidade à longo prazo.

Palavras-chave: Conversão de glicerol; álcool alílico; niobia; hematita; estabilidade catalítica

ABSTRACT - This study aimed to synthesize hematite-based catalysts dispersed in a niobia-silica matrix for the direct production of allyl alcohol via gas-phase glycerol dehydration. Iron oxide (Fe₂O₃) was impregnated using 12, 15, and 20 wt% of Fe₂O₃ (designated as 12Fe, 15Fe, and 20Fe, respectively) on a support containing 15 wt% niobia dispersed in amorphous silica (15Nb). The 12Fe catalyst exhibited higher glycerol conversion (92%) compared to the 15Nb matrix (77%), along with high selectivity toward allyl alcohol, reaching 26% after 600 min. Its superior stability is attributed to a reduced total acidity and attenuation of Brønsted acid sites, which limited coke formation, in addition to favorable textural properties ($S_{\text{BET}} = 243 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $V_{\text{TP}} = 0.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). The selectivity to acrolein decreased from 84% (15Nb) to 37% (12Fe), suggesting that the presence of iron oxide leads to a preferential formation of allyl alcohol via a hydrogen transfer mechanism. Thus, the 12Fe sample stands out as a promising catalyst, exhibiting high allyl alcohol selectivity, glycerol conversion, and long-term catalytic stability.

Keywords: Glycerol conversion; Allyl alcohol; niobia; Hematite; Catalytic stability

Introdução

A escassez dos recursos fósseis associada ao aumento das emissões de gases poluentes da atmosfera tem encorajado pesquisadores de todo o mundo a desenvolver de fontes de energia alternativas, sustentáveis, eficientes e principalmente provenientes de recursos renováveis (1–3). Nesse contexto, o biodiesel, biocombustível semelhante ao óleo diesel, se destaca por sua baixa emissão de poluentes e substâncias tóxicas, além de sua alta eficiência de combustão, biodegradabilidade e facilidade de manuseio podendo até ser misturado ao diesel convencional (4–6).

Entretanto, o principal gargalo para a viabilização da cadeia produtiva do biodiesel é a produção de glicerol como coproduto, que representa cerca de 10% de sua produção total (7,8). Esse glicerol é considerado um resíduo, essencialmente pela alta oferta e mercado saturado, além de exigir procedimentos de purificação caros e preocupações ambientais e de saúde (9,10).

Para valorizar a cadeia produtiva do biodiesel, a conversão catalítica de glicerol em produtos valiosos é crucial, destacando-se o álcool alílico. Este produto possui alto valor agregado devido sua utilização em diversas indústrias, tais como farmacêutica, alimentícia e cosmética,

além de ser empregado para a obtenção de polímeros, ésteres e éteres (11,12). Apesar do seu alto valor, a conversão direta de álcool alílico ainda é pouco explorada, especialmente porque seu mecanismo parece depender do tipo de catalisador utilizado e ainda está em debate (13).

Recentemente, nosso grupo de pesquisa demonstrou que a nióbia dispersa em sílica amorfa é um catalisador eficiente para a produção de acroleína e com propriedades texturais e ácidas capazes de garantir sua resistência à desativação em longos períodos (14). Neste trabalho, foi explorado ainda mais este catalisador a partir da incorporação de hematita como sítio redox, visando a produção de álcool alílico a partir da conversão de glicerol, bem como contribuir para a elucidação mais detalhada de seu mecanismo.

Experimental

Um catalisador contendo 15% em massa de nióbia dispersa em sílica amorfa (SiO₂) foi sintetizado conforme procedimento descrito em nosso trabalho anterior (14), a partir do Método de Pechini. Resumidamente, os precursores de nióbia (oxalato de nióbio e amônio, ANO) e sílica (tetraetil ortossilicato, TEOS) foram misturados juntamente com ácido cítrico (AC), seguidos da adição de

etilenoglicol (EG) para polimerização, pré-tratamento térmico e calcinação a 500 °C durante 120 min sob atmosfera de ar, para obtenção do óxido nomeado como 15NbSi500 (15Nb).

Após a obtenção do sólido 15NbSi500, hematita (Fe_2O_3) foi incorporada por meio do método de impregnação incipiente, nas proporções de 12%, 15% e 20% em massa. Para isso, etanol absoluto foi adicionado em quantidade suficiente para dissolver o sal nitrato de ferro (III) nonahidratado $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 404 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\}$. A solução precursora foi gotejada lentamente sobre o sólido 15NbSi500 até que o material ficasse homogeneamente úmido. Em seguida, a amostra foi colocada em estufa para secagem a 60 °C por 60 minutos e o procedimento foi repetido até que toda a solução precursora tivesse sido adicionada. Finalmente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico, seguido de calcinação sob atmosfera de ar. A temperatura do pré-tratamento foi de 250 °C e a temperatura de calcinação foi de 500 °C. Em ambos os processos, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, com duração de 120 min. A Tabela 1 traz informações acerca dos catalisadores preparados.

Tabela 1. Descrição dos sólidos preparados

Amostra	Fe_2O_3 (%) em massa)	15NbSi500 (% em massa)	Temperatura de calcinação (°C)
12Fe	12	88	500
15Fe	15	85	500
20Fe	20	80	500
15Nb*	-	100	500

*Caracterizações completas disponíveis em (14)

Os catalisadores foram aplicados na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol em um microrreator de leito fixo sob pressão atmosférica, utilizando 200 mg de catalisador. Um pré-tratamento a 350°C com vazão de N_2 de 30 mL·min⁻¹ foi realizado para eliminar moléculas adsorvidas na superfície sólida e a temperatura da reação foi ajustada para 250°C, mantendo-se a mesma vazão de N_2 . Em seguida, uma solução aquosa de glicerol refinado (10% m/m) foi vaporizada sobre o leito catalítico a uma vazão de 3,6 mL·h⁻¹ usando uma bomba de seringa. Os produtos gasosos foram coletados usando uma armadilha de gelo e sal a cada 60 min. Os produtos coletados foram analisados usando cromatografia gasosa (GC) Uma solução de butanol (10% v/v) como padrão interno foi adicionada aos produtos coletados com uma concentração de 5% em massa. Posteriormente, uma alíquota de 1 µL da solução foi retirada e injetada no equipamento GC-FID. A conversão de glicerol (C) e a seletividade do produto (S) foram calculadas de acordo com as Equações (1) e (2), onde, n_0 e n_i representam, respectivamente, a quantidade em mols de glicerol na entrada e saída do reator e n_p , a quantidade em mols de produtos obtidos.

$$C(\%) = \frac{n_0 - n_i}{n_0} * 100 \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{n_p}{n_0 - n_i} * 100 \quad (2)$$

Para a determinação qualitativa dos produtos formados, foi realizada cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (GC-MS). Uma alíquota de 1 µL de cada produto foi injetada com o uso de uma microseringa, e a biblioteca de software do NIST (National Institute of Standards and Technology) foi usada para identificação.

Resultados e Discussão

Os sólidos sintetizados foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX). Para determinação das fases cristalinas, foram utilizados o *software* Panalytical HighScore Plus® e a base de dado ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) que contém fichas com extensão CIF (Cristallographic Information File) com informações sobre as fases dos materiais. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos.

Os resultados indicam a presença da fase TT-Nb₂O₅ característica da calcinação da nióbia em 500°C (15), o que indica que a estrutura do material 15Nb foi mantida após a impregnação. Além disso, também há picos característicos da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ indicando que a fase desejada foi impregnada com sucesso nos materiais, entretanto, sua baixa intensidade é um indicativo da alta dispersão da referida fase no suporte de Nb₂O₅-SiO₂.

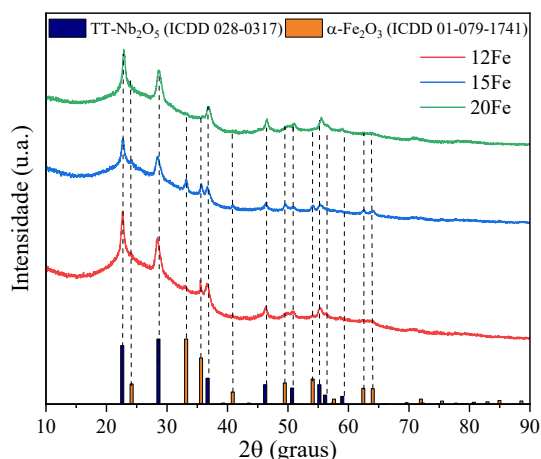


Figura 1. Difractogramas obtidos para os sólidos incorporados com Fe_2O_3

Devido à baixa intensidade da maioria dos picos referentes à fase hematita é preciso que caracterizações adicionais para sejam realizadas para confirmar a presença da fase desejada. Nesse contexto, análises de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foram conduzidas para identificar os teores elementares dos catalisadores. A Tabela 2 aponta os resultados obtidos.

Conforme a Tabela 2, é possível observar a presença de todas as espécies desejadas, incluindo Fe, cujo teor aumenta conforme o aumento na quantidade de hematita impregnada, indicando que a hematita foi impregnada com sucesso.

Tabela 2. Resultados obtidos por ICP-OES

Amostra	Teor elementar (%)		
	Fe	Nb	Si
12Fe	16,70	9,86	73,44
15Fe	21,15	9,61	69,25
20Fe	26,00	10,00	64,00

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de transmissão (MET) foram conduzidas para as amostras 12Fe, 15Fe e 20Fe, conforme apresentado na Figura 2.

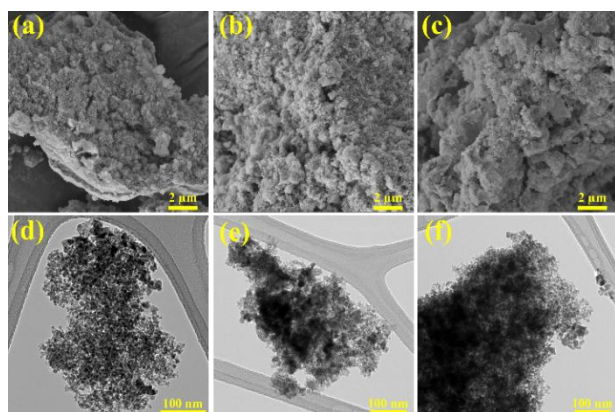


Figura 2. Micrografias de varredura e transmissão obtidas respectivamente para 12Fe (a) e (d); 15Fe (b) e (e); e, 20Fe (c) e (f)

As micrografias de varredura (Fig. 2-a, 2-b e 2-c) acompanhadas de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) confirmam a presença das espécies Nb e Si, além das espécies de Fe em todas as amostras. A morfologia das amostras é característica da preparação do suporte 15Nb, cuja calcinação dos precursores AC e EG leva à formação de mesoporos, deixando a superfície com morfologia do tipo esponja (14). Pode-se concluir, portanto, que a incorporação da fase Fe_2O_3 não alterou as propriedades morfológicas dos materiais. Entretanto, ao se analisar as micrografias de transmissão (Fig. 2-d, 2-e e 2-f) nota-se que a dispersão dos sólidos diminui com o aumento do teor de hematita impregnado (12, 15 e 20% de Fe_2O_3 , respectivamente), o que pode ser atribuído ao efeito de sinterização e consequente formação de partículas aglomeradas.

Para confirmar as propriedades texturais dos materiais, análises de fisissorção de N_2 foram realizadas para as amostras impregnadas com Fe_2O_3 e comparadas aos do material sem a referida fase (15Nb), conforme apresentado na Figura 3. Os perfis obtidos revelam isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H3, conforme classificação da IUPAC

e característica de materiais contendo mesoporos (16). Devido à baixa quantidade de pontos em pressões relativas baixas, assumimos que os sólidos possuem quantidade de microporos desprezíveis, sendo, portanto, o volume de mesoporos correspondente ao volume total dos poros dos materiais.

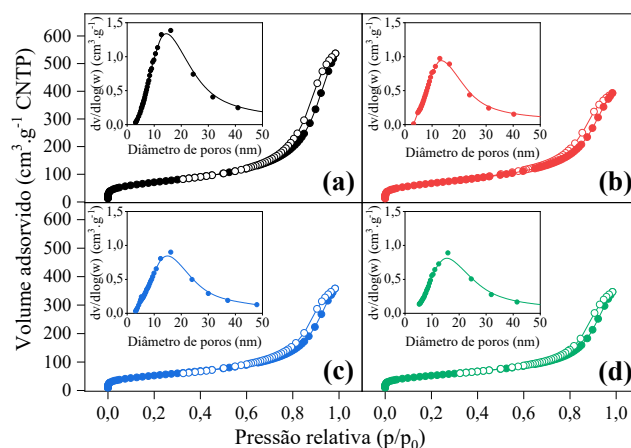


Figura 3. Isotermas de fisissorção de N_2 obtidas a 77K e distribuição de tamanho de poros (*inset*) obtidos para (a) 15Nb; (b) 12Fe; (c) 15Fe; (d) 20Fe

A área de superfície foi calculada através do método Brunauer, Emmet e Teller (BET), a distribuição de tamanho de poros (PSD) foi calculada a partir do Barrett-Joyner-Halenda (BJH) conforme os *insets* da Figura 3 e o volume total dos poros (V_{TP}) foi calculado pela regra de Gurvich a uma pressão relativa de 0,98. Os resultados obtidos para PSD revelam que as amostras impregnadas com hematita possuem tamanhos médios de poros entre 12 e 13 nm, o que não é tão distante do resultado para a amostra 15Nb e, como esperado, estão em sua maioria na região dos mesoporos. É importante destacar que, como a sílica amorfa não possui poros definidos como em materiais com poros ordenados como SBA-15, essa distribuição de poros pode ser associada ao espaço entre as partículas dos catalisadores. Informações adicionais relacionadas às propriedades texturais dos sólidos são apresentadas na Tabela 3.

Quando se trata da área específica (S_{BET}) nota-se uma diminuição que ocorre proporcionalmente ao aumento do teor de espécies de Fe, conforme revelado pela análise ICP. Em contrapartida, a adição de Fe_2O_3 parece não alterar significativamente o volume de poros quando se compara apenas as amostras impregnadas, cujos valores obtidos estão em torno de 0,60 nm, aproximadamente. Essa mesma tendência é observada no diâmetro médio dos poros. De modo geral, pode-se afirmar que a característica mesoporosa do material de partida foi mantida, uma vez que a alteração mais acentuada foi a diminuição dos valores de área específica, especialmente para a amostra com maior teor de Fe_2O_3 (12Fe), com redução de aproximadamente 28,5%.

Tabela 3. Propriedades texturais dos catalisadores

Amostra	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (nm)
15Nb	256	0,83	12,94
12Fe	243	0,61	12,80
15Fe	191	0,60	11,59
20Fe	183	0,54	11,25

S_{BET}: área específica BET; V_{TP}: volume total de poros; D_p: diâmetro médio de poros

Além das propriedades texturais, faz-se necessário o estudo das propriedades ácidas dos catalisadores, visto que, a conversão e seletividade dependem diretamente de sua natureza, força e quantidade. Para isso, foram realizadas análises de FTIR-py com evacuação em 150°C e 350°C para todas as amostras impregnadas com Fe₂O₃, além da amostra 15Nb para fins comparativos. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 4 e a Tabela 4 apresenta a concentração e força ácida dos materiais.

A piridina é uma molécula sonda de caráter básico. Na presença de sítios ácidos de Brønsted (PyH⁺) a piridina é protonada ao íon piridínio, cuja absorção é característica em 1638 e 1540-1545 cm⁻¹. Por outro lado, as bandas em 1610 e 1448 cm⁻¹ são relacionadas às interações em sítios de Lewis (PyL) bastante fortes, enquanto que a banda em 1490 cm⁻¹ é devido às vibrações sobrepostas de Brønsted e Lewis. (17,18).

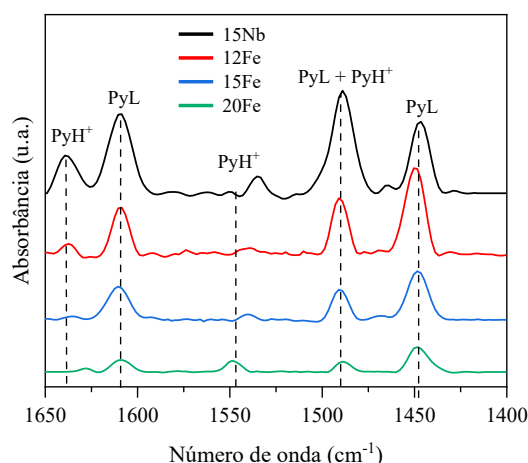


Figura 4. Espectros de FTIR após adsorção de piridina em 150°C

Como publicado anteriormente, para a amostra contendo Nb₂O₅-SiO₂ (15Nb) (14), a presença dos sítios de Brønsted se deve a interação da piridina com grupos Nb-OH, enquanto que a acidez de Lewis conferida pela presença de espécies Nb⁵⁺ coordenativamente insaturados. Percebe-se que após adição da hematita, a intensidade das bandas referentes à PyH⁺ sofre diminuição, que pode estar associada ao recobrimento ou consumo dos sítios de Brønsted pelo Fe₂O₃. Analisando-se a Tabela 4, nota-se uma diminuição da concentração de PyH⁺ para a amostra 12Fe

em relação à 15Nb e posterior aumento com o aumento do teor de hematita. Isso pode ser explicado pela redução da interação entre Fe₂O₃ e as espécies Nb-OH, seja pela redução da área de superfície devido ao efeito de sinterização cujo aumento do tamanho de partículas, associada a um menor volume de poros, impede parcialmente o recobrimento das espécies Nb-OH. Apesar desse aumento, a acidez de todos os materiais contendo Fe₂O₃ diminui com o aumento do conteúdo de ferro, quando comparadas à amostra 15Nb. Finalmente, observa-se uma tendência de redução em relação aos sítios de Lewis. Especificamente para a amostra 12Fe, foi observado um aumento da intensidade da banda em 1448 cm⁻¹ (Fig. 4) em relação ao sólido 15Nb, sugerindo uma maior acidez total de Lewis, entretanto, seus valores são bastantes próximos.

Tabela 4. Concentração e força ácida dos catalisadores

		Amostras			
		15Nb	12Fe	15Fe	20Fe
[PyL] (μmol.g ⁻¹)	25°C	38,4	36,1	27,8	14,8
	250°C	16,8	5,2	11,3	7,2
	350°C	1,7	17,3	1,4	1,3
	Soma	56,9	58,6	40,5	23,3
	Fracos	2,3	1,1	1,9	1,6
[PyH ⁺] (μmol.g ⁻¹)	Médios	-	0,1	0,8	-
	Fortes	5	0,7	0,9	3,8
	Soma	7,3	1,9	3,6	5,4
Acidez total (μmol.g ⁻¹)		64,2	60,5	44,1	28,7

Em todo caso, assim como na amostra 15Nb (14) cujos sítios de Lewis predominam em relação aos de Brønsted, característica dos catalisadores a base de nióbia, as amostras impregnadas com hematita seguem a mesma tendência, com baixíssimas concentrações de PyH⁺, enquanto que as concentrações referentes à PyL foram muito superiores para todas as amostras.

Tendo como base as principais propriedades físico-químicas dos materiais, uma série de testes catalíticos na reação de desidratação do glicerol em fase gás foram realizados com vistas à produção direta de álcool alílico. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos.

Observando-se as conversões de glicerol (Fig. 5-a), nota-se uma tendência para as amostras impregnadas, com conversões em 600 min de 92%, 81% e 67% para as amostras 12Fe, 15Fe e 20Fe, respectivamente. Além de superioridade às demais amostras impregnadas com hematita, a amostra 12Fe também apresentou melhores resultados que o material 15Nb, com conversão em 600 min de 77%, confirmando que a presença do Fe conduz a melhoras nas propriedades catalíticas. Além de melhores resultados de conversão, destaca-se também alta estabilidade do material 12Fe durante os 600 min de reação.

Os principais produtos obtidos para todas as amostras contendo hematita foram acetaldeído, acroleína, acetona,

acetol e álcool alílico, sendo os resultados da amostra 12Fe exibidos na Figura 12-b, já que esta foi a que apresentou melhores resultados de conversão.

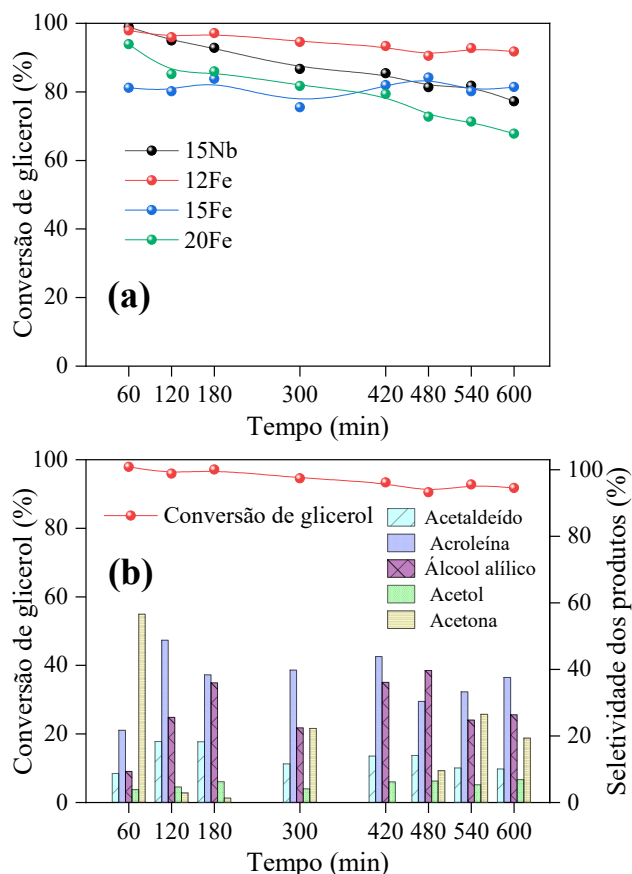


Figura 5. Conversão de glicerol obtida para as amostras 15Nb, 12Fe, 15Fe e 20Fe (a); e produtos obtidos sobre a amostra 12Fe (b)

É bem aceito na literatura que sítios ácidos de Brønsted (BAS) levam à produção de acroleína, enquanto sítios ácidos de Lewis (LAS), levam à produção de acetol. Além desses produtos, um dos intermediários da acroleína, o 3-hidroxiopropanal, pode ser fragmentado produzindo acetaldeído ou formaldeído sobre ambos os sítios. O craqueamento posterior de ambos os produtos principais pode aumentar a formação de acetaldeído, o acetol pode ser hidrogenado à acetona e a acroleína pode ser convertida em álcool alílico através de reações de desidratação e subsequente transferência de hidrogênio, às custas de um doador de hidrogênio (19–21), entretanto seu mecanismo ainda está em discussão.

A seletividade a álcool alílico obtida foi de 26% em 600 min, acompanhada de uma seletividade a acroleína de 37%. Pode-se observar que ao longo do tempo, de maneira geral, a variação de ambas as seletividades ocorre uma em função da outra, o que pode ser um indicativo de que o mecanismo para a formação desses produtos está interligado. Propõe-se, portanto, que a formação do álcool alílico (Figura 6) ocorre

por meio de transferência de hidrogênio, dependente da natureza ácido-base e redox dos catalisadores. Inicialmente, a desidratação da hidroxila central do glicerol acontece em sítios ácidos de Brønsted (BAS), formando o intermediário 1-propeno-1,3-diol, precursor do 3-hidroxiopropanal, que é posteriormente convertido em acroleína. Esse intermediário interage com os sítios redox da hematita, responsáveis pela transferência de hidrogênio, capturado principalmente de moléculas de glicerol. Como parte do intermediário 1-propeno-1,3-diol participa da rota de formação do álcool alílico, a seletividade a acroleína é reduzida drasticamente, o que pode ser evidenciado pela sua diminuição de 84% na amostra 15Nb (14) para apenas 37% na amostra 12Fe após 600 min. Essa redução na taxa de formação de acroleína, pela atenuação do número total de BAS (Tabela 4) após a adição de hematita, além de reduzir a taxa de formação de coque, também possibilita que haja mais tempo para a transferência de hidrogênio e favorecendo a formação de álcool alílico (11,22).

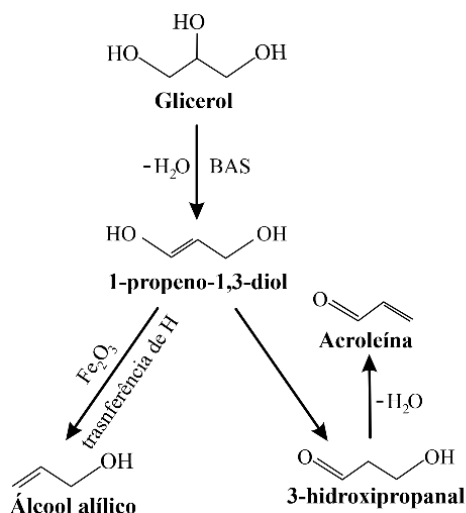


Figura 6. Rota proposta para a obtenção do álcool alílico

Além disso, destaca-se o papel dos BAS na etapa inicial de desidratação. No material 12Fe, essa alta disponibilidade de LAS suscetíveis à conversão em pseudo-BAS através de hidratação, assim como para o material 15Nb, conforme indicado nas medidas de acidez, faz com que haja um favorecimento da formação do 1-propeno-1,3-diol. Em um primeiro momento, espera-se que essa conversão favoreça a formação indesejada de acroleína. Porém, a redução da acidez total regida pela adição de hematita (Tabela 4), que além de contribuir para a formação de álcool alílico (22), também contribui para a estabilidade catalítica, associada às excelentes propriedades texturais, que, com exceção do volume total de poros, se mantiveram próximas ao do suporte 15Nb (Tabela 8), conduz à uma estabilidade melhorada para a amostra 12Fe, em comparação ao suporte de Nb₂O₅-SiO₂.

A estabilidade catalítica em reações de desidratação de glicerol está relacionada principalmente à deposição de coque (24,25). Normalmente, a redução da área superficial acompanhada da redução do tamanho de poros dificulta a difusão do coque produzido, reduzindo seu desempenho rapidamente. Em acréscimo, o volume dos poros é crucial, uma vez que o volume cinético do glicerol está na faixa de 0,61 nm e, portanto, o catalisador deve ter poros nessa mesma faixa para que esta molécula seja difundida, impedindo, todavia, a formação de moléculas pesadas (23).

Para a amostra 12Fe, nota-se que a área superficial e o tamanho de poros se mantiveram relativamente próximos aos do suporte 15Nb, enquanto que, apesar da redução do volume de poros, seu valor obtido ficou em 0,61 nm, exatamente o necessário para a difusão do glicerol, o que pode ter contribuído para seu excelente resultado catalítico e alta estabilidade.

Conclusões

A incorporação de hematita (Fe_2O_3) em uma matriz de nióbia dispersa em sílica amorfa (15Nb) foi bem-sucedida. Em particular, a amostra 12Fe (12% Fe_2O_3) alcançou a conversão máxima de glicerol (89% em 600 min) e manteve alta estabilidade catalítica, superando a amostra controle 15Nb (sem Fe_2O_3 77%). Esse desempenho superior foi atribuído à sinergia entre elevados valores de área superficial, tamanho e volume total de poros adequados e ao controle da acidez de Brønsted pela presença da hematita. A atenuação desses sítios ácidos de Brønsted reduz a deposição de coque e favorece a via de desidratação seguida de transferência de hidrogênio para o álcool alílico, revelando que o catalisador 12Fe é promissor para a produção desse produto de alto valor agregado.

Referências

1. Farghali, M.; Osman, A. I.; Mohamed, I. M. A.; Chen, Z.; Chen, L.; Ihara, I.; et al. *Environmental Chemistry Letters* **2023**, 21(4), 2003–2039.
2. Mathew, G. M.; Raina, D.; Narisetty, V.; Kumar, V.; Saran, S.; Pugazhendhi, A.; et al. *Science of The Total Environment* **2021**, 794, 148751.
3. Gebremariam, S. N.; Marchetti, J. M. *Energy Conversion and Management* **2018**, 168, 74–84.
4. Motevali, A.; Hooshmandzadeh, N.; Fayyazi, E.; Valipour, M.; Yue, J. *Atmosphere* **2023**, 14(2), 399.
5. Elsayed, M.; Eraky, M.; Osman, A. I.; Wang, J.; Farghali, M.; Rashwan, A. K.; et al. *Environmental Chemistry Letters* **2024**, 22(2), 609–634.
6. Ampairojanawong, R.; Boripun, A.; Ruankon, S.; Suwanasri, T.; Cheenkachorn, K.; Kangsadan, T. *Electrochem* **2023**, 4(1), 123–144.
7. Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Pinheiro, R. S.; Batalha, M. O.; da Silva César, A. G. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 88, 109–122.
8. Tomatis, M.; Kumar Jeswani, H.; Azapagic, A. *Waste Management* **2024**, 179, 55–65.
9. Wu, Z.; Zhao, K.; Ge, S.; Qiao, Z.; Gao, J.; Dou, T.; et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, 4(8), 4192–4207.
10. Wong, W.-Y.; Lim, S.; Pang, Y.-L.; Shuit, S.-H.; Lam, M.-K.; Tan, I.-S.; et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2023**, 182, 113397.
11. Silva Lopes, A. M.; Kasuya de Oliveira, A. S.; Fernandes Barbosa, F.; Pergher, S. B. C.; Pinheiro Braga, T. *ChemCatChem* **2023**, 15(14).
12. Aliahmadi, M.; Nemati Kharat, A.; Janczak, J. *Polyhedron* **2024**, 248, 116734.
13. Fernandes, A.; Ribeiro, M. F.; Lourenço, J. P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2022**, 329, 111536.
14. Lopes, A. M. S.; Júnior, M. A. do N.; Valentini, A.; Pergher, S. B. C.; Braga, T. P. *Catalysis Today* **2025**, 451, 115228.
15. CHAI, S.; WANG, H.; LIANG, Y.; XU, B. *Journal of Catalysis* **2007**, 250(2), 342–349.
16. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; et al. *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87(9–10), 1051–1069.
17. Garbarino, G.; Pampararo, G.; Finocchio, E.; Busca, G.; Gervasini, A.; Campisi, S.; et al. *Microporous and Mesoporous Materials* **2022**, 343, 112190.
18. Li, H.; Song, H.; Chen, L.; Xia, C. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 165, 466–476.
19. Pala-Rosas, I.; Contreras, J. L.; Salmones, J.; Zeifert, B.; López-Medina, R.; Navarrete-Bolaños, J.; et al. *Catalysts* **2021**, 11(3), 360.
20. Liu, Y.; Tüysüz, H.; Jia, C.-J.; Schwickardi, M.; Rinaldi, R.; Lu, A.-H.; et al. *Chemical Communications* **2010**, 46(8), 1238.
21. Sánchez, G.; Friggieri, J.; Keast, C.; Drewery, M.; Długogorski, B. Z.; Kennedy, E.; et al. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 152–153, 117–128.
22. Kostyniuk, A.; Bajec, D.; Djinić, P.; Likozar, B. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 397, 125430.
23. Barbosa, F. F.; Loiola, A. R.; Pergher, S. B. C.; Braga, T. P. *Catalysis Today* **2025**, 444, 114998.
24. Ali, B.; Lan, X.; Arslan, M. T.; Gilani, S. Z. A.; Wang, H.; Wang, T. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, 88, 127–136.
25. Abdullah, A.; Zuhairi Abdullah, A.; Ahmed, M.; Khan, J.; Shahadat, M.; Umar, K.; et al. *Journal of Cleaner Production* **2022**, 341, 130876.