Obtenção de Zeólita EMT com Porosidade Hierárquica: Aplicação na Desidratação de Glicerol

Daniele S. Oliveira123\*, Ana B.S. Girão1, Anne G.D.S. Caldeira1, Tiago P. Braga2, Alexander Sachse3, Vinícius P.S Caldeira1, Sibele B.C. Pergher2

*1Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais, Departamento de Química, 59610-090, Mossoró/RN*

*2Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares, Instituto de Química, 59072-970, Natal/RN*

*3Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP, 86073, Poitiers/France*

*\*danielequimica@hotmail.com*

Resumo/Abstract

RESUMO - Para o desenvolvimento sustentável da indústria de biodiesel, a valorização do glicerol é fundamental, mirando benefícios econômicos e ambientais. Assim, o uso da zeólita EMT hierarquizada na desidratação de glicerol é uma alternativa promissora, devido às suas propriedades como alta área específica, elevada acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica. Portanto, o objetivo deste trabalho foi gerar mesoporos na zeólita EMT afim de obter estrutura zeolítica hierarquizada por um método fácil e rápido, e avaliar sua atividade catalítica na reação de desidratação de glicerol visando a obtenção de produtos de maior valor agregado. A zeólita EMT foi hierarquizada pela primeira através do tratamento com NH4F em ultrassom na presença e ausência do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). As amostras hierarquizadas em 30 min e 1 h exibiram mesoporos mais ordenados controlados. A amostra com CTAB apresentou a razão molar Si/Al próxima da EMT indicando que está ocorrendo a hierarquização por desmetalização. Tais materiais demonstraram ser promissores na reação de desidratação de glicerol, tendo uma conversão 54% superior a EMT e obtendo como produto principal acroleína (80%).

*Palavras-chave: Zeólita EMT, Hierarquização por* *Desmetalização, Desidratação de Glicerol.*

ABSTRACT - For the sustainable development of the biodiesel industry, the valorization of glycerol is essential, aiming at economic and environmental benefits. Thus, the use of hierarchical EMT zeolite in the glycerol dehydration is a promising alternative, due to its properties such as high specific area, high acidity, thermal and hydrothermal stability. Therefore, the objective of this work was to generate mesopores in the EMT zeolite in order to obtain a hierarchical zeolite structure by an easy and fast method, and to evaluate its catalytic activity in the glycerol dehydration reaction in order to obtain higher value-added products. The EMT zeolite was first ranked through treatment with NH4F in ultrasound in the presence and absence of the surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The hierarchical samples at 30 min and 1 h exhibited more ordered controlled mesopores. The sample with CTAB presented a Si/Al molar ratio close to the EMT, indicating that the hierarchization by demetallization is taking place. Such materials proved to be promising in the glycerol dehydration reaction, having a conversion 54% higher than EMT and obtaining acrolein (80%) as the main product.

*Keywords: EMT Zeolite, Hierarchization by Demetallization, Glycerol Dehydration.*

## Introdução

A zeólita EMT (*Elf Mulhouse Two*) é comumente conhecida como o análogo hexagonal da zeólita cúbica FAU, também conhecida como EMC-2 (*Elf Mulhouse Chemistry Two*) e faujasita hexagonal (1-3).

Apresenta uma estrutura tridimensional, com os mesmos blocos de construção das gaiolas FAU, D6R e sodalita, mas difere no empilhamento de folhas de faujasita que são conectadas através de unidades D6R por uma operação de simetria de plano de espelho e, assim, formam uma estrutura cristalina hexagonal (1, 4).

Devido ao arranjo de suas unidades de construção, esta zeólita é caracterizada por um grande sistema de poros e diferentes conectividades de poros, como por exemplo com abertura de aproximadamente 0,73 x 0,73 nm vistos ao longo de [001] e abertura de aproximadamente 0,65 x 0,75 nm vistos normal para [001], os canais possuem aberturas formadas pela conexão de 12 tetraedros (chamados 12MR, do inglês *member ring*) (5).

Exibe propriedades interessantes por exemplo, alta estabilidade térmica e hidrotérmica, apresentando desempenho catalítico superior à zeólita FAU em algumas reações (6-8). Por isso, alguns estudos de modificações foram realizados para tornar esse material ainda mais atrativo como: escala nanométrica sem o uso de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (AODE) (9, 10), transformação interzeolítica (3), intercrescimento EMT/FAU (11, 12), síntese com diferentes AODE (13, 14).

No entanto, apesar de estudos de modificações na zeólita EMT, o procedimento/modificação de hierarquização pós-síntese para esta zeólita ainda é desconhecido.

Os benefícios do desenvolvimento de zeólita hierarquizada (materiais zeolíticos que exibem porosidade com no mínimo dois níveis de diâmetro de poros e interligados) incluem encurtar os comprimentos do caminho de difusão que aumentam o transporte de massa de reagentes/produtos (acesso aprimorado aos microporos através da porosidade secundaria gerada) (15, 16).

A hierarquização da zeólita EMT pode acarretar melhorias como aumento do número de sítios ácidos acessíveis à reação e redução daslimitações difusionais. Tornando-se essa zeólita ainda mais promissora para ser aplicada em diversas reações, inclusive na valorização do glicerol através da desidratação de glicerol em produtos químicos de maior valor agregado.

A valorização de glicerol pode trazer benefícios econômicos e ambientais significativos, especialmente para o desenvolvimento sustentável da indústria de biodiesel. Tendo em vista que cerca de 10% em peso da produção total do biodiesel é referente a produção de glicerol.

Assim, neste trabalho, foi investigado pela primeira vez a hierarquização da zeólita EMT com NH4F em ultrassom, variando o tempo de hierarquização na presença e ausência do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), e sua aplicação na desidratação de glicerol.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi gerar mesoporos na zeólita EMT afim de obter estrutura zeolítica hierarquizada por um método fácil e rápido, e avaliar sua atividade catalítica na reação de desidratação de glicerol visando a obtenção de produtos de maior valor agregado.

## Experimental

*Preparação dos Catalisadores.*

A síntese da zeólita EMT foi adaptada do método proposto na literatura (1). Os reagentes utilizados como fonte de silício e alumínio foram sílica Ludox 30% em peso (Sigma-Aldrich) e aluminato de sódio (Fisher), e 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano (18-coroa-6 ≥ 99,0% Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich) como fonte de sódio. A razão molar estequiométrica foi: 0,044 NaAlO2: 0,64 SiO2: 0,017 18-coroa-6: 1,17 H2O, para uma razão molar Si/Al = 3,8. O procedimento para obtenção do gel de síntese envolve as seguintes etapas: Dissolver o hidróxido de sódio em água milli-Q. Adicionar o aluminato de sódio sob agitação constante por 15 min. Adicionar 18-coroa-6 à mistura e continuar agitando por 1 h. Adicionar 30% em peso de sílica Ludox à mistura e deixa agitar por 1 h. O gel de síntese foi submetido a cristalização em autoclave de teflon revestido por aço inoxidável a 110 °C por 13 dias (312 h). Após a cristalização, o material obtido foi resfriado, filtrado, lavado com água destilada (até pH neutro) e seco a 100 ºC por 12 h. Finalmente, o material foi calcinado a 550 °C por 6 h com uma taxa de aquecimento de 1 °C min-1.

A hierarquização foi realizada utilizando 1 g de zeólita EMT calcinada em solução contendo 1,3 g de fluoreto de amônio (NH4F, Sigma-Aldrich, 98%) e 6 g de H2O, na presença e ausência (0,7 g) do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Aldrich 99%). A mistura reacional foi tratada em ultrassom, variando o tempo em: 30 min, 1, 2 e 4 h a 25 °C. Em seguida, o conteúdo foi filtrado, lavado com água destilada (até pH neutro), seco a 100 ºC por 12 h e calcinado a 550 °C por 6 h, para remover água fisissorvida e CTAB. As amostras foram codificadas como: E-D *x* *C*; onde *x* significa tempo de tratamento e *C* para amostra com CTAB.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, em um equipamento modelo Bruker D2Phaser, espectrometria de fluorescência de raios X, equipamento Bruker S2 Ranger, adsorção/dessorção de N2 77 K, equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2020 e microscopia eletrônica de varredura, modelo Zeiss Auriga 40 FEG.

*Desidratação de glicerol.*

O teste catalítico foi realizado em um reator de leito fixo, usando 100 mg da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas. Primeiro foi realizado o pré-tratamento em atmosfera de N2 num fluxo de 30 mL min-1 a 350 ºC durante 1 h. Após essa etapa, a temperatura do leito foi mantida em 250 ºC (com fluxo de N2, paralelamente, uma micro bomba de seringa contendo 10% de solução aquosa de glicerol no fluxo de 3,6 mL h-1 alimentou o topo do reator durante a reação. Por fim, foi coletado os produtos através de um sistema de condensação composto por um banho de água e sal, a cada hora. Os produtos foram analisados via cromatografia gasosa (FID-CG). A seletividade foi calculada levando em conta apenas os produtos observados nas análises de CG.

## Resultados e Discussão

A estrutura cristalina da zeólita EMT foi comprovada usando o banco de dados da *International Zeolite Association* - IZA (5). A zeólita EMT apresentou fases cristalinas de acordo com a posição das reflexões [(100), (002), (101), (110), (103), (112), (210), (211), (204), (220), (313)], semelhante ao padrão proposto pela IZA (Figura 1). Analisando os difratogramas das amostras hierarquizadas variando o tempo, verifica-se que conforme o tempo aumenta, há uma diminuição na intensidade das reflexões e, consequentemente, na cristalinidade (Tabela 1), o que é um possível indício de que o processo de hierarquização está ocorrendo, e que com o aumento do tempo está ocorrendo a destruição parcial da estrutura. Contudo, não ocorreu alteração nas posições dos picos, evidenciando que após o tratamento essas amostras ainda mantiveram a estrutura referente a zeólita EMT.

Ao comparar a amostra E-D 1 h com a amostra E-D 1 h + C (com CTAB) observar-se que as intensidades das reflexões são maiores para a amostra E-D 1 h + C, sugerindo que o CTAB está ajudando a manter a estrutura zeolítica (Figura 1).

A ausência de reflexões a baixo ângulo (Figura 2) permite descartar a formação de outras fases mesoporosas ordenadas ou material do tipo MCM-41, que pode ser formado durante o tratamento com o surfactante CTAB, em conformidade com a literatura (17).



**Figura 1.** Difratogramas da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas.



**Figura 2.** Difratogramas a baixo ângulo da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas.

Nos resultados apresentados na Tabela 1 pode-se observar que todas as amostras apresentaram um bom rendimento acima de 83%. Porém, com aumento do tempo de hierarquização ocorre uma diminuição na cristalinidade relativa, corroborando com os resultados de DRX (Figura 1), indicando que pode estar ocorrendo a destruição parcial da estrutura zeolítica. Já os valores próximos da razão molar Si/Al da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas é um indicativo de que a hierarquização está ocorrendo por desmetalização (remoção de Al e Si da estrutura zeolítica). Contudo, a desaluminação (remoção de Al da estrutura zeolítica) tende a ser mais predominante com o aumento do tempo de hierarquização.

Em contraste com a vaporização/lixiviação ácida ou alcalina, o tratamento com solução de NH4F extrai indiscriminadamente Si e Al da estrutura zeolítica. Isso se deve à formação de íons bifluoreto (HF2−) que dissolvem facilmente Si e Al (18, 19).

Além do mais, o resultado da Tabela 1 mostra que a amostra E-D 1 h + C apresenta razão molar Si/Al mais próxima da zeólita EMT quando comparada com a E-D 1 h, indicando que o CTAB está de alguma forma protegendo a estrutura da zeólita, tornando-a difícil de remover alumínio e/ou silício.

**Tabela 1.** Valores de razão molar Si/Al, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **R. molar Si/Al** | **aR. efetivo**  **% (m/m)** | **%**  **bC. relativa** |
| EMT | 4,12 | - | 100 |
| E-D 30 min | 4,47 | 96,36 | 92,33 |
| E-D 1 h | 5,56 | 89,60 | 57,62 |
| E-D 1 h + C | 4,66 | 99,03 | 60,26 |
| E-D 4 h | 5,30 | 83,84 | 15,87 |

a-Rendimento efetivo= (Massa final x (100 - perda calcinada %))/Massa inicial.

b-Cristalinidade relativa= Ʃ Área do pico da amostra/Ʃ Área do pico padrão.

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N2 a 77 K da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas. A zeólita EMT apresentou isoterma de adsorção tipo I(a), característica para sólidos microporosos segundo IUPAC (20). As amostras hierarquizadas mostraram uma combinação de isotermas tipo I(a) e tipo IV, características de sólidos micro-mesoporosos (20).

É possível observar que todas as amostras hierarquizadas apresentaram uma diminuição no volume adsorvido inicial e final quando comparado a EMT (Figura 3). Entretanto, a amostra com menor tempo de síntese (E-D 30 min) apresentou maior volume inicial adsorvido com uma histerese acentuada quando comparada às demais amostras. A amostra com maior tempo de síntese (E-D 4 h) apresentou menor volume adsorvido inicial e final. Esses resultados estão de acordo com os de DRX e cristalinidade (Figura 1 e Tabela 1), onde sugerem a destruição parcial dessa amostra (maior remoção de Al e Si ocasionado devido o tempo de tratamento de hierarquização).



**Figura 3.** Isotermas da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas.

Pode-se observar na Figura 4 a distribuição do diâmetro de poro pelo modelo BJH. A amostra E-D 30 min mostrou uma porosidade secundária na faixa inicial de mesoporos com diâmetro de poro entre 2,86 a 4,34 nm, porém com baixa intensidade, as amostras E-D 1 h e E-D 1 h + C apresentaram diâmetro de poro na faixa entre 3,37 a 7,86 nm 3,31 a 9,61 nm, respectivamente. Por outro lado, a amostra E-D 4 h apresentou formação de duas reflexões (mais largas) com máximo em 3,84 nm e em 5,66 nm, sugerindo maior formação de mesoporos menos controlados.



**Figura 4.** Distribuição do diâmetro de poro da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas.

A Tabela 2 resume as propriedades texturais obtidas da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas. Pode-se observar que com a variação do tempo há uma diminuição nos valores de área específica (SBET), área microporosa (S**µP**) e volume microporoso (V**µP**) e um aumento no volume de mesoporo (VMES) em particular para amostra com tempo maior (E-D 4 h). Esses resultados mostram que a microporosidade da EMT foi severamente afetada com o aumento do tempo. Já o uso de CTAB tornou as propriedades texturais da amostra E-D 1 h + C levemente superior a da amostra E-D 1 h, evidenciando a influência do CTAB em controlar o processo de hierarquização.

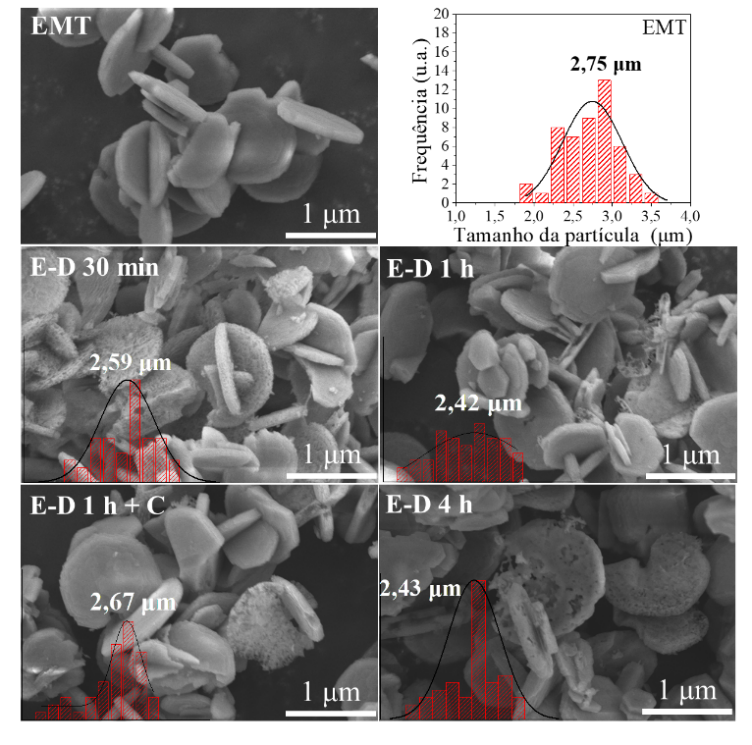
**Tabela 2.** Propriedades texturais da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Área superficial (m2g-1)** | | **Volume de poro**  **(cm3g-1)** | | |
|  | **aSBET** | **bS****µP** | **bVµP** | **bVMES** | **cVTOT** |
| EMT | 844 | 698 | 0,27 | 0,07 | 0,34 |
| E-D 30 min | 513 | 385 | 0,15 | 0,10 | 0,25 |
| E-D 1 h | 368 | 262 | 0,10 | 0,14 | 0,24 |
| E-D 1 h + C | 380 | 278 | 0,11 | 0,13 | 0,24 |
| E-D 4 h | 184 | 108 | 0,04 | 0,15 | 0,19 |

a-Critério de KEII (Rouquerol); b-*αs*-plot; c-Gurvich *p/p0*= 0,98.

As micrografias de MEV da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas (Figura 5) indicam uma morfologia de partículas de placas hexagonais característica da zeólita tipo EMT (1). Através do MEV foi possível notar mudanças na morfologia das amostras hierarquizadas, ocorrendo o aparecimento de rugosidades e vacâncias, em especial com o aumento do tempo. Indicando que o processo de hierarquização ocorre do exterior da zeólita para o interior.

Utilizando o software *ImageJ*, foi possível analisar a distribuição do tamanho das partículas e fazer um histograma de frequência. Pode-se observar que a zeólita EMT e as amostras hierarquizadas possuem tamanho médio de partícula de 2,75 μm e de 2,61-2,42 μm, respectivamente (Figura 5). A ligeira diferença no tamanho da partícula é provavelmente devido ao tratamento hierarquização.



**Figura 5.** Micrografias da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas com escala de 1 µm e 10,00 KX.

O desempenho catalítico da zeólita EMT e das amostras hierarquizadas E-D 1 h e E-D 1 h + C foi investigado na desidratação do glicerol na fase gasosa (Figura 6). A Figura 6A mostra a conversão do glicerol, pode-se observar que as amostras hierarquizadas apresentaram maior desempenho catalítico. A porcentagem de conversão inicial foi em torno de 6, 50 e 60% para as amostras EMT, E-D 1 h e E-D 1 h + C, respectivamente. O melhor desempenho das amostras hierarquizadas na conversão (desidratação do glicerol) pode estar associado à redução das limitações difusionais (devido a microporos encurtados e mesoporos formados) quanto ao aumento do número de sítios ácidos acessíveis à reação.

Já foi demonstrado na literatura que a morfologia e os poros das zeólitas podem ser ajustados de forma flexível para melhor desempenho na desidratação de glicerol (21, 22). Assim como, a geração de porosidade secundária em zeólita reduz consideravelmente as restrições à circulação de reagentes e produtos, permitindo melhor acesso aos sítios ácidos (23, 24).

No entanto, a amostra E-D 1 h + C hierarquizada na presença de CTAB apresentou melhor atividade catalítica. Apesar das propriedades texturais desta amostra estarem próximas da amostra hierarquizada sem CTAB (E-D 1 h), pode-se observar uma diferença na razão molar Si/Al (Tabela 1). As amostras EMT e hierarquizadas com e sem CTAB apresentaram razão molar Si/Al= 4,12, 4,66 e 5,56, respectivamente (a amostra com CTAB apresentou relação Si/Al mais próxima da zeólita EMT). Assim, além da porosidade secundária, a conversão de glicerol também pode estar sendo influenciada pela razão molar Si/Al.

A zeólita EMT e as amostras hierarquizadas apresentam alta seletividade para acroleína com valor em torno de 80%, sendo seletiva também para acetaldeído, acetol e outros produtos em menor quantidades (Figura 6 B, C, D e E). A maior seletividade para a acroleína pode estar relacionada aos sítios ácidos de Brønsted que são mais fáceis de acessar o centro hidroxila do glicerol para iniciar a desidratação em direção à acroleína (no entanto, caracterizações adicionais como acidez de piridina, TPD-NH3 e RMN de Si e Al são necessárias para melhor avaliar as propriedades dessas amostras).

As zeólitas com sítios ácidos de Brønsted dominantes têm sido amplamente utilizados na desidratação de glicerol, pois os sítios ácidos de Brønsted são flexíveis e interagem com o centro hidroxila do glicerol para produzir acroleína (25, 26).

A desidratação de glicerol para acroleína é desejável e essencial, pois melhora a economia da produção de biodiesel e também por causa das perspectivas emergentes de fornecer uma rota sustentável para a produção de acroleína (27).











**Figura 6.** Desidratação de glicerol com a zeólita EMT e as amostras hierarquizadas E-D 1 h e E-D 1 h + C a) Conversão de glicerol, b) Seletividade a acroleína, c) Seletividade a acetaldeído, d) Seletividade a acetol e e) Seletividade a outros produtos.

## Conclusões

O método de síntese empregado para obtenção da zeólita EMT foi eficiente, pois a zeólita obtida demonstrou cristalinidade significativa pertinente à sua estrutura zeolítica. A zeólita EMT foi hierarquizada pela primeira vez por um tratamento pós síntese, utilizando uma abordagem simples e rápida, em temperatura ambiente. A hierarquização da zeólita EMT utilizando a solução de NH4F em ultrassom na presença e ausência de CTAB foi eficiente para gerar uma porosidade secundária. O banho ultrassônico acelera substancialmente a cinética da reação e pode, portanto, reduzir o tempo de contato do material zeolítico com a solução de NH4F para minutos.

A reação de desidratação de glicerol foi utilizada para investigar a atividade catalítica na zeólita EMT e nas amostras hierarquizadas. A presença de porosidade secundária nas zeólitas hierarquizadas foi importante na conversão do glicerol, exibindo desempenho catalítico fortemente melhorado com convenções de 6, 50 e 60% para as amostras EMT, E-D 1 h e E-D 1 h + C, respectivamente.

Essa abordagem simples e rápida abre um novo caminho para aplicações potenciais da zeólita EMT hierarquizadas em processos envolvendo o uso de moléculas volumosas.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, LABPMOL, LACAM, IC2MP, UFRN e UERN.

## Referências

1. F. Delprato; L. Delmotte; J.L. Guth; L. Huve, *Zeolites,* **1990**, *10*, 546-552.
2. T. Bécue; J-M. Manoli; C. Potvin; G. Djéga-Mariadassou, *J. Catal.* **1997,** *170*, 123-131.
3. K. Matsuda; N. Funase; K. Tsuchiya; N. Tsunoji; M. Sadakane; T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019,** *274*, 299-303.
4. B. Reiprich; T. Weissenberger; W. Schwieger; A. Inayat, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2020,** *141*, 27-142.
5. *Internacional Zeolite Association*-IZA. Disponível em: www.iza-structure.org. Acesso em: 29 de março de 2023.
6. M. Stöcker; H. Mostad; T. Rørvik, *Catal. Lett.* **1994,** *28*, 203-209.
7. C. Belviso, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016,** *226*, 325-330.
8. Y. Zhou; W. Chen; P. Wang; Y. Zhang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2018,** *271*, 273-283.
9. E-P. Ng; D. Chateigner; T. Bein; V. Valtchev; S. Mintova, *Science,* **2011,** *335,* 70-73.
10. X. Li; X. Yang; X. Cheng; Y. Zhao; W. Luo; A.A. Elzatahry; A. Alghamdi; X. He; J. Su; Y. Deng, *J. Colloid Interface Sci.* **2020,** *570*, 300-311.
11. D. Gao; A. Duan; X. Zhang; Z. Zhao; H. E; Y. Qin; C. Xu, *Chem. Eng. J.* **2015,** *270*, 176-186.
12. L. Bullot; T.J. Daou; A. Simon-Masseron; G. Chaplais; J. Patarin, *C. R. Chimie,* **2016,** *19*, 475-485.
13. S. Liu; L. Li; C. Li; X. Xiong; F-S. Xiao, *J. Porous Mater.* **2008,** *15*, 295-301.
14. S. Lu; Q. Liu; H. Li; R. Han; C. Song; N. Ji; X. Lu; D. Ma, *J. Mater. Sci.* **2020,** *55*, 13737-13750.
15. J. Přech; P. Pizarro; D.P. Serrano; J. Čejka, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8263-8306.
16. L-H. Chen; M-H. Sun; Z. Wang; W. Yang; Z. Xie; B-L. Su, *Chem. Rev.* **2020,** *120*, 11194-11294.
17. N. Suárez; J. Pérez-Pariente; F. Mondragón; A. Moreno, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019,** *280*, 144-150.
18. Z. Qin; J-P. Gilson; V. Valtchev, *Curr. Opin. Chem.* *Eng.* **2015,** *8*, 1-6.
19. V. Valtchev; J.P. Gilson; Z. Qin, US 10,647,585 B2. Deposit: May 12, 2015.
20. M. Thommes; K. Kaneko; A.V. Neimark; J.P. Olivier; F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol; K.S.W. Sing, *Pure* *Appl. Chem.* **2015,** *87,* 1051-1069.
21. T.M. Neves; J.O. Fernandes; L.M. Lião; E.D. Silva; C.A. Rosa; V.B. Mortola, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019,** *275*, 244-252.
22. B. Ali; X. Lan; M.T. Arslan; S.Z.A. Gilani; H. Wang; T. *Wang, J. Ind. Eng. Chem.* **2020,** *88*, 127-136.
23. A. Fernandes; M.F. Ribeiro; J.P. Lourenço, *Catal. Commun.* **2017,** *95*, 16-20.
24. C.D. Lago; H.P. Decolatti; L.G. Tonutti; B.O. Dalla Costa; C.A. Querini, *J. Cataly.* **2018,** *366*, 16-27.
25. Y.T. Kim; K-D. Jung; E.D. Park, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011,** *393*, 275-287.
26. I. Pala-Rosas; J.L. Contreras; J. Salmones; B. Zeifert; R. López-Medina; J. Navarrete-Bolaños; S. Hernández-Ramírez; J. Pérez-Cabrera; A.A.F-M. Oca, *Catal.* **2021,** *36*, 01-26.
27. A. Abdullah; A.Z. Abdullah; M. Ahmed; J. Khan; M. Shahadat; K. Umar; M.A. Alim, *J. Clean. Prod.* **2022,** *341*, 130876.