

Desenvolvimento de um catalisador heterogêneo ácido baseado em perovskita: Síntese, caracterização e aplicação na produção de biodiesel

Izadora de A. Sobrinho^{1*}, Klemerson L. da Silva¹, Thaissa S. Ribeiro¹, Beatriz dos S. Silva², Deborah da C. Fonseca³, Vicente da S. Lima⁴, Geraldo N. da Rocha Filho¹, Leyvison R. V. da Conceição^{1,3}

¹Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN), Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Belém-PA, Brasil

²Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto de Tecnologia (ITEC), Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Belém-PA, Brasil

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA - Campus Belém), Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Belém-PA, Brasil

⁴Universidade Federal do Pará (UFPA), Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Laboratório de Óleos da Amazônia, Belém-PA, Brasil

*E-mail: izadora.sobrinho27@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste estudo, foi sintetizado um novo catalisador heterogêneo ácido com estrutura perovskita, aplicado na transesterificação do óleo de soja usado (OSU) para a produção de biodiesel. O catalisador, composto por óxido de molibdênio (MoO_3) suportado em niobato de sódio (NN), foi obtido por síntese via úmida, enquanto o suporte foi preparado por método hidrotermal. Uma avaliação do efeito das concentrações de molibdênio na atividade catalítica foi realizada (20% a 50%), sendo o catalisador com 40% de Mo (40Mo/NN) o mais eficiente, alcançando teor de $93,5\% \pm 0,39$ de ésteres metílicos. As técnicas de caracterização, como acidez superficial, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS), foram realizadas, e os resultados confirmaram a eficácia das metodologias de síntese e a presença de Mo na superfície do NN. O catalisador recuperado demonstrou alta estabilidade e reutilização em sete ciclos reacionais consecutivos, mantendo um teor de ésteres superiores a 90%.

Palavras-chave: Catálise ácida, óxido de molibdênio, compostos perovskitas, biodiesel

ABSTRACT - In this study, a new heterogeneous acid catalyst with a perovskite structure was synthesized and applied to the transesterification of used soybean oil (OSU) for the production of biodiesel. The catalyst, composed of molybdenum oxide (MoO_3) supported on sodium niobate (NN), was obtained by wet synthesis, while the support was prepared by a hydrothermal method. The effect of molybdenum concentrations on catalytic activity was evaluated (20% to 50%), and the catalyst with 40% Mo (40Mo/NN) was the most efficient, achieving a methyl ester content of $93.5\% \pm 0.39$. Characterization techniques such as surface acidity, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were carried out, and the results confirmed the effectiveness of the synthesis methodologies and the presence of Mo on the surface of the NN. The recovered catalyst showed high stability and reusability in seven consecutive reaction cycles, maintaining an ester content of over 90%.

Keywords: Acid catalysis, molybdenum oxide, perovskite compounds, biodiesel

Introdução

A crescente preocupação com os impactos ambientais dos combustíveis fósseis tem impulsionado a busca por fontes renováveis, entre as quais se destaca o biodiesel, devido às suas características de biodegradabilidade, renovabilidade e miscibilidade com o diesel (1). Sua principal via de produção é a reação de transesterificação de óleos ou gorduras, na qual o processo depende do tipo de catalisador, sendo os heterogêneos os mais promissores por sua estabilidade e possibilidade de reutilização (2). O uso de

óleo de soja usado como matéria-prima contribui para a redução de custos e impactos ambientais (3). Recentemente, catalisadores ácidos suportados, como os compostos por perovskitas, têm ganhado destaque por sua alta estabilidade. Neste contexto, o presente trabalho propõe avaliar um catalisador ácido de óxido de molibdênio impregnado em niobato de sódio para a produção de biodiesel.

Experimental

Síntese do suporte catalítico (NN)

O niobato de sódio (NaNbO_3) foi sintetizado por método hidrotérmico adaptado de Piskin et al. (4). Inicialmente, sob agitação magnética, foram adicionados Nb_2O_5 e uma solução de NaOH 10 M. Em seguida, a mistura foi transferida para autoclave e tratada no forno mufla ($200\text{ }^\circ\text{C}/18\text{ h}$). Após o resfriamento, o sólido foi lavado até pH 7, seco em estufa ($80\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h}$) e calcinado ($600\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$), sendo o suporte denominado NN.

Impregnação da fase ativa (MoO_3)

O catalisador ácido foi preparado utilizando o método de impregnação úmida, conforme descrito por Gonçalves et al. (5). Neste estudo, foram avaliadas concentrações de Mo de 20%, 30%, 40% e 50%. A síntese envolve a dissolução de heptamolibdato de amônio em água destilada, seguida da adição de NN e agitação magnética ($25\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$). Logo após, a suspensão foi seca em estufa ($80\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h}$) e calcinada em forno mufla ($450\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$). O catalisador foi denominado como $x\text{Mo}/\text{NN}$, onde x indica a porcentagem de Mo impregnado no suporte.

Síntese de biodiesel

A reação de transesterificação entre óleo de soja usado (OSU) e metanol foi conduzida em reator pressurizado PAAR 5500 HPCL, sob condições reacionais otimizadas em: temperatura de $175\text{ }^\circ\text{C}$, tempo de 2,5 h, razão molar $\text{MeOH}:\text{OSU}$ 30:1 e concentração de catalisador 4% (m/m). Os catalisadores $x\text{Mo}/\text{NN}$ foram previamente ativados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Após a reação, o catalisador foi separado por centrifugação e os produtos por decantação, sendo a fase do biodiesel purificada com água a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e seca a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

Técnicas de caracterização

Os materiais sintetizados foram analisados por diversas técnicas. A acidez superficial foi determinada por titulação ácido-base, seguindo a metodologia de Boehm (6) com adaptações. A Difração de Raios-X (DRX) foi realizada pelo método de pó em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($1.54\text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA, no intervalo $10^\circ < 2\theta < 65^\circ$. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em um microscópio Tescan, da marca Veja 3 LMU, sob operação com tensão de aceleração de 20 kV. A Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) foi conduzida em um sistema de microanálise Oxford AZTec Energy X-Act, com resolução de 129 eV.

Resultados e Discussão

Influência da concentração de molibdênio no catalisador sobre o teor de ésteres produzidos

As propriedades tanto físicas quanto químicas são afetadas com o processo de síntese do sólido catalítico, que por sua vez influenciam de forma direta o conteúdo do teor de éster do biodiesel. Desta forma, um dos fatores que interfere nestas propriedades é a concentração de fase ativa impregnada no suporte catalítico. Com base nisso, foi avaliado a atividade catalítica de diferentes catalisadores com concentrações de molibdênio de 20%, 30%, 40% e 50% na composição final do catalisador, aplicados na produção de biodiesel. Os resultados desta avaliação são apresentados pela Figura 1, incluindo a acidez superficial dos respectivos sólidos. Vale ressaltar que os testes foram realizados em condições não otimizadas de $180\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h, 30:1 e 5%.

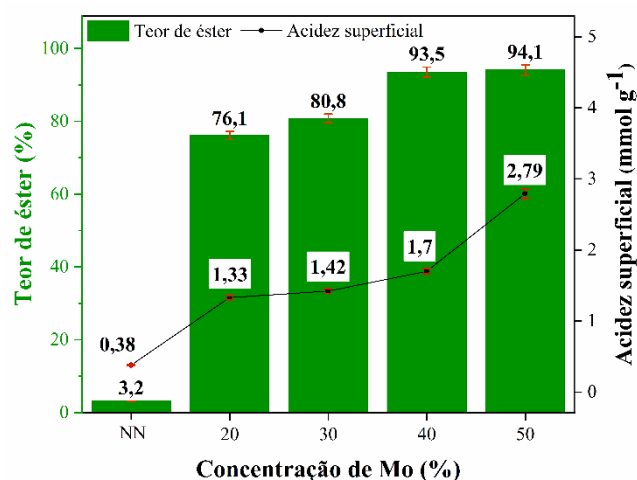


Figura 1. Influência da concentração de molibdênio na composição final do catalisador e acidez superficial.

Baseado nos resultados apresentados pela Figura 1, é possível assegurar que a atividade catalítica sofre influência significativa na produção de biodiesel. Esta afirmativa torna-se evidente ao comparar os valores do teor de ésteres obtidos com os diferentes percentuais de Mo impregnado sobre o suporte catalítico. Inicialmente, a adição de 20% de Mo na composição final do catalisador proporcionou um aumento substancial no teor de ésteres, alcançando $76,1\% \pm 0,27$. Este desempenho mostra um resultado de vinte e cinco vezes mais em relação ao obtido quando somente o suporte catalítico NN é utilizado na reação.

Além disso, a Figura 1 mostra que a adição de 10% de Mo nos intervalos avaliados conduziu em um aumento gradual em teor de ésteres dos biodieseis, com $76,1\% \pm 0,27$, $80,8\% \pm 0,35$, $93,5\% \pm 0,39$ e $94,1\% \pm 0,42$ para os

catalisadores suportados com 20%, 30%, 40% e 50% de Mo, respectivamente. Esse evento de crescimento está associado ao aumento da quantidade de sítios ácidos na superfície do catalisador, uma vez que a transformação química ocorre por meio das interações dos reagentes líquidos na interface do sólido catalítico (7). Dessa maneira, o acréscimo de sítios ácidos disponíveis para a reação promove um maior efeito da troca iônica no sistema, contribuindo para uma maior eficiência no processo de síntese do biodiesel (1).

Entretanto, ao analisar as conversões obtidas com os catalisadores sintetizados, observa-se que o catalisador contendo 20% de Mo mostrou um resultado inferior entre os demais. Esse resultado pode ser atribuído à menor quantidade de sítios ácidos presentes na superfície do sólido catalítico, sendo estes os principais responsáveis altos teores de ésteres (7). Além disso, é relevante destacar que ao duplicar a concentração de Mo de 20% para 40%, o biodiesel produzido alcançou um teor de $93,5\% \pm 0,39$. Isso representa um aumento expressivo de 17% em teor de éster durante o processo de síntese do biodiesel quando comparado com o catalisador impregnado com 20% de Mo, evidenciando a influência direta do aumento da concentração de sítios ácidos na atividade catalítica.

Contudo, o adicional de 10% de Mo no catalisador contendo 40%, não conduziu no aumento esperado, visto que a diferença percentual no teor de ésteres entre os biodieseis produzidos foi de apenas 0,49%. Isso significa que o aumento da fase ativa não provocou o melhoramento da catálise no processamento das reações. Esse resultado evidencia possíveis causas como aumento da viscosidade que, por consequência, dificulta a transferência de massa do sistema, ou a cristalização do sólido catalítico devido à saturação dos sítios ativos. Esse fenômeno pode provocar má dispersão/aglomeração destes componentes, tornando-os inacessíveis para a reação (8).

A Figura 1 também apresenta os resultados da acidez superficial do suporte catalítico e dos catalisadores sintetizados. Nesta análise, foi verificado uma tendência crescente na acidez à medida que a concentração de molibdênio aumenta. Os valores obtidos foram de $0,38 \pm 0,01$ mmol H^+ g^{-1} para o suporte NN e de $1,33 \pm 0,02$, $1,42 \pm 0,02$, $1,7 \pm 0,03$, $2,79 \pm 0,04$ mmol H^+ g^{-1} para os catalisadores contendo 20%, 30%, 40% e 50% de Mo, respectivamente. Notavelmente, o catalisador com 40% de Mo apresentou acidez superficial de $1,7 \pm 0,03$ mmol de H^+ g^{-1} , valor cinco vezes maior quando comparado ao do suporte catalítico NN. O motivo do aumento da acidez superficial é atribuído ao acréscimo dos locais ácidos impregnado no suporte catalítico, indicando a eficiência do

método de impregnação empregado na síntese do catalisador (7,9).

Com base nos argumentos apresentados, o catalisador contendo 40% de Mo em sua composição foi selecionado entre os analisados devido boa atividade catalítica na produção de biodiesel, alcançando um teor de $93,5\% \pm 0,39$ em ésteres metílicos. Além disso, permite reduzir os custos sem comprometer a atividade catalítica. Portanto, o catalisador foi denominado como 40Mo/NN.

Difração de Raio X (DRX)

A técnica de Difração de Raio X (DRX) aplicada aos materiais MoO_3 , NN e 40Mo/NN permitiu identificar os componentes cristalinos, conforme apresentado na Figura 2. O padrão de DRX do MoO_3 (em linha verde no difratograma) revela uma série de picos característicos que indicam a presença de três diferentes estruturas cristalinas: a fase hexagonal (grupo espacial PE), ortorrômbica (grupo espacial Pbnm) e monoclinica (grupos espaciais P21/n e P21/m). Desta forma, os picos relacionados a estrutura hexagonal estão localizados em $2\theta = 26,3^\circ$, $34,4^\circ$, $45,5^\circ$ e $46,8^\circ$, correspondendo aos planos cristalográficos (210), (220), (410) e (404), conforme a ficha JCPDS 00-021-0569. Enquanto, os picos identificados na fase ortorrômbica são encontrados em $2\theta = 13,2^\circ$, $23,9^\circ$, $27,5^\circ$, $39,6^\circ$, 50° , $53,34^\circ$, $55,68^\circ$ e $58,1^\circ$, aos planos cristalográficos (020), (110), (021), (150), (230), (211), (221), (112) e (180), de acordo com a ficha ICSD 030258. Além disso, a fase monoclinica do MoO_3 foi identificada no difratograma graças a presença de picos característicos dispostos em $2\theta = 33,7^\circ$ e $63,2^\circ$, correspondem ao grupo espacial P21/m, e $2\theta = 36,1^\circ$, $40,2^\circ$ e $59,4^\circ$, correspondem ao grupo espacial P21/n.

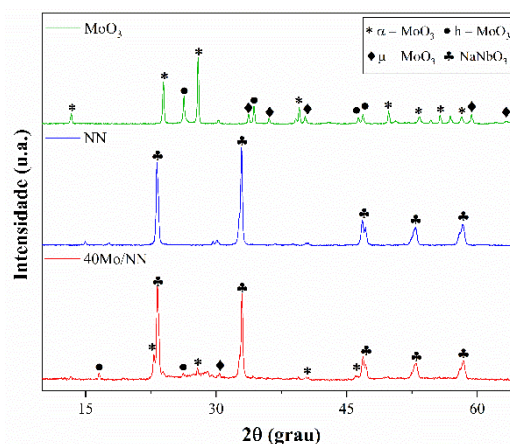


Figura 2. Padrão de DRX do MoO_3 , NN e 40Mo/NN.

O difratograma do suporte catalítico NN (padrão em linha azul) evidencia a presença de cinco picos

característicos do NaNbO_3 , com estrutura cristalina monoclinica com parâmetros de rede ($a = 3,9114 \text{ \AA}$, $b = 3,8813 \text{ \AA}$, $c = 3,9114 \text{ \AA}$) e grupo espacial $P2_1/m$ de acordo com a ficha padrão ICSD 028565. Os picos estão localizados em $2\theta = 23,18^\circ$, $32,9^\circ$, $46,76^\circ$, $52,95^\circ$ e $58,38^\circ$ e ordenados aos planos cristalográficos (010), (101), (020), (021) e (121), respectivamente. Com base na análise, a fase perovskita formada no processo hidrotermal/térmico apresenta uma estrutura ordenada e altamente cristalina, evidenciada pelos picos bem definidos no difratograma (Assis, 2017).

O resultado da análise de DRX correspondente ao catalisador 40Mo/NN (em linha vermelho no difratograma) evidencia o bom êxito do processo de impregnação do MoO_3 sobre o suporte NN, visto que os picos característicos de MoO_3 foram identificados na estrutura do catalisador. As fases encontradas incluem a hexagonal, com picos localizados em $2\theta = 16,59^\circ$ e $25,8^\circ$, conforme aos planos cristalográficos (200) e (210), respectivamente; a fase ortorrômbica em $2\theta = 23,84^\circ$, $26,4^\circ$, $39,6^\circ$ e $46,2^\circ$, ordenados aos planos de (110), (021), (150) e (061), respectivamente; e a fase monoclinica do MoO_3 identificada em $2\theta = 29,09^\circ$, referente ao grupo $P2_1/m$ e plano cristalográfico (101). Além disso, observa-se uma redução na intensidade dos picos da fase ácida do catalisador, o que pode ser atribuído à boa dispersão dos sítios ativos sobre o suporte catalítico (5). Essa dispersão eficiente está diretamente relacionada ao desempenho do catalisador na reação de transesterificação, pois favorece a interação entre os reagentes e os sítios ativos, aumentando a atividade catalítica. Além disso, uma boa dispersão da fase ativa reduz a formação de aglomerados e minimiza processos de lixiviação, garantindo maior estabilidade do catalisador ao longo do tempo (10).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do MoO_3 , NN e 40Mo/NN é apresentada pela Figura 3. Inicialmente, as Figuras 3a, 3b e 3c evidenciam a presença de aglomerados com morfologia em forma de bastonetes, característicos do MoO_3 (11). Além disso, as micrografias revelam que as estruturas cristalinas predominantes desse composto possuem simetria ortorrômbica, atribuída à influência da temperatura no processo de síntese da fase ativa, uma vez que essa variável desempenha um papel determinante na organização estrutural do composto (12).

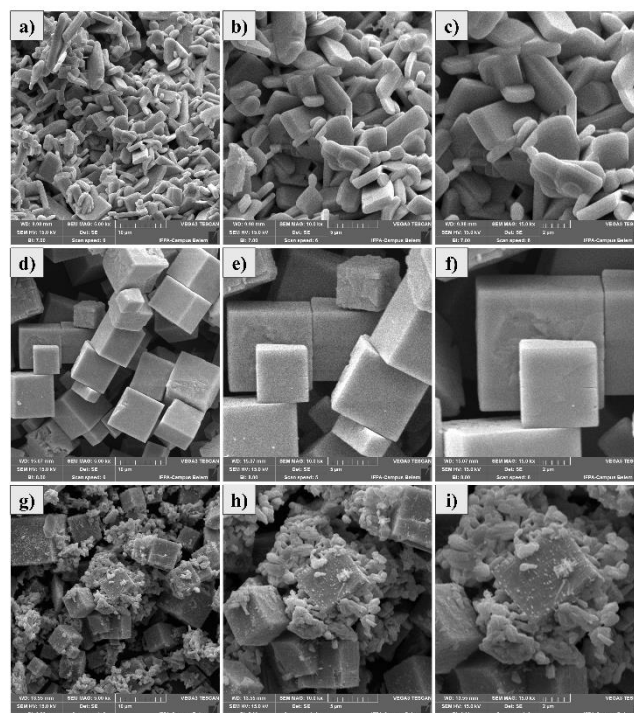


Figura 3. Imagens de MEV a) MoO_3 ampliação de 5000x, b) MoO_3 ampliação de 10000x, c) MoO_3 ampliação de 15000x, d) NN ampliação de 5000x, e) NN ampliação de 10000x, f) NN ampliação de 15000x, g) 40Mo/NN ampliação de 5000x, h) 40Mo/NN ampliação de 10000x e i) 40Mo/NN ampliação de 15000x.

As micrografias obtidas para o suporte NN, apresentadas nas Figuras 3d, 3e e 3f, revelam partículas com morfologia bem definida e formato cúbico, característico de materiais cristalinos do tipo ABO_3 , confirmando a formação esperada para esse tipo de composto (13). Além disso, nas figuras observar-se a presença de nanocubos, que evidenciam a eficiência da síntese, demonstrando que método hidrotermal e parâmetros selecionados favorecem a obtenção de uma estrutura morfológica estável (14). A Figura 3g, 3h e 3i, referente ao catalisador 40Mo/NN, ilustram a presença de partículas em forma de bastonetes aderidas à superfície de partículas cúbicas. Esse fenômeno evidencia a eficiência do método de impregnação escolhido, demonstrando uma boa dispersão da fase ativa sobre o suporte, o que pode ressaltar em uma maior atividade catalítica. Os resultados estão em concordância com a análise de DRX discutida anteriormente, reforçando as características estruturais e funcionais do catalisador.

Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A composição e o mapeamento superficial elementar dos componentes presentes no suporte NN e no catalisador 40Mo/NN são apresentados pela Figura 4 e 5. A Figura 4a exibe os resultados da composição elementar do suporte catalítico NN. O espectro EDS revela a presença dos elementos sódio (Na), nióbio (Nb) e oxigênio (O) na superfície do suporte, com concentrações percentuais de 27,73%, 60,28% e 11,98%, respectivamente, confirmando a formação da estrutura NaNbO_3 no material. Enquanto, a Figura 4b demonstra a distribuição homogênea e uniforme desses elementos, evidenciando a eficiência do método hidrotérmico utilizado na síntese do suporte.

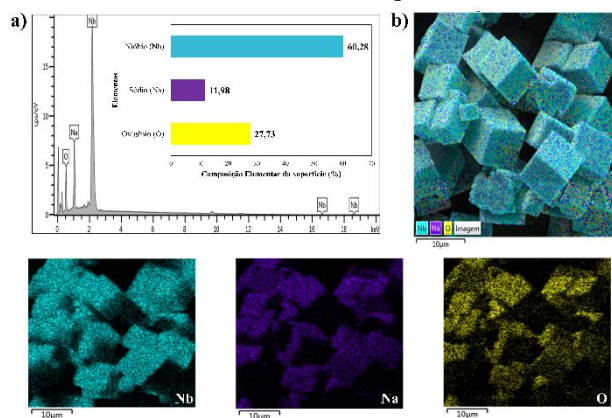


Figura 4. Espectro de EDS a) composição química e b) mapa elementar de cada elemento químico na superfície do suporte catalítico NN.

A Figura 5a apresenta os resultados da análise de EDS do catalisador 40Mo/NN, confirmando a incorporação do molibdênio (Mo) como um novo elemento químico na superfície do material. O Mo destaca-se com a maior concentração percentual, atingindo 35,32%, um valor próximo ao estipulado teoricamente, o que evidencia a eficiência do método de impregnação escolhido. Além disso, o mapeamento elementar apresentado pela Figura 5b demonstra uma distribuição uniforme do Mo sobre o suporte catalítico, resultado que corrobora com a análise complementar de DRX. Essa homogeneidade na dispersão do Mo é essencial para aumentar a atividade catalítica do catalisador suportado em estudo.

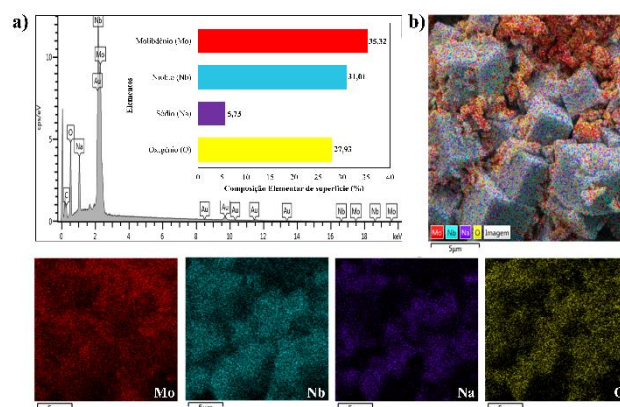


Figura 5. Espectro de EDS a) composição química e b) mapa elementar de cada elemento químico na superfície do catalisador 40Mo/NN.

Investigação de reutilização do catalisador 40Mo/NN

Uma das principais características dos catalisadores heterogêneos é a capacidade de serem reutilizados em múltiplos ciclos reacionais. Por isso, foram avaliadas as propriedades catalíticas de estabilidade e reutilização do catalisador 40Mo/NN, fatores cruciais para sua viabilidade econômica e aplicação na produção de biodiesel (15). Vale ressaltar que o estudo foi conduzido em condições reacionais otimizadas, estabelecidas em: temperatura de 175 °C, tempo de 2,5 h, razão molar MeOH:OSU de 30:1 e concentração de catalisador de 4% (m/m). A Figura 6 apresenta o estudo de reutilização.

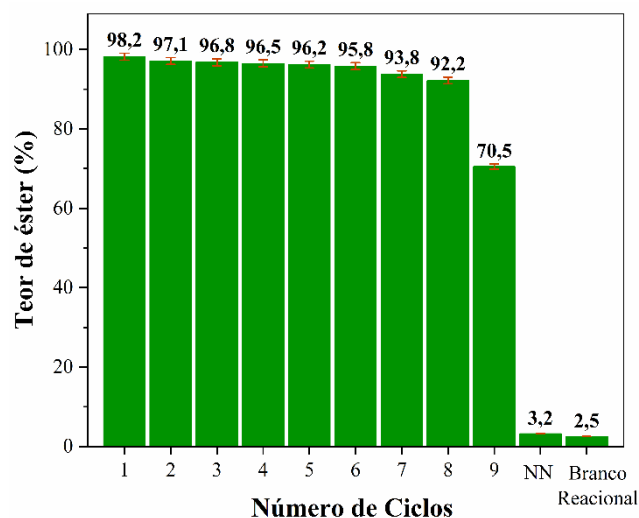


Figura 6. Investigação de reutilização do catalisador 40Mo/NN

Com base nos resultados da Figura 6, observa-se que o catalisador manteve uma alta estabilidade catalítica ao longo de sete ciclos de reutilização, com o teor de ésteres variando

de aproximadamente 97% a 92%. Esses resultados indicam uma eficiência notável do catalisador, demonstrando seu potencial para aplicações sustentáveis na produção de biodiesel. Além disso, vale ressaltar que o teor de éster de $70,5 \pm 0,27$ obtido no ciclo 9 de reação é significativamente superior aos valores registrados nas reações realizados com apenas o suporte catalítico NN ($3,2\% \pm 0,02$) e a na reação em brando ($2,5\% \pm 0,01$), na ausência do catalisador. Esses resultados não apenas reforçam a relevância da fase ativa MoO_3 na atividade catalítica do material, mas também evidenciam a superioridade catalítica do 40Mo/NN em comparação com outros catalisadores ácidos sólidos relatados na literatura (1).

No entanto, no ciclo 9, observa-se uma diminuição na atividade catalítica, evidenciada pelo teor de éster de $70,5\% \pm 0,27$, representando uma queda de 20%. Esse fenômeno pode ser atribuído a diversos fatores, como a deposição de subprodutos na superfície do catalisador e/ou lixiviação dos sítios ácidos para o meio reacional (16). Essas alterações reduzem a disponibilidade dos sítios ativos, limitando o contato dos reagentes com a superfície catalítica e, consequentemente, impacta negativamente a produção dos ésteres (17). Para melhor compreensão dessa queda na atividade catalítica, foi realizada a análise da acidez superficial do catalisador reutilizado, que apresentou um valor de $0,0154 \text{ mmol/g} \pm 0,0003$. Esse resultado indica uma perda significativa de sítios ácidos ao longo dos ciclos de reação, comprometendo a eficiência do catalisador e reforçando a influência da lixiviação na redução do teor de éster obtido.

Conclusão

Este trabalho estudou uma abordagem viável para a aplicação do novo catalisador sólido ácido 40Mo/NN na reação de transesterificação do óleo de soja usado (OSU) para a produção de biodiesel. A partir de técnicas de caracterização, como determinação da Acidez Superficial, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), foi possível verificar o sucesso dos métodos de sínteses adotados. Além disso, o estudo realizado indicou que o catalisador contendo 40% de molibdênio em sua composição final apresentou elevada atividade catalítica, além de menor custo de operação. Assim, o catalisador 40Mo/NN proporcionou um biodiesel com 98,2% de teor de éster sob condições otimizadas de reação (175 °C, 2,5 h, 30:1 e 4%). Ademais, o catalisador apresentou excelente estabilidade catalítica ao longo de oito

ciclos de reação, com teor de ésteres superiores a 92%, evidenciando sua viabilidade econômica e tornando atrativo para aplicação na produção de biodiesel.

Agradecimentos

À Universidade Federal do Para, (UFPA), à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação (PROPESP/UFPA), ao Laboratório de Catalise e Oleoquímica (LCO) e de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC/UFPA).

Referências

1. W. Xie, X. Wang, L. Guo, *Renewable Energy*. **2024**, 225, 120312.
2. Y. Patiño, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Journal of Environmental Management*. **2024**, 365, 121643.
3. S. Xia, J. Tao, Y. Zhao, Y. Men, C. Chen, Y. Hu, G. Zhu, Y. Chu, B. Yan, *Chemosphere*. **2024**, 350, 141104.
4. C. Piskin, L. Karacasulu, M. Bortolotti, C. Vakifahmetoglu, *Open Ceramics*. **2021**, 7, 100159.
5. M. A. Gonçalves, H. C. L. Santos, T. S. Ribeiro, A. C. Viegas, G. N. R. Filho, L. R. V. Conceição, *Arabian Journal of Chemistry*. **2024**, 17, 105521.
6. H.P Boehm, *Carbon*. **1994**, 32(5), 759–69.
7. F. Liu, X. Ma, H. Li, Y. Wang, P. Cui, M. Guo, H. Yaxin, W. Lu, S. Zhou, M. Yu, *Fuel*. **2020**, 266.
8. W. Feng, X. Tie, X. Duan, S. Yan, S. Fang, T. Wang, P. Sun, *Arabian Journal of Chemistry*. **2023**, 16, 104814.
9. G. Zhang, W. Xie, *Journal of Cleaner Production*. **2023**, 384, 135594.
10. R. Foroutan, S. J. Peighambardoust, M. Foroughi, N. S. Peighambardoust, B. Maleki, B. Ramavandi, *Environmental Research*. **2025**, 271, 221028.
11. K. Saini, R. Sharma, A. K. Sharma, B. Pani, A. Sarkar, *Catalysis Today*. **2025**, 445, 115092.
12. M. A. Hassan, W. Wang, B. Dong, H. Anwar, Z. Chang, et al., *Materials Today Sustainability*. **2024**, 26, 100730.
13. Z. Yang, Y. Fan, Y. Jia, X. Chen, K. Shang, S. Tang, H. Fan, W. Wang, *Ceramics International*. **2024**, 50, 42237-42246.
14. E. K. C. Pradeep, A. Chauvel, C. Abdurrahmanoglu, R. Kiebach, A. Haugen, *The Journal of Supercritical Fluids*. **2024**, 212, 106340.
15. A. L. Silva, H. B. Sales, R. J. B. Motta, et al., *Ceramics International*. **2024**, 50, 43874-43892.
16. D. R. Suminar, C. Z. Pridabi, Q. Fitriana, M. Permana, D. R. Eddy, I. Rahayu, et al., *Heliyon*. **2024**, 10, 18.
17. K. Fiala, A. Rublaim, R. Leesing, *Renewable Energy*. **2025**, 241, 122341.