

Influência do Suporte em Catalisadores de Ni Obtidos Pelo Método da Combustão na Reforma a Seco do Biogás para Produção de Hidrogênio Sustentável

José L. C. Cordeiro^{1,2,*}; Muddasar Safdar³; Jefferson S. Silva²; Gabrielle S. De Aquino²; Mauricio B. dos Santos; Fernanda T. Cruz^{1,2}; Rildo A. Fiuza-Júnior^{1,2}; Bogdan Dorneanu³; Harvey Arellano-Garcia³; Karen V. Pontes^{1,4}; Artur J. S. Mascarenhas^{1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, 40170-115, Salvador, Bahia, Brazil. jose.cunha@ufba.br

² Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brazil. Site: www.labcat.ufba.br; Instagram: @labcat.ufba

³ Departamento de Tecnologia de Processos e Instalações, Universidade Tecnológica de Brandemburgo (BTU), Cottbus-Senftenberg, Platz der Deutschen 1, Cottbus, 03046, Alemanha.

⁴ Laboratório de Processos Sustentáveis e Energias Renováveis (LAPSER), Departamento de Engenharia Química e Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2 - Federação, Salvador, BA 40210-630, Brasil

* Autor correspondente: jose.cunha@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO –Este estudo avaliou catalisadores de NiO suportados em MgO, ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃ e CeO₂ para reforma a seco do biogás. As caracterizações revelaram variações na dispersão metálica, área metálica e morfologia superficial. Os catalisadores NiO-Al₂O₃ e NiO-CeO₂ apresentaram maior área metálica e melhor dispersão de Ni, favorecendo altas conversões de CH₄ e CO₂ e bom rendimento em H₂. O NiO-Al₂O₃ foi o mais eficiente e estável por 8 horas de reação. O NiO-La₂O₃ mostrou aumento progressivo da atividade e boa resistência ao coque. O NiO-CeO₂, embora ativo no início, desativou com o tempo devido à deposição de coque (6,4%). A análise pós-reação mostrou baixa formação de coque na maioria dos catalisadores. Os resultados indicam que o suporte tem papel determinante na atividade, estabilidade e resistência dos catalisadores na reforma a seco do biogás.

Palavras-chave: Hidrogênio sustentável; Reforma a seco do biogás; Catalisadores de NiO; efeito do suporte

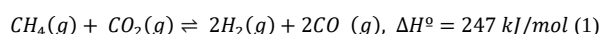
ABSTRACT - This study evaluates NiO-based catalysts supported on MgO, ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, and CeO₂ for the dry reforming of biogas. Characterization of the samples revealed differences in metal dispersion, metallic area, and surface morphology. NiO-Al₂O₃ and NiO-CeO₂ show higher metallic areas and better Ni dispersion, leading to higher CH₄ and CO₂ conversions and good H₂ yield. NiO-Al₂O₃ is the most efficient and stable catalyst over 8 hours of reaction. NiO-La₂O₃ shows a gradual increase in activity and good coke resistance. Conversely, NiO-CeO₂, despite high initial activity, deactivates over time due to coke deposition (6.4%). Post-reaction analysis confirmed low coke formation for most catalysts. The results indicate that the choice of support directly affects catalyst activity, stability, and resistance.

Keywords: Sustainable hydrogen; Biogas dry reforming; NiO Catalysts; Support role.

Introdução

A produção de hidrogênio sustentável como um novo vetor energético é de fundamental importância para a transição energética para uma economia de baixo carbono (1). Uma das maneiras de se produzir hidrogênio é via reforma a seco do biogás, um gás gerado pela decomposição da matéria orgânica e composto predominantemente de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). A reforma a seco

do biogás além de produzir hidrogênio e ajudar na redução da emissão de gases estufa, produz gás de síntese, uma mistura gasosa (H₂ + CO), que tem uma importância industrial muito grande para produção de hidrocarbonetos, dimetil éter, biocombustíveis, entre outros produtos de elevado valor agregado (2). A Equação 1 apresenta a reação de reforma a seco do biogás.



Catalisadores de Ni são os mais amplamente empregados para a reforma a seco do biogás. O suporte tem o papel de aumentar a área de superfície disponível para a reação catalítica, além de fornecer estabilidade térmica e mecânica ao catalisador, logo estudar o melhor suporte para catalisadores de Ni é extremamente importante para otimizar a eficiência do processo. O suporte adequado aumenta a dispersão de Ni e a área ativa do catalisador, resultando em materiais com maior atividade catalítica, bem como aumenta a durabilidade e estabilidade do catalisador (3).

O método da combustão destaca-se em relação aos demais métodos de síntese, pois é possível sintetizar o catalisador em uma única etapa. Outra vantagem do método da combustão é a produção de partículas finamente dispersas e altamente homogêneas, resultando em catalisadores de alta pureza(4). Com base nessas considerações, o presente estudo visa selecionar o melhor suporte para catalisadores à base de níquel, preparados pelo método de combustão, visando a reforma a seco de biogás para produção de hidrogênio sustentável.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os materiais foram preparados pelo método da combustão, utilizando precursores de grau analítico. O método de combustão baseia-se na mistura física de precursores nitratos com um combustível, neste caso, a ureia, nas proporções estequiométricas desejadas. Após a homogeneização completa dos reagentes, observou-se a formação de um gel, que foi então colocado em mufla pré-aquecida a 400°C, onde ocorre a auto-ignição. Uma vez concluído o processo de combustão, os sólidos resultantes permaneceram por mais 30 minutos para eliminar nitrato ou resíduos carbonáceos. Por fim, os materiais foram calcinados a 800°C por 3 horas e peneirados entre 100-200 mesh. A composição dos materiais foi feita com 30% de NiO em 5 diferentes suportes: MgO, ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃ e CeO₂, gerando os seguintes catalisadores: NiO-MgO; NiO-ZrO₂; NiO-Al₂O₃; NiO-La₂O₃ e NiO-CeO₂.

Caracterização dos catalisadores

A análise elementar dos materiais foi determinada aplicando-se a técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raios X (WD-FRX), utilizando um espectrômetro da Bruker modelo S8 Tiger. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas em uma base de ácido bórico, prensadas a 5 N e contendo 0,5 g de cada amostra sem adição de aglomerantes.

As estruturas cristalinas dos materiais produzidos foram avaliadas por difração de raios X. Os difratogramas foram

obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD 6000, numa faixa 2θ de 5 a 80°, com intervalo de 2° min⁻¹ e 0,02 s de integração, operando com radiação monocromática CuKα (λ = 1,5418 Å) gerada a 40 kV, 30 mA.

A redutibilidade das amostras foi avaliada por meio de experimentos de Redução termo programada com H₂ (TPR-H₂) utilizando um ChemBET Pulsar (Anton Paar) equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Geralmente, 50 mg de amostra são carregados em um reator de quartzo em forma de U. Sob a mistura de gás redutor (10%) H₂/N₂, o H₂-TPR foi registrado desde a temperatura de 25 até 900°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

A área metálica e dispersão de Ni dos catalisadores pré-reduzidos também foi avaliada no dispositivo ChemBET Pulsar (AntonPar) por dessorção termoprogramada de H₂ (TPD-H₂). Antes do TPD-H₂, as amostras foram pré-reduzidas sob vazão de 50 mL min⁻¹ de H₂/N₂ a 700°C por 1 h. Posteriormente, os catalisadores foram resfriados em atmosfera de N₂. As amostras foram expostas por 60 min a vazão de H₂ de 50 mL min⁻¹ em temperatura ambiente e, em seguida, as espécies fisissorvidas de H₂ foram purgadas por 30 min usando a mesma vazão de N₂. O TPD-H₂ foi conduzido sob vazão de N₂ usando uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 900°C. A dispersão do metal foi estimada a partir das quantidades de H₂ dessorvido, assumindo a estequiometria H:Ni = 1(3)(4).

Teste Catalítico

Inicialmente reduziu-se 200 mg de catalisador a uma temperatura de 700°C em uma vazão total de 100 mL min⁻¹ durante uma hora na composição 10% de H₂ em N₂ (balanço). Após a redução, foram realizados os testes catalíticos em um reator de leito fixo (PID) com analisador de gases acoplado, com uma vazão total de 100 mL min⁻¹, sendo 35 mL min⁻¹ de CH₄, 35 mL min⁻¹ de CO₂ e 30 mL min⁻¹ de N₂ durante 8 h. A conversão de CH₄ e CO₂, bem como a razão H₂/CO e o rendimento de H₂ foram determinados pelas seguintes equações:

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{nCH_{4,in} - nCH_{4,out}}{nCH_{4,in}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{nCO_{2,in} - nCO_{2,out}}{nCO_{2,in}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{nH_{2,out}}{nCO_{out}} \quad (4)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{nH_2}{2 \cdot nCH_4} \cdot 100 \quad (5)$$

Resultados e Discussão

Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise elementar dos materiais sintetizados determinada por Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX) é mostrada na Tabela 1. Observou-se que a composição final dos materiais é bastante próxima à desejada, mostrando que o método de combustão foi uma boa rota de síntese para se obter materiais com controle estequiométrico.

Tabela 1. Análise Elementar dos catalisadores por FRX.

Teor (%)	Catalisadores				
	NiO-MgO	NiO-ZrO ₂	NiO-Al ₂ O ₃	NiO-La ₂ O ₃	NiO-CeO ₂
NiO	27,00	30,42	32,46	28,09	25,74
Suporte	72,57	67,49	66,92	72,24	71,65
Outros	0,43	2,08	0,6	0,67	2,61

Difratometria de raios-x (DRX)

A análise de difratometria de raios-X dos catalisadores é apresentada na Figura 1.

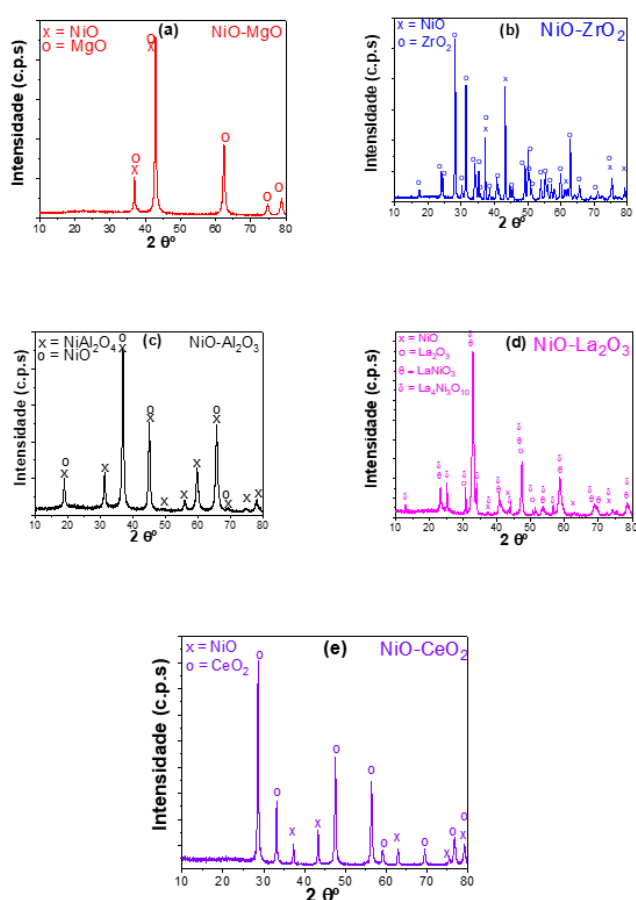


Figura 1. Difratometria de raios-X dos catalisadores (a) NiO-MgO; (b) NiO-ZrO₂; (c) NiO-Al₂O₃; (d) NiO-La₂O₃; (e) NiO-CeO₂.

A análise dos difratogramas de raios X indicou que o catalisador NiO-MgO apresenta fases de NiO e MgO, com todos os picos compatíveis com essas estruturas. No caso do catalisador NiO-ZrO₂, foram observadas as fases de NiO e ZrO₂.

Para o catalisador NiO-Al₂O₃, a fase predominante é o NiAl₂O₄ com estrutura espinélio. A literatura aponta que essa fase se forma com o aumento da temperatura de calcinação, devido ao consumo de Al₂O₃ (5). Embora não tenham sido observados picos claros de Al₂O₃, não se descarta a sobreposição com os picos do espinélio, e a presença de NiO também é possível.

O catalisador NiO-La₂O₃ contém múltiplas fases, incluindo NiO, La₂O₃, LaNiO₃ e La₄Ni₃O₁₀. Já o catalisador NiO-CeO₂ apresentou apenas as fases de NiO e CeO₂.

Redução termoprogramada de H₂ (TPR-H₂)

A Figura 2 apresenta os perfis de TPR-H₂ dos catalisadores.

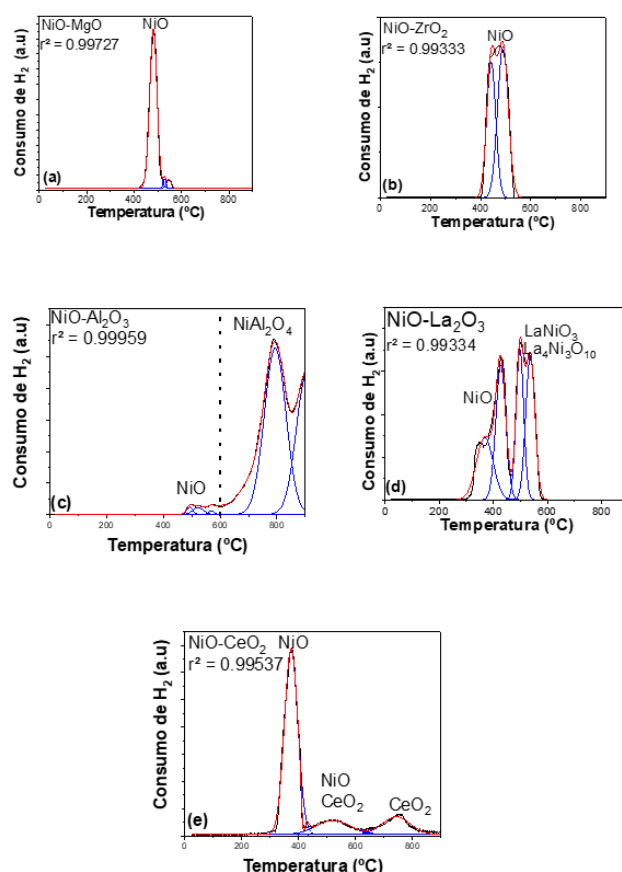


Figura 2. TPR-H₂ dos catalisadores (a) NiO-MgO; (b) NiO-ZrO₂; (c) NiO-Al₂O₃; (d) NiO-La₂O₃; (e) NiO-CeO₂

A análise de TPR-H₂ mostra que o catalisador NiO-MgO possui três picos de redução entre 481°C e 565°C, relacionados à redução de NiO com diferentes tamanhos e cristalinidades, indicando forte interação com MgO. O NiO-

ZrO₂ apresenta dois picos (442°C e 489°C), sugerindo uma interação moderada com o suporte.

O catalisador NiO-Al₂O₃ tem picos abaixo de 600°C, associados ao NiO livre, e picos em 794°C e 900°C relacionados à redução parcial da fase espinélio NiAl₂O₄, cuja redução completa exigiria temperaturas superiores a 900°C (6).

O NiO-La₂O₃ mostra múltiplos picos de redução, atribuídos ao NiO livre e às fases LaNiO₃ e La₄Ni₃O₁₀, que contribuem para melhor dispersão do Ni⁰ e maior atividade catalítica (7). O catalisador NiO-CeO₂ exibe picos em 373, 415 e 743°C, indicando a redução de NiO com diferentes interações com CeO₂ e, em alta temperatura, a redução parcial da céria. A formação de vacâncias de oxigênio durante essa etapa pode favorecer a redução do NiO (8).

A quantificação do consumo de H₂ nos perfis da Figura 2 são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Consumo de hidrogênio no TPR dos catalisadores.

Amostra	T _m (°C)	n H ₂ (mmol)	Consumo de H ₂ (mmol g ⁻¹)	
			Experimental	Nominal
NiO-MgO	482	3,43 x 10 ⁻³	3,60	3,61
	529	4,89 x 10 ⁻⁵		
	547	7,27 x 10 ⁻⁵		
NiO-ZrO ₂	442	1,65 x 10 ⁻³	3,86	4,07
	489	2,15 x 10 ⁻³		
	492	1,29 x 10 ⁻³		
NiO-Al ₂ O ₃	521	1,55 x 10 ⁻³	1,01	4,35
	575	1,07 x 10 ⁻³		
	794	3,22 x 10 ⁻²		
	900	1,24 x 10 ⁻²		
	368	6,82 x 10 ⁻⁴		
NiO-La ₂ O ₃	428	8,77 x 10 ⁻⁴	3,23	3,45
	498	7,50 x 10 ⁻⁴		
	537	8,59 x 10 ⁻⁴		
	373	2,22 x 10 ⁻³		
NiO-CeO ₂	416	4,24 x 10 ⁻⁴	3,49	7,96
	743	4,41 x 10 ⁻⁴		
	743	4,41 x 10 ⁻⁴		

Área metálica e dispersão

A Tabela 3 apresenta os valores de área metálica e dispersão de Ni estimadas por TPD-H₂. Os cálculos de área metálica está relacionado á quantidade de hidrogênio que é adsorvido e desorvido da superfície metálica enquanto a dispersão de Ni é a fração de átomos de Ni que estão na superfície, acessíveis para as reações catalíticas.

Tabela 3. Área metálica e dispersão para os catalisadores.

Catalisador	Área metálica (m ² /g)	Dispersão de Ni (%)
NiO-MgO	7,84	6,21
NiO-ZrO ₂	13,52	10,71
NiO-Al ₂ O ₃	29,48	23,35
NiO-La ₂ O ₃	20,04	15,87
NiO-CeO ₂	28,58	22,64

Os catalisadores NiO-Al₂O₃ e NiO-CeO₂ apresentaram as maiores áreas metálicas e melhor dispersão de níquel, o que indica maior potencial catalítico na reforma seca de biogás. A alumina (Al₂O₃) favorece a formação de nanopartículas ativas de níquel por sua alta área superficial e interação moderada com NiO. A céria (CeO₂), com alta capacidade redox, evita a sinterização do níquel, promovendo maior dispersão e atividade catalítica (9-10).

Análise textural

Como esperado para catalisadores preparados pelo método da combustão, os materiais apresentaram baixas áreas BET e volume de poros (11). As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 3) dos catalisadores NiO-MgO, NiO-ZrO₂ e NiO-CeO₂ mostram que todos apresentam isotermas do tipo II, indicativas de superfícies sólidas pouco ou não porosas. O NiO-MgO e o NiO-ZrO₂ apresentam loops de histerese H4 e H3, respectivamente, associados a mesoporos de diferentes formas e conectividades. A ausência de histerese no NiO-CeO₂ sugere uma estrutura predominantemente macroporosa, sem condensação capilar (12). O catalisador NiO-Al₂O₃ exibe isoterma do tipo IVa, típicas de materiais mesoporosos, com histerese H2.a, indicando poros com formas irregulares. O NiO-La₂O₃, por outro lado, apresenta isotermas do tipo II sem loop de histerese, sugerindo uma estrutura mais aberta e menos porosa, sem mesoporos significativos (12), conforme apresentam a Figura 3 e a Tabela 4

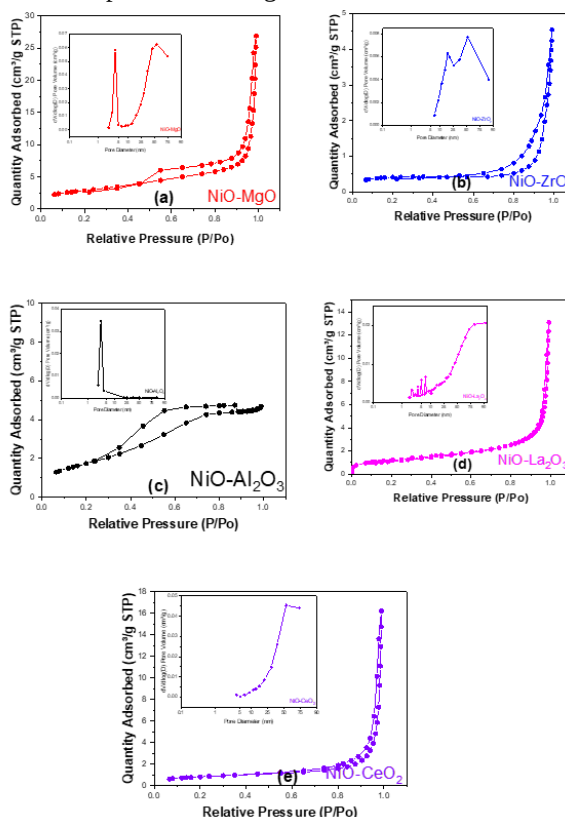


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de volume de poros calculados pelo método BJH dos catalisadores: (a) NiO-MgO; (b) NiO-ZrO₂; (c) NiO-Al₂O₃; (d) NiO-La₂O₃ (e) NiO-CeO₂.

Tabela 4. Propriedades texturais dos catalisadores

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	dp (nm)
NiO-MgO	10	0,042	14
NiO-ZrO ₂	1	0,007	27
NiO-Al ₂ O ₃	6	0,007	4
NiO-La ₂ O ₃	4	0,020	21
NiO-CeO ₂	3	0,025	40

Teste Catalítico

A Figura 4 apresenta os resultados dos testes catalíticos expressos na forma de conversão de CH₄ e CO₂, rendimento em H₂ e razão H₂/CO.

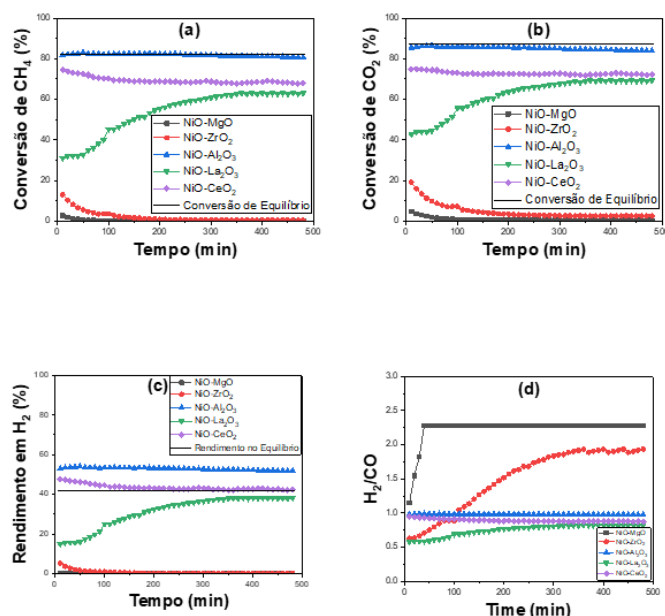


Figura 4. Teste de longa duração dos catalisadores na reforma a seco do biogás (CH₄/CO₂ = 1): (a) Conversão de CH₄; (b) Conversão de CO₂; (c) Rendimento em H₂; e (d) Razão H₂/CO. Condições: m_{cat} = 0,2 g; Vazão total = 100 mL/min; CH₄:CO₂:N₂ = 1/1/0,86 T = 700°C.

A análise da Figura 4 mostra que os catalisadores NiO-MgO e NiO-ZrO₂ apresentaram baixas conversões de CH₄ e CO₂ e, consequentemente, baixo rendimento em H₂. Contudo, exibiram razões H₂/CO elevadas, superiores ou próximas a 2, o que sugere predominância de reações secundárias, como a decomposição do metano (13). Esse comportamento está relacionado à baixa área metálica e à baixa dispersão de Ni.

Por outro lado, o catalisador NiO-La₂O₃ apresentou aumento gradual da atividade catalítica ao longo do tempo, alcançando estabilidade após cerca de 300 minutos. Essa ativação progressiva está ligada à redução lenta do NiO e à

atuação do suporte La₂O₃ como promotor textural, além de sua capacidade de minimizar a formação de coque.

O catalisador NiO-CeO₂ apresentou altas conversões iniciais de CH₄ e CO₂ e bom rendimento em H₂, mas sofreu desativação ao longo do tempo, possivelmente por formação de coque ou sinterização de Ni. Um ponto relevante é que esse catalisador superou o limite termodinâmico de rendimento de H₂ no início da reação, o que indica a ocorrência de reações paralelas, como a decomposição do metano e a reforma a vapor do metano. Essas reações secundárias contribuem para uma maior geração de H₂ nos estágios iniciais.

O catalisador NiO-Al₂O₃ foi o que apresentou o melhor desempenho, com conversões de CH₄ e CO₂ próximas ou iguais ao limite termodinâmico e uma razão H₂/CO em torno de 1, compatível com o equilíbrio. Seu excelente desempenho é atribuído à alta dispersão de Ni, grande área metálica e boa interação metal-suporte. Além disso, manteve sua atividade catalítica por 8 horas de reação, mostrando ser estável e promissor para uso prolongado. Também é provável que reações paralelas estejam contribuindo para a alta produção de H₂ observada nesse sistema.

Na literatura, catalisadores NiO/Al₂O₃ preparados pelo método da impregnação alcançaram valores de conversão de CH₄ 55% e CO₂ de 55%, respectivamente (9), enquanto o catalisador deste trabalho atingiu valores de conversão de CH₄ e CO₂ superiores a 80%.

Outros estudos com catalisadores NiO-Al₂O₃ foram realizados. Catalisadores 8%NiO-Al₂O₃ e 8%NiO-2%K-Al₂O₃ foram preparados pelo método da impregnação, atingindo valores de 31,6% de conversão de CH₄ e 22,8% de conversão de CO₂ (14). Outros estudos da literatura mostram que catalisador 3%Pt/10%Ni/Al₂O₃ apresentou conversões de CH₄ e CO₂ de 75 e 75% respectivamente (15). Isso mostra que o catalisador NiO-Al₂O₃ deste trabalho supera os catalisadores da literatura, mostrando assim o seu potencial para ser utilizado na reforma a seco do biogás.

Caracterização dos materiais pós teste.

A avaliação da quantificação de coque se deu por análise térmica em atmosfera de ar sintético. Os teores calculados para os catalisadores são apresentados na Tabela 5

Tabela 5. Quantidade de coque formada após teste de 8 horas de duração.

Catalisador	Coque (%)
NiO-MgO	2.2
NiO-ZrO ₂	0.73
NiO-Al ₂ O ₃	1.9
NiO-La ₂ O ₃	2.7
NiO-CeO ₂	6.4

O catalisador NiO-ZrO₂ apresentou a menor formação de coque (0,73%), provavelmente devido à sua baixa atividade catalítica. O NiO-Al₂O₃ teve formação de 1,9%, indicando que a fase espinélio NiAl₂O₄ pode reduzir a formação de coque, conforme apontado na literatura (16). O catalisador NiO-MgO, apesar da baixa atividade, gerou 2,2% de coque, o que pode estar relacionado à ocorrência de reações paralelas indesejadas, como a reação de Boudouard e a decomposição do monóxido de carbono.

O catalisador NiO-La₂O₃ teve 2,7% de coque, mas isso não comprometeu sua atividade, que aumentou ao longo do tempo. Por outro lado, o NiO-CeO₂ acumulou 6,4% de coque, o maior teor de coque entre os catalisadores, o que justifica sua desativação progressiva. Isso pode estar associado à redução excessiva de Ce⁴⁺ para Ce³⁺, o que compromete sua capacidade de fornecer oxigênio e favorece o acúmulo de carbono.

Conclusões

A escolha do suporte tem papel fundamental no desempenho dos catalisadores de Ni aplicados à reforma a seco do biogás. O catalisador NiO-Al₂O₃ se destacou como o mais promissor, combinando elevada dispersão de Ni, grande área metálica, alta conversão de reagentes, rendimento em H₂ superior ao equilíbrio termodinâmico e excelente estabilidade catalítica. O NiO-La₂O₃ também demonstrou bom desempenho, com aumento gradual de atividade e resistência à deposição de coque. Em contrapartida, os catalisadores NiO-MgO e NiO-ZrO₂ apresentaram baixa conversão e menor rendimento, sendo que o primeiro também favoreceu reações paralelas indesejadas, aumentando a formação de coque. O NiO-CeO₂ apresentou elevada atividade inicial, mas rápida desativação, atribuída à formação de coque e possível sinterização de Ni. Assim, os resultados demonstram que a sinergia entre Ni e o suporte é determinante para garantir alta performance e durabilidade dos catalisadores na reforma a seco do biogás.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes (001) e à GIZ (Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH) pelo suporte financeiro através do Programa de Inovação em Hidrogênio Verde (iH2Brasil). Este programa é uma realização da Aliança Brasil-Alemanha de Hidrogênio Verde com apoio do projeto H2Brasil, que integra a Cooperação Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável e é implementado pela GIZ e pelo Ministério de Minas e Energia (MME) com apoio do Ministério Federal da Cooperação Econômica e do Desenvolvimento (BMZ) da Alemanha. O principal objetivo do H2Brasil é apoiar a expansão do mercado de hidrogênio verde e produtos

derivados no Brasil. Os autores agradecem ainda ao projeto Probral/Capes (Processo 88887.937729/2024-00) e ao projeto CATSUS-H₂ do CNPq (Processo no. 405869/2022-3).

Referências

1. C. Bento; T. F. Lopes; P. Rodrigues; F. Gírio; C. Silva, *Int J. Hyd Ener*, **2024**, 66, 661-675.
2. M. Fedeli; F. Negri; A. Bornazzini; L. Montastruc; F. Manenti; A. A. Kiss. *J Cle Prod*, **2024**, 443, 141060.
3. S. N. Delgado; C. M. A. Medina; V. Montes; J. F. Gonzalez. *Cat*, **2023**, 13, 1482
4. A. Varma; A.S. Mukasyan; A.S. Rogachev; K.V.Manukyan. *Chem Rew*, **2016**, 116, 14493-14586.
5. V. Elakkiya; Yash Agarwal; Shanmugam Sumathi. *Sol Sta Sci*, **2018**, 82, 92-98
6. R. Benrabaa; A. Barama; H. Boukhlof; J. G. Caballero; A. Rubbens; E. B. Richard; A. Löfberg; R. N. Vannier. *Int J. Hyd Ener*, **2017**, 42, 12989-12996.
7. D. C. D. L. Lima; I. P. Lemos; R. S. Gomes; L. M. T. S. Rodrigues; R. T. Frety; R. B. S. Junior; S.T. Brandão. *Catal. Lett.*, **2023**, 153, 2137-2148.
8. X. Cao; T. Pu; B. M. Lis; I. E. Wachs; C. Peng; M. Zhu; Y. Hu. *Eng*, **2022**, 14, 94-99
9. A. N. T. Cao; H. H. Nguyen; T. P. T. Pham; L. K. H. Pham; D.H.L.Phuong; N. A. Nguyen; D. V. N. Vo; P. T. H. Pham. *J. Ene Ins*, **2023**, 108, 101252.
10. R. Chava; A. V. D. Bhaskar; B. Roy; S. Appari. *Mater. Today Proc.*, **2023**, 72, 134-139.
11. P. Sintuya; S. Charojrochkul; M. Chanthanumataporn; S. Wongsakulphasatch; S. Assabumrungrat; S. Ratchahat. *Int. J. Hydrogen Ener.*, **2024**, 86, 58-71.
12. M. Thommes; K. Kaneko; A. V. Neimark; J. P. Olivier; F. R. Reinoso; J. Rouquerol; K. S. W. Sing. *Pure Appl. Chem*, **2015**, 10, 1051-1069.
13. I.I.Bayraktar; H.E.Figen. *Int. J. Hydrogen Ener.*, **2025**, 86, 58-71.
14. Y.Zeng; G. Chen; J.Wang; R.Zhou; Y.Sun; A.Weidenkaff; B.Shen; X.Tu. *J.Ener.Inst*, **2022**, 104, 12-21.
15. R.Chein; Z.Yang. *ACS OM*, **2019**, 4, 20911-20922.
16. M.Chuenjai; S. Wongsakulphasatch; N.Yong; W. Maneeprakorn; K. Sudsakorn; V.Tongan; U.W.Hartley; S. Ratchahat; W. Kiatkittipong; S. Assabumrungrat, **2022**, 98, 41386-41396.