

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DO CATALISADOR MoO_3 /SBA-15 NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Vitória de Andrade Freire; Jéssica Caroline Freitas Cavalcante, Helder de Lucena Pereira, José Jailson Nicácio Alves; Bianca Viana de Sousa.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

APLICAÇÃO DO CATALISADOR MoO_3 /SBA-15 NA PRODUÇÃO DE**Resumo**

A produção de biocombustíveis têm corroborado para a diminuição do consumo energético advindo do petróleo, tornando-se uma solução sustentável e economicamente viável de energia alternativa. O biodiesel é obtido a partir da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos na presença de um catalisador (ácido ou básico) por meio da catálise enzimática, heterogênea ou homogênea. Para este fim, são utilizados suportes porosos como a peneira molecular SBA-15, devido suas propriedades apreciáveis, alta área superficial e diâmetro de poro, suporte ideal para a ancoragem de óxidos metálicos, favorecendo seus sítios ácidos e desempenho catalítico. Objetivou-se avaliar o catalisador mesoporoso $15\text{-MoO}_3/\text{SBA-15}$ na produção de ésteres metílicos por transesterificação do óleo de soja. A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada pelo método hidrotérmico e posteriormente suportada pela técnica de umidade incipiente com 15% em massa do sal precursor do molibdênio, sendo calcinado em fluxo de ar sintético para a formação final do óxido de molibdênio. O precursor catalítico foi caracterizado por meio de suas propriedades térmicas, cristalográficas, texturais e químicas. Os testes catalíticos foram executados em reator tipo batelada seguindo as condições reacionais: em diferentes temperaturas, 100 e 150 °C, 15% de MoO_3 por 1 h. O termograma das peneiras molecular evidenciou a decomposição do sal precursor. Nos difractogramas foram identificados a formação dos picos da SBA-15 e os picos referentes ao MoO_3 . Os parâmetros texturais evidenciaram que após a incorporação da espécie ativa, reduziu o volume e diâmetro de poros, indicando a migração do MoO_3 para o interior dos poros. Nos espectros de infravermelho foi possível visualizar os picos de absorção referentes a diferentes modos vibracionais do MoO_3 . O catalisador mais efetivo, conforme as condições adotadas foi à 150 °C, com rendimento de ésteres metílicos de 74%, densidade de 0,891 kg.m^{-3} e índice de acidez igual a 0,915 mg.KOH.g^{-1} .

Palavras-chave: SBA-15, MoO_3 , biodiesel e reação de transesterificação.

Abstract

The production of biofuels has corroborated for the decrease of energy consumption coming from petroleum, becoming a sustainable and economically viable alternative energy solution. Biodiesel is obtained from the conversion of triglycerides into methyl esters in the presence of a catalyst (acid or basic) through enzymatic, heterogeneous or homogeneous catalysis. For this purpose, porous supports such as SBA-15 molecular sieve are used, due to its appreciable properties, high surface area and pore diameter, ideal support for the anchoring of metal oxides, favoring their acid sites and catalytic performance. The objective was to evaluate the mesoporous catalyst $15\text{-MoO}_3/\text{SBA-15}$ catalyst in the production of methyl esters by transesterification of soybean oil. The molecular sieve SBA-15 was synthesized by the hydrothermal method and subsequently supported by the incipient wetting technique with 15% by mass of the molybdenum precursor salt, and was calcined in synthetic airflow for the final formation of molybdenum oxide. The catalytic precursor was characterized through its thermal, crystallographic, textural and chemical properties. The catalytic tests were performed in a batch reactor following the reaction conditions: at different temperatures, 100 and 150 °C, 15% MoO_3 for 1 h. The thermogram of the molecular sieves showed the decomposition of the precursor salt. In the diffractograms the formation of the SBA-15 peaks and the MoO_3 peaks were identified. The textural parameters showed that after the incorporation of the active species, the pore volume and diameter were reduced, indicating the migration of MoO_3 into the pores. In the infrared spectra it was possible to visualize the absorption peaks referring to different vibrational modes of MoO_3 . The most effective catalyst, according to the conditions adopted was at 150 °C, with methyl ester yield of 74%, density of 0.891 kg.m^{-3} and acidity index equal to 0.915 mg.KOH.g^{-1} .

Keywords: SBA-15, MoO_3 , biofuels and the transesterification reaction.

Introdução

O processo de modernização e a industrialização fez aumentar o consumo dos derivados de petróleo, porém a sua queima libera gases que contribuem para o efeito estufa como o CO₂, NO₂, SO₃ e outros materiais particulados que causam o aquecimento global (GONÇALVES *et al.*, 2021). Nesse sentido, tem-se estudado a necessidade de substituir total ou parcial por um biocombustível obtido a partir de biomassas oriunda de uma fonte renovável, justificando a procura por alternativas energéticas economicamente competitivas e ambientalmente limpa, entre as fontes temos o biodiesel, biohidrogênio e biogás.

O biodiesel é considerado uma fonte promissora de energia renovável com perfil ecologicamente correto, não tóxico, isento de materiais particulados (ESMI, BORUGADDA, DALAI, 2022). Obtido por vários métodos, pirólise, microemulsão, esterificação e transesterificação, com catalisadores, ácidos /básicos homogêneos e heterogêneos, destacando a transesterificação por catálise heterogênea, tornando-se importante no processo de produção gerando visibilidade econômica e assim, tornando-a mais sustentável (XIE e WANG, 2020, NAYAB, *et al.*, 2022). A reação de transesterificação ocorre a partir de uma mistura de ésteres monoalquílicos por meio da reação química entre gorduras ou óleo com álcool na presença de catalisador (MUNYENTWALI, *et al.*, 2022).

Sólidos porosos tem sido estudado como potencial para ser aplicado na produção de biodiesel entre eles as peneiras moleculares (CARDOSO, *et al.*, 2022). As peneiras moleculares mostram-se ideais para o processo de estabilização de metais ou óxidos metálicos, originando materiais com alta dispersão destes sobre as superfícies interna e externa do suporte catalítico (TAGUCHI; SCHUTH, 2005).

Dentre elas encontra-se a SBA-15, com elevada área superficial, estrutura mesoporosa hexagonal unidimensional (P_{6mm}), interconectada por microporos, com um arranjo mesoporoso altamente ordenado, e acessibilidade a moléculas de alta massa molecular, devido ao seu elevado diâmetro de poros (MEYNEN, COOL, VAANSANT, 2009, ÁLVAREZ *et al.*, 2016). Com o intuito de auxiliar suas características catalíticas são suportadas com óxidos metálicos, entre os diversos catalisadores estudados e aplicados, o óxido metálico a base de MoO₃ tem se destacado devido sua ampla aplicação.

Com destaque para a sua aplicação na produção de biodiesel devido a sua associação anos processos de redução e oxidação, seu alto estado de oxidação, possibilita sua atuação como sítios ácidos de Lewis ou Brønsted-Lowry (BAIL, 2012). Utilizado em reações de isomerização, oxidação de alquenos, desidratação de álcoois e na dessulfurização do petróleo, além de se destacar na produção de biodiesel nas reações de esterificação e transesterificação para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (ZHANG, *et al.*, 2009, FREIRE, 2021, FIGUEIREDO *et al.*, 2020, CARDOSO, *et al.*, 2022).

Baseado nesse contexto, este trabalho objetivou aplicar o catalisador MoO₃/SBA-15 na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de ésteres metílicos de forma, que atenda os padrões exigidos pela resolução da ANP nº51/2015 para o biodiesel.

Metodologia

Síntese da peneira molecular SBA-15-(S-15)

A S-15 foi sintetizada conforme Zhao *et al.*, 1998(a) e adaptada por Costa, *et al.*, 2015. Inicialmente o Pluronic P123, etanol (EtOH) a solução de ácido clorídrico (2M) e água deionizada foram agitados até completa dissolução do Pluronic. O gel formado foi envelhecido por 20 h a 35 °C. Seguindo para tratamento térmico por 24 h a 80 °C. O gel formado foi lavado até pH ~ 7 e seco a 60 °C por 24 h e ativada por calcinação com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ em ar sintético à 550 °C por 5 h.

Incorporação do heptamolibdato de amônio

A incorporação do molibdênio foi realizada pelo método de umidade incipiente. O volume da solução de heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ utilizado como precursor para obter o MoO_3 foi disperso na peneira S-15 para obter o teor de 15% de MoO_3 utilizado foi de acordo com a quantidade do volume de poros da peneira obtido pelo método de BET ($1 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). O suporte catalítico, foi seco à 60°C por 24 h e ativado sob fluxo de ar à 500°C por 5h.

Caracterizações dos suportes e do catalisador

Termogravimetria TG/DTG: As análises térmicas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob vazão de ar sintético $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Difração de Raios-X (DRX): Os difratogramas foram registrados utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s com varredura entre $2\theta = 1,5$ e 60° .

Fisissorção de N_2 (BET): Os materiais foram caracterizados a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio N_2 a 77 K utilizando o equipamento da Quantachrome Instruments version 3.01. A área específica de BET foi calculada pelo método de (Brunauer-Emmet-Telle BET). A distribuição do tamanho de poros e o volume dos poros foram calculados por meio do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Estes métodos são importantes para a determinação das propriedades texturais, como áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR): Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker FT-IR Vertex 70 em pastilhas de KBr e espectros registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Avaliação catalítica

O catalisador $15\text{-MoO}_3/\text{SBA-15}$ foi avaliado na reação de transesterificação a partir das condições fixas: razão óleo de soja: metanol 1:20, pressão autógena, 2% de catalisador, 1 h e temperatura de 100 e 150°C , a mistura foi agitada em um reator de aço inoxidável tipo batelada fechada modelo 4848 PAAR, agitador mecânico, controlador de tempo e temperatura. Após decorrer o tempo reacional, foi transferido para funil de decantação, permanecendo por 24 h, sendo lavado em dois ciclos: primeiro com uma solução a 10% de ácido clorídrico HCl a 2M; e em seguida com água deionizada até atingir $\text{pH}=7,0$. O óleo foi deixado em repouso com o agente dessecante, MgSO_4 por 24 h e centrifugado.

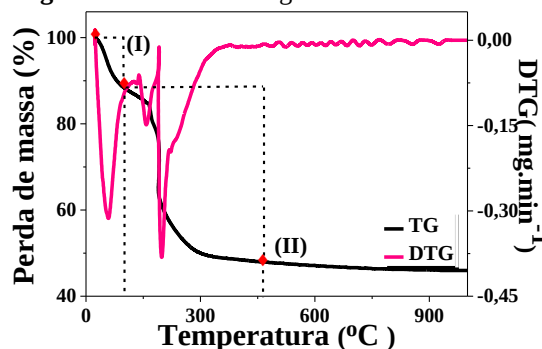
Caracterizações dos óleos transesterificados

A *cromatografia gasosa* foi realizada para determinar os percentuais de ésteres metílicos utilizando um cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX. A *densidade* foi obtida utilizando o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100, seguindo as normas EN ISO 3675/12185 e ASTM D1298. O *índice de acidez* foi medido conforme a norma ASTM D664 e EN 14104, por titulação utilizando uma solução de éter etílico e álcool etílico (2/1), utilizando hidróxido de potássio 0,1 M.

Resultados e Discussão

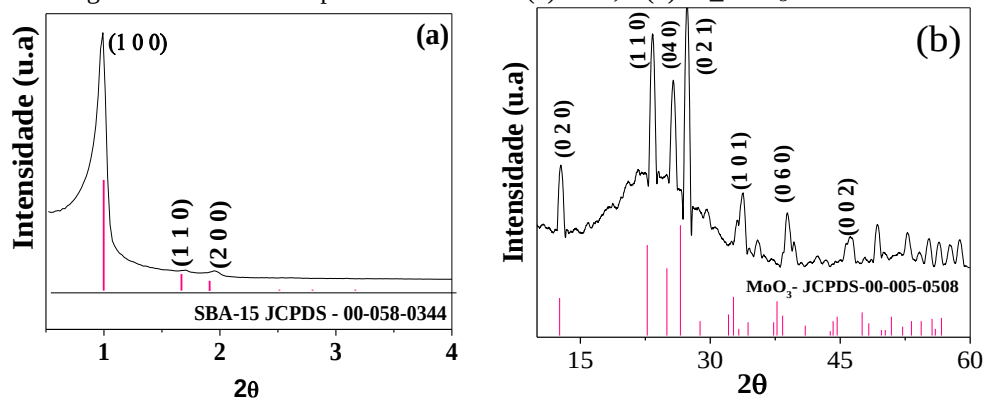
A Figura 1 mostra a curva da análise termogravimétrica da peneira molecular S-15.

Figura 1- Análise termogravimétrica da S-15.



A Figura 1 (a), mostra dois eventos. O evento (I) na faixa de 23 a 98 °C, com perda de 11,55%, e o evento (II) entre 98 e 460 °C, com perda de 39,83% (FREIRE, 2021, FIGUEIREDO, 2020) que são atribuídos a evaporação da água e demais materiais voláteis fisissorvidos na superfície porosa da S-15; e a decomposição do agente direcionador estrutura (P_{123}).

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas da peneira molecular.

Figura 2 - Difratogramas de raios-X da peneira molecular: (a) S-15, e (b) 15_MoO₃/S-15.

A Figura 2a, apresenta os padrões cristalográficos da peneira molecular S-15, identificados em $2\theta = 0,98, 1,70$ e $1,94^\circ$, correspondentes aos índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), padrões compatíveis com a estrutura mesoporosa hexagonal, confirmada pela carta cristalográfica nº JCPDS-00-058-0344 conforme relatado por (COSTA, *et al.*, 2015; NISREEN, *et al.*, 2022). Na Figura 2b verifica-se o aparecimento dos picos α -MoO₃ entre $2\theta = 12,74$ a 46° identificado por meio da carta cristalográfica nº JCPDS 00-005-0508 e na literatura por (LIM, *et al.*, 2018, ZHAO, *et al.*, 2020 (b), FREIRE, 2021, GONÇALVES, *et al.*, 2021, SILVA *et al.*, 2022).

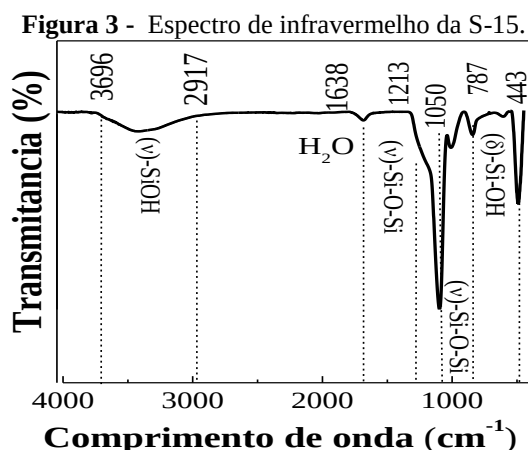
Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros da peneira molecular S-15 e 15MoO₃/SBA-15.

Tabela 1 - Parâmetros texturais para a peneira molecular obtidos a 77K.

Peneira molecular	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	$D(\text{Å})$
SBA-15	815	0,74	0,09	0,64	50,36
15MoO ₃ /SBA-15	346	0,35	0,04	0,39	49,99

Na Tabela 1 notou-se que a peneira S-15 apresentou elevada área superficial, volume e diâmetro de poro semelhante ao reportado por (FREIRE, 2021, ZHAO, *et al.*, 2020(b)). Porém, após a incorporação do MoO_3 , ocorreu a redução de 42,45% para a área superficial e de 47,3% no volume de poro, esta condição está relacionada com a migração do MoO_3 para os microporos, ocasionado devido à interação da estrutura da S-15 com o óxido de molibdênio, foram reportado por (GONZALEZ, *et al.*, 2018, PENG *et al.*, 2020).

A Figura 3 apresenta o espectro de absorção da peneira S-15 na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .



A Figura 3 mostra bandas do modo de vibração de estiramento Si-O-Si em 1060, 806 e 443 cm^{-1} as vibrações de estiramento de Si-O-Si ou Si-OH são atribuídas bandas de absorção em 787 cm^{-1} . O pico de absorção em 961 cm^{-1} é gerado pela presença de sítios ativos defeituosos na estrutura mesoporosa e a banda simétrica em 806 cm^{-1} , típica de silicatos e aluminossilicatos; e o modo de vibração na inflexão em 556 cm^{-1} correspondente as vibrações simétricas de Si-O-T (δ) (FREIRE, 2021; FIGUEIREDO *et al.*, 2020). Notaram-se as bandas fortes, largas e intensas da ligação H_2 gerada devido à interação dos grupos hidroxilas da superfície (-OH) entre 3696 e 2917 cm^{-1} (NISREEN *et al.*, 2022).

Avaliação catalítica e caracterização dos óleos transesterificados

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos óleos transesterificados.

Tabela 2 - Parâmetros específicos dos óleos transesterificados para os catalisadores de molibdênio.

Catalisadores	Densidade (g.cm^{-3})	Índice de Acidez (mg.KOH)	Conversão (%)
	0,850-0,900	< 0,5	>96,5
15_ MoO_3 /SBA-15 (100°C)	0,912	0,233	16,5
15_ MoO_3 /SBA-15 (150°C)	0,891	0,915	74

A partir da análise da Tabela 2 observou um incremento de 57,5% na conversão de ésteres metílicos (100 $\rightarrow$ 150 °C), este resultado reflete a mesoporosidade da S-15 contribuindo para dispersão do MoO_3 na superfície e assim, maior área de contato entre a fase ativa e os triglicerídeos no meio, porém com acidez alta que é atribuída a lixiviação do molibdênio para o biodiesel. De acordo com Mapossa *et al.*(2020) atribuíram este fato a reversibilidade da reação de transesterificação que

conduz para redução de rendimento maiores de ésteres metílicos de ácidos graxos e produção de sabão para temperaturas baixas.

Conclusões

A partir das caracterizações, da peneira molecular S-15 notou-se a presença dos picos do MoO_3 , e com a incorporação da fase ativa ocorreu a redução da área e volume de poro causado pela dispersão do óxido e as bandas dos grupos orgânicos específicas. Os resultados dos óleos transesterificados demonstraram que a temperatura de 150 °C influenciou na conversão dos triglicerídeos.

Referências Bibliográficas

- ÁLVAREZ, M. G.; CHIMENTÃO, R. J.; TICHIT, D.; SANTOS, J. B. O.; DAFINOV, A.; MODESTO-LOPEZ, L. B.; ROSELL-LLOMPART, J.; GUELL, E. J.; GISPERT-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; MEDINA, F. Synthesis of tungsten carbide on Al-SBA-15 mesoporous materials by carburization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p.19-28, 2016.
- BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- COSTA, F. O., MISAEL, C. G. A., SILVA, A. M., SOUSA, B. V. (2015). Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using ethanol as co-solvent. **Adsorption**, v.21, n. 8, p.671–676, 2015.
- CARDOSO, ARDOSO, R.K.P.; SILVA, G.V.A.; ALVES, B.T.S; FREIRE, V.A; ALVES, J.J.N.; BARBOSA, B.V.S. Evaluation of the effect of Si/Mo and oil/alcohol ratios in the production of biodiesel from soybean oil. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n.9, p 104074, 2022.
- ESMI, F.; BORUGADDA, V.B.; DALAI, A.K. Heteropoliácidos como catalisadores de ácidos sólidos suportados para produção sustentável de biodiesel usando óleos vegetais: uma revisão. **Catálise hoje**, 2022.
- FREIRE, V. A. **Avaliação de catalisadores $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}/\text{SBA-15}$ na produção de biodiesel**. 2021. 157f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2021.
- FIQUEIREDO, J.S.B.; ALVES, B.T.S.; FREIRE, V.A.; ALVES, J.J.N.; BARBOSA, B.V.S. Preparation, characterization and evaluation of x- $\text{MoO}_3/\text{Al-SBA-15}$ catalysts for biodiesel production. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v.10, n.1, p.1-15, 2021.
- Gonçalves, M.A.; MARES, E.K.L.; ZAMIAN, JR.; FILHO, G.N.R.; CONCEIÇÃO, L.R. **Otimização estatística da produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha residual usando catalisador heterogêneo de ácido magnético $\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$** . **Combustível**, v.304, p. 121463, 2021.
- GONZÁLEZ, J.; WANG, J.A.; CHEN, L.; MANRÍQUEZ, M.; SALMONES, J.; LIMAS, R.; ARELLANO, U. Quantitative determination of oxygen defects, surface Lewis acidity, and catalytic properties of mesoporous $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 263, p. 100-114, 2018.
- LIM, T.H.; NAM, K.; SONG, I.K.; LEE, K-Y.; KIM, D.H. Effect of Si/ Al_2 ratios in Mo/H-MCM-22 on methane dehydroaromatization. **Applied Catalysis A: General**, v.552, p.11-20, 2018.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VAANSANT, F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p.170 - 223 2009.

MAPOSSA, A. B., DANTAS, J., COSTA, A. C. F. M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanomagnetic catalyst: Kinetic study. **International Journal of Energy Research**, v.44, p. 6674-6684, 2020.

MUKHTAR, A., SAQIB, S., LIN, H., HASSAN SHAH, M. U., ULLAH, S., YOUNAS, M., REZAKAZEMI, M., IBRAHIM, M., MAHMOOD, A., ASIF, S., & BOKHARI, A. Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p.112012, 2022.

MUNYENTWALI, A., LI, H., YANG, Q. Review of advances in bifunctional solid acid/base catalysts for sustainable biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 633, p. 118525, 2022.

NAYAB, R.; IMRAN, M.; RAMZAN, M.; TARIQ, M.; TAJ, M.B.; AKHTAR, M.N; IQBAL, H.M. Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review. **Fuel**, v. 328, p. 125254, 2022.

NISREEN, A.A.; ZIAD, T.A.; HASAN, SH. M.; HUSSEIN, G.S.; M.A.A.; NOORI, M.C.S.; TALIB, M.A. Modification of SBA-15 mesoporous silica as an active heterogeneous catalyst for the hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane. **Heliyon**, v.8n.6.p.0937, 2022.

PENG, H.; MIN, L.; QUIU-LIAN, C. MoO₃/Al-SBA-15 modified catalyst and its application in coal tar hydrocracking. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v.48, n.9, p.1079-1086, 2020.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.77, n.1, p.1-45, 2005.

SILVA, A.L.; FARIAS, A.F.F.; MENEGHETTI, S.M.P; FILHO, A.S.; COSTA, A.C.F. Optimization of biodiesel production via transesterification of soybean oil using α -MoO₃ catalyst obtained by the combustion method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n.8, p.104012, 2022.

XIE, W.; WANG, H. Líquido iônico sulfonado polimérico imobilizado em compósitos de Fe₃O₄/SiO₂ estruturados núcleo-casca: Um catalisador magneticamente reciclável para transesterificação e esterificações simultâneas de óleos de baixo custo para biodiesel. **Energia Renovável**, v.145, p.1709-1719, 2020.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer synthesis of mesoporous sílica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, (5350), p. 548-552, 1998(a).

ZHAO, P., CHEN, J., YU, H., CEN, B., WANG, W., LUO, M., & LU, J. (2020). Insights into propane combustion over MoO₃ promoted Pt /ZrO₂ catalysts : The generation of Pt-MoO₃ interface and its promotional role on catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v.391, p.80–90, 2020(b).

ZHANG, Y.; DUAN, L.; ESMAELLI, H.A review on biodiesel production using various heterogeneous nanocatalysts: Operation mechanisms and performances. **Biomass and Bioenergy**, v. 158, p.106356, 2022.