

APLICAÇÃO DE ELETRODO DE BDD PARA ELETROGERAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A PARTIR DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL

Letícia M. G. da Silva¹; Letícia G. A. Costa¹; José Eudes Lima Santos¹; Amanda Duarte Gondim¹; Elisama V. dos Santos¹; Carlos A. Martínez-Huitle¹

¹*Institute of Chemistry, Environmental, and Applied Electrochemistry Laboratory, Federal University of Rio Grande do Norte, Lagoa Nova, CEP 59078-970, Natal, RN, Brazil.*

Palavras-Chave: Glicerol, Ácidos carboxílicos, Hidrogênio

Introdução

O avanço da industrialização leva ao aumento da demanda por energia limpa, gerando interesse por fontes renováveis. Assim, é necessário desenvolver alternativas sustentáveis e renováveis para satisfazer as necessidades energéticas atuais. Como alternativa, o uso do biodiesel apresenta-se como uma técnica econômica e ambientalmente viável (Alaba et al., 2021; Malayil et al., 2023).

Portanto, o uso de biocombustíveis reduz alguns impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis. O processo de transesterificação é o mais utilizado para produção de biodiesel, podendo ser realizado através de catálise ácida, catálise enzimática ou catálise básica, que normalmente é mais comum devido ao maior rendimento da reação. A reação de transesterificação catalisada por base promove a produção de combustível e glicerol pela mistura de triglicerídeos com metanol e hidróxido de sódio/potássio ou metóxido de sódio como catalisador homogêneo. E o aumento dessa produção leva ao aumento da oferta desse glicerol que é gerado como subproduto (Braun et al., 2023; Kuo et al., 2024a; Musharavati et al., 2024; Ong et al., 2021)

Converter glicerol em compostos de maior valor agregado e diversas aplicações industriais, como dihidroxiacetona (DHA) (Wang et al., 2024), gliceraldeído (GALD) (Jung et al., 2023), ácido glicérico (GLA) (H. Yan et al., 2020), ácido fórmico (Xia et al., 2024) e outros produtos, podem ser obtidos a partir de diferentes técnicas como carboxilação (Sahani et al., 2023), desidratação (Sasaki et al., 2024), esterificação (Mou et al., 2021), hidrogenólise (Rajjak Shaikh et al., 2024) ou através da reforma do glicerol (Qureshi et al., 2022). As vantagens da oxidação eletroquímica estão no fato de as reações ser realizadas em meio aquoso, com baixas temperaturas e pressões, sem a necessidade de utilização de oxidantes químicos e ao mesmo

tempo pode ser realizada utilizando recursos renováveis (Braun et al., 2023; Feng et al., 2023; Simões et al., 2012).

Devido aos diferentes produtos que podem ser formados, dependendo das condições de reação (corrente ou potencial aplicado, pH do eletrólito, concentração, tempo de reação), o controle da ocorrência de oxidação e da seletividade dos produtos formados pode ser realizado através dessas diferentes variáveis. (Guschakowski & Schröder, 2021; Nair et al., 2023; Simões et al., 2012).

Na oxidação eletroquímica, diferentes materiais anódicos podem promover diferentes processos de oxidação. Os ânodos podem ser ativos, que promovem a oxidação direta, ou inativos, que promovem a oxidação indireta, dependendo de suas características. O diamante dopado com boro (BDD) é um ânodo não ativo que possui alto potencial de evolução de oxigênio e alta durabilidade mecânica, sendo uma alternativa interessante para promover a oxidação do glicerol (Bezerra et al., 2023; Long et al., 2023; Nunes de Moraes et al., 2023a; Zhou et al., 2011)

Dentre os produtos que podem ser formados pela oxidação eletroquímica do glicerol, destaca-se o ácido fórmico, pois a demanda por essa substância poderá aumentar nos próximos anos no cenário energético, por se tratar de uma molécula transportadora de hidrogênio e essa demanda poderá se tornar maior que a capacidade de produção atual deste produto (Han et al., 2020; Vehrenberg et al., 2023).

Este trabalho tem como objetivo promover a conversão de glicerol em ácido fórmico utilizando diamante dopado com boro (BDD) avaliando o comportamento de oxidação em diferentes eletrólitos de suporte, monitorando a formação de ácidos carboxílicos por cromatografia iônica. Apresentando uma alternativa para promover o aproveitamento de resíduos da indústria de biocombustíveis para a produção de produtos de valor agregado a partir da oxidação eletroquímica.

Material e Métodos

Reagentes químicos

Os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico ou de alta pureza. O glicerol utilizado na preparação do efluente sintético foi fornecido pela CRQ (Brasil). Ácido sulfúrico (H_2SO_4) fornecido pela Neon, Brasil; sulfato de sódio (Na_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH) fornecidos pela Synth (Brasil) foram utilizados como eletrólitos de suporte.

Sistema Eletroquímico

Foram estudadas duas configurações diferentes do sistema eletroquímico: o reator dividido e o não dividido. O reator não dividido é composto por dois eletrodos, envoltos por uma caixa de acrílico com dimensões de $10,0 \times 7,5 \times 1,7$ cm, com entrada e saída de fluxo e conexões pré-perfuradas. A eletrólise do efluente sintético contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol foi realizada utilizando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes eletrólitos suporte (Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaOH).

No reator dividido, uma membrana polimérica é utilizada para separar os compartimentos catódico e anódico da célula, onde ocorre respectivamente a produção de H_2 e a eletrooxidação do efluente. Um fluxo constante contendo o efluente de glicerol sintético passa através do compartimento anódico, enquanto o compartimento catódico foi preenchido com a solução eletrolítica de suporte na mesma concentração que o compartimento anódico.

Os experimentos foram realizados com densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} com concentração de eletrólito de suporte de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , H_2SO_4 ou NaOH . O gás H_2 produzido foi coletado em um béquer invertido utilizando o método de deslocamento de água conectado diretamente ao compartimento catódico. O eletrodo BDD/Nb com área de $20,8 \text{ cm}^2$ foi utilizado como ânodo, enquanto uma malha de Ni-Fe foi utilizada como cátodo. A eletrooxidação foi realizada durante 360 min, à temperatura constante de 298 K, utilizando uma bomba peristáltica com vazão constante de $3,32 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Técnicas analíticas

A determinação dos ácidos orgânicos nas amostras coletadas foi realizada com um Sistema de Cromatografia de Íons Dionex, modelo ICS 2000 (Sunnyvale, CA, EUA), equipado com gerador de eluente integrado (hidróxido de potássio), modelo RFIC-EG (cartucho EGC III KOH) e um supressor de membrana ADRS 600 de 2 mm. Os sinais de condutividade foram medidos com uma célula de condutividade aquecida DS6 e os cromatogramas foram adquiridos e registrados usando o software Chromeleon, versão 6.8 (Dionex). A separação foi realizada com uma coluna analítica Ion-Pac AS19 (2×250 mm) e uma coluna de guarda IonPacAG19 (2×50 mm) para proteger a coluna analítica. O eluente foi bombeado a uma vazão de $0,25 \text{ mL min}^{-1}$ usando um programa de gradiente com solução de hidróxido de potássio: 0–12 min (5 a 10 mmol L^{-1}); 12 a 30 min aumentando linearmente para 30 mmol L^{-1} ; e em 30 min passou para 40 mmol L^{-1} , permanecendo nesta concentração até 32 min, onde retornou à concentração inicial para equilibrar a coluna para a próxima injeção. As amostras foram injetadas usando um amostrador automático AS40 e um injetor de loop de $10 \text{ }\mu\text{L}$. Uma corrente de 31 mA foi

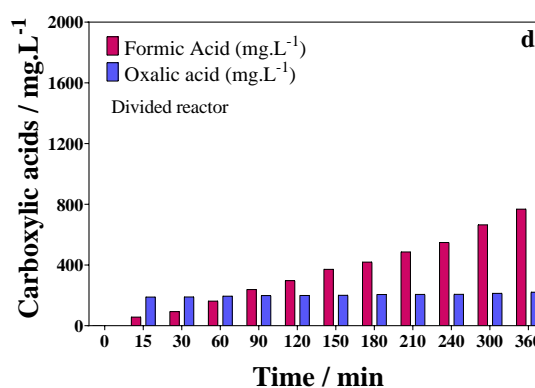
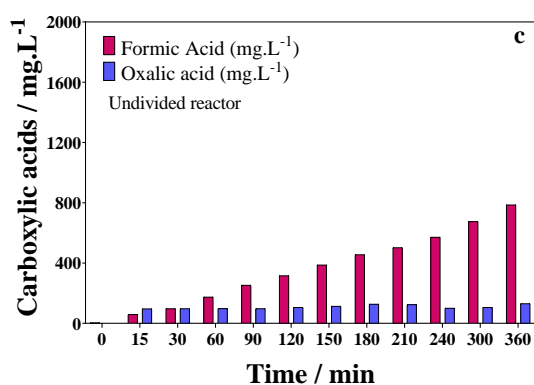
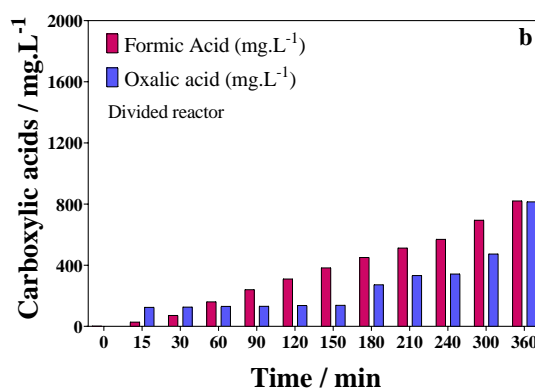
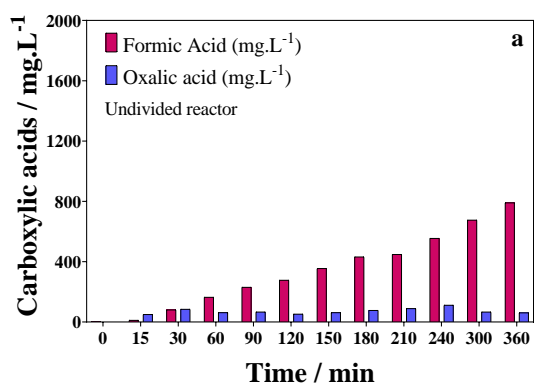
aplicada ao dispositivo supressor. As eficiências Faradaicas para a conversão de GLY em ácido fórmico (FA) foram calculadas por (Song et al., 2023; Xu et al., 2021; Y. Yan et al., 2024):

$$FE = \frac{8 \times n(\text{FA}) \times F}{3 \times Q} \times 100 \quad (2)$$

onde $n(\text{FA})$ é a quantidade total (em unidades de moles) de FA obtida por eletrooxidação, F é a constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$), Q é a carga total que passa pela célula eletroquímica.

Resultados e Discussão

De acordo com o que foi proposto nesse trabalho, foi observada uma produção de ácidos carboxílicos que depende do tipo de eletrólito utilizado e da configuração do reator eletroquímico.



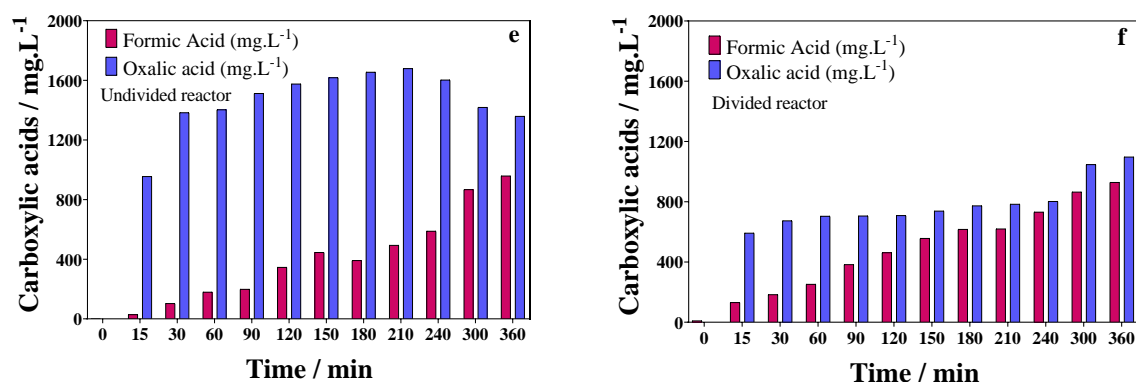


Figura 1 – Evolução da concentração de ácidos carboxílicos ao longo do tempo de oxidação utilizando reator não dividido e dividido com diferentes eletrólitos Na_2SO_4 (a e b), H_2SO_4 (c e d) e NaOH (e e f) com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizando o eletrodo Nb/BDD ($20,8 \text{ cm}^2$) como ânodo.

A Figura 1 mostra a evolução da produção de ácido fórmico utilizando BDD como ânodo no sistema eletroquímico. A oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol gerou, em reator não dividido, após 360 minutos 790 mg L^{-1} de ácido fórmico utilizando Na_2SO_4 como eletrólito, 786 mg L^{-1} quando utilizado H_2SO_4 e $958,6 \text{ mg L}^{-1}$ quando NaOH foi usado. Ao utilizar reator foram produzidos 821 mg L^{-1} com Na_2SO_4 , $768,7 \text{ mg L}^{-1}$ ao utilizar H_2SO_4 e 928 mg L^{-1} com NaOH como eletrólito. Ao utilizar BDD como ânodo, houve maior produção de ácido fórmico ao utilizar NaOH como suporte eletrolítico independente do tipo de reator utilizado.

Também foi possível avaliar a produção de ácido oxálico promovendo a oxidação com ânodo BDD, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte, foram produzidos 61 mg L^{-1} no reator não dividido e 815 mg L^{-1} no reator dividido, produção utilizando H_2SO_4 como eletrólito gerou 130 mg L^{-1} em um reator não dividido e 231 mg L^{-1} em um reator dividido, com NaOH como eletrólito suportando 1358 mg L^{-1} quando usando um reator não dividido e 1096 mg L^{-1} quando usando um reator dividido.

Porém, ao utilizar NaOH como suporte eletrolítico, com reator não dividido, houve aumento linear na produção de ácido oxálico, que atingiu 1679 mg L^{-1} após 210 minutos e após esse tempo a concentração de ácido oxálico diminuiu até os 360 mg L^{-1} nos minutos finais.

A oxidação do glicerol é facilitada em meios de pH elevado, pois à medida que o pH aumenta, maior é a concentração dos produtos. Segundo a literatura, a seletividade ao ácido fórmico deverá diminuir consideravelmente. Num ambiente ácido, a oxidação do glicerol ocorre em menor grau, mas a seletividade para o ácido fórmico seria maior. Entretanto, observa-se que a oxidação em meio básico utilizando NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte gerou

maior quantidade de ácido fórmico na oxidação utilizando o eletrodo BDD, sendo 958 mg L^{-1} para o reator não dividido e 928 mg L^{-1} para o reator dividido (Nascimento et al., 2022).

A oxidação do glicerol em ambiente alcalino pode formar gliceraldeído, diidroxiacetona, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido fórmico com conversão de até 50%. No entanto, uma desvantagem desta ocorrência em pH elevado está associada à baixa estabilidade de alguns dos produtos formados, pois podem sofrer dimerização catalisada por base ou condensação aldólica (Guschakowski & Schröder, 2021).

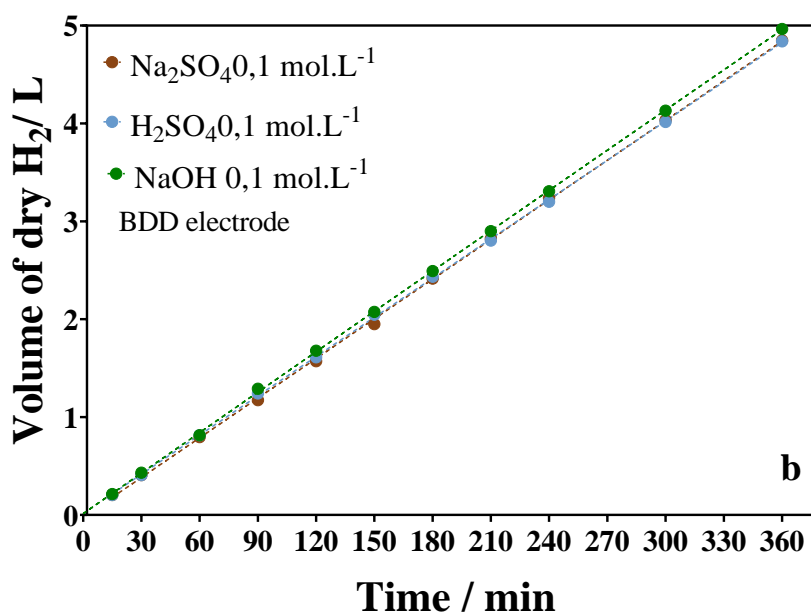


Figura 2 – Volume de hidrogênio seco produzido em função do tempo de eletrooxidação aplicando 90 mA cm^{-2} . Utilizando diferentes eletrólitos Na_2SO_4 (a e b), H_2SO_4 (c e d) e NaOH (e e f) com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para enriquecer o processo de oxidação é possível, além de produzir compostos com maior valor agregado, produzir também gás hidrogênio através da separação do reator por uma membrana polimérica que divide os compartimentos cátodo e ânodo. Ao utilizar um reator dividido, é possível avaliar a produção de hidrogênio, que ocorre no compartimento catódico, durante o processo de oxidação.

A produção não apresentou variação considerável com os diferentes eletrólitos utilizados, com produção média de $4,8 \text{ L}$, quando utilizada densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} , durante 360 minutos.

Nos experimentos realizados, foi coletado hidrogênio produzido através de fontes renováveis durante o processo de oxidação do glicerol, o volume do gás foi corrigido para retirar a quantidade de vapor d'água acumulado. A produção de hidrogênio variou linearmente com o tempo de eletrólise, independente do ânodo ou tipo de eletrólito utilizado, conforme pode ser visto na figura 2 (Oliveira et al., 2023), (Câmara Cardozo et al., 2022). O volume de hidrogênio produzido a uma densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} , durante o tempo de eletrólise de 360 minutos foi estimado pela equação:

$$V_t = \frac{M * i * t}{n * F * \rho}$$

Onde V_t é o volume teórico do hidrogênio, M é a massa molar do H_2 (Kg mol^{-1}), i é a intensidade da corrente aplicada (A), t é o(s) tempo(s) de oxidação, n é o número de elétrons que ocorreram na ocorrência (2 para hidrogênio), F é a constante de Faraday ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$) e ρ é a densidade do gás hidrogênio ($0,0818 \text{ Kg m}^{-3}$).

Portanto, a produção de hidrogênio via eletrólise pode ser lucrativa quando associada à oxidação de produtos disponíveis em larga escala, como o glicerol, que pode ser facilmente oxidado e, portanto, pode ser utilizado como reação anódica para a produção eletrolítica de H_2 (Martín-Yerga et al., 2021).

Conclusões

Neste estudo, o desempenho de ânodos BDD para a oxidação de glicerol a ácidos carboxílicos foi avaliado com diferentes tipos de eletrólito de suporte (Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaOH) e configurações de células eletroquímicas (divididas e indivisas) em modo galvanostático aplicando 90 mA cm^{-2} por 360 minutos. A produção simultânea de hidrogênio na célula dividida também foi monitorada. Os resultados revelaram que o meio $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi mais eficiente na oxidação do glicerol a ácido fórmico e ácido oxálico. Com o ânodo de BDD foi possível obter eficiências de 13,26% para ácido fórmico e 26,42% para ácido oxálico em meio $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A produção de hidrogênio na célula dividida foi independente do eletrólito e do ânodo utilizados, com eficiência faradaica de H_2 variando entre 90 e 100%.

A produção de ácido fórmico e ácido oxálico foi afetada pela configuração da célula eletroquímica e pelo tipo de eletrólitos utilizados. A utilização de $\text{Na}_2\text{SO}_4 } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na célula indivisa favorece a produção de ácido fórmico. Por outro lado, com o eletrólito $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a produção de ácido oxálico é favorecida. No $\text{H}_2\text{SO}_4 } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ o comportamento o ácido fórmico é o produto principal.

Agradecimentos

Ao PRH 37.1 /ANP pela bolsa concedida, aos laboratórios LEAA e NUPPRAR/LABPROBIO, ambos da UFRN, pela estrutura e análises realizadas no desenvolvimento do presente trabalho.

Referências

- Alaba, P. A., Lee, C. S., Abnisa, F., Aroua, M. K., Cognet, P., Pérès, Y., & Wan Daud, W. M. A. (2021). A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation. *Reviews in Chemical Engineering*, 37(7), 779–811. https://doi.org/10.1515/REVCE-2019-0013/ASSET/GRAPHIC/J_REVCE-2019-0013_FIG_002.JPG
- Bezerra, C. A. G., Santos, J. P. T. da S., da Silva, D. D., Roveda, A. C., Tremiliosi-Filho, G., & Del Colle, V. (2023). Hydroxychloroquine sulfate photo- and photo-electro-oxidation: A comparative study of different electrode materials. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, 100282. <https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2023.100282>
- Braun, M., Santana, C. S., Garcia, A. C., & Andronescu, C. (2023). From waste to value – Glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 41, 100829. <https://doi.org/10.1016/J.COAGSC.2023.100829>
- Câmara Cardozo, J., da Silva, D. R., Martínez-Huitle, C. A., Quiroz, M. A., & Dos Santos, E. V. (2022). Photovoltaic Electrochemically Driven Degradation of Calcon Dye with Simultaneous Green Hydrogen Production. *Materials*, 15(21). <https://doi.org/10.3390/ma15217445>
- Davis, J., Baygents, J. C., & Farrell, J. (2014a). Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. *Electrochimica Acta*, 150, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.104>
- Davis, J., Baygents, J. C., & Farrell, J. (2014b). Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. *Electrochimica Acta*, 150, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.104>
- de Freitas Araújo, K. C., da Silva, D. R., dos Santos, E. V., Varela, H., & Martínez-Huitle, C. A. (2020). Investigation of persulfate production on BDD anode by understanding the impact of water concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 860. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113927>
- Dhawle, R., Kajtazi, A., Sakellariou, M., Frontistis, Z., Lynen, F., & Mantzavinos, D. (2024). Electrochemical oxidation of losartan on a BDD electrode: Influence of cathodes and electrolytes on the degradation kinetics and pathways. *Water Resources and Industry*, 31. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100240>
- Feng, X., Liu, B. W., Guo, K. X., Fan, L. F., Wang, G. X., Ci, S. Q., & Wen, Z. H. (2023). Anodic Electrocatalysis of Glycerol Oxidation for Hybrid Alkali/Acid Electrolytic Hydrogen Generation. *Journal of Electrochemistry*, 29(2). <https://doi.org/10.13208/J.ELECTROCHEM.2215005>
- Guschakowski, M., & Schröder, U. (2021). Direct and Indirect Electrooxidation of Glycerol to Value-Added Products. *ChemSusChem*, 14(23), 5216–5225. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202100556>
- Hai, H., Xing, X., Li, S., Xia, S., & Xia, J. (2020). Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation. *Science of the Total Environment*, 738. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139909>

- Han, X., Sheng, H., Yu, C., Walker, T. W., Huber, G. W., Qiu, J., & Jin, S. (2020). Electrocatalytic Oxidation of Glycerol to Formic Acid by CuCo₂O₄ Spinel Oxide Nanostructure Catalysts. *ACS Catalysis*, *10*(12), 6741–6752. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.0C01498/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS0C01498_M006.GIF
- Jung, Y., Kim, S., Choi, H., Kim, Y., Hwang, J. B., Lee, D., Kim, Y., Park, J. C., Kim, D. Y., & Lee, S. (2023). Photoelectrochemical Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde with Bi-Based Metal–Organic-Framework-Decorated WO₃ Photoanode. *Nanomaterials*, *13*(10), 1690. <https://doi.org/10.3390/NANO13101690/S1>
- Kuo, H. H., Vo, T. G., & Hsu, Y. J. (2024a). From sunlight to valuable molecules: A journey through photocatalytic and photoelectrochemical glycerol oxidation towards valuable chemical products. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *58*, 100649. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2023.100649>
- Kuo, H. H., Vo, T. G., & Hsu, Y. J. (2024b). From sunlight to valuable molecules: A journey through photocatalytic and photoelectrochemical glycerol oxidation towards valuable chemical products. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 58). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2023.100649>
- Long, X., Huang, R., Li, Y., Wang, J., Zhang, M., & Zhang, I. Y. (2023). Understanding the electrocatalytic peroxymonosulfate-based systems with BDD versus DSA anodes: Radical versus nonradical dominated degradation mechanisms. *Separation and Purification Technology*, *309*, 123120. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.123120>
- Malayil, S., Surendran, A. N., Kate, K., & Satyavolu, J. (2023). Utilization of residual fatty acids in matter organic non-glycerol from a soy biodiesel plant in filaments used for 3D printing. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, *8*(3), 215–223. <https://doi.org/10.1016/J.JOBAB.2023.04.001>
- Martín-Yerga, D., White, J., Henriksson, G., & Cornell, A. (2021). Structure–Reactivity Effects of Biomass-based Hydroxyacids for Sustainable Electrochemical Hydrogen Production. *ChemSusChem*, *14*(8), 1902–1912. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202100073>
- Medeiros, M. C., Castro, S. S. L., dos Santos, E. V., Rodrigo, M. A., & Martínez-Huitle, C. A. (2022). A proof of concept for the electro-refinery: Selective electroproduction of acetic acid from t-CNSL waste by using DSA electrode. *Electrochemistry Communications*, *141*. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107356>
- Medeiros, M. C., de Medeiros, J. B., Martínez-Huitle, C. A., Oliveira, T. M. B. F., Mazzetto, S. E., da Silva, F. F. M., & Castro, S. S. L. (2021). Long-chain phenols oxidation using a flow electrochemical reactor assembled with a TiO₂-RuO₂-IrO₂ DSA electrode. *Separation and Purification Technology*, *264*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118425>
- Mou, R., Wang, X., Wang, Z., Zhang, D., Yin, Z., Lv, Y., & Wei, Z. (2021). Synthesis of fuel bioadditive by esterification of glycerol with acetic acid over hydrophobic polymer-based solid acid. *Fuel*, *302*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121175>
- Musharavati, F., Ahmad, A., Javed, M. H., Sajid, K., & Naqvi, M. (2024). Sustainability assessment of biofuel and value-added product from organic fraction of municipal solid waste. *Environmental Research*, *246*, 118121. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2024.118121>

- Nair, G., Soni, B., & Shah, M. (2023). A comprehensive review on electro-oxidation and its types for wastewater treatment. *Groundwater for Sustainable Development*, 23, 100980. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2023.100980>
- Nascimento, L. L., Marinho, J. Z., dos Santos, A. L. R., de Faria, A. M., Souza, R. A. C., Wang, C., & Patrocinio, A. O. T. (2022). Photoelectrochemical reforming of glycerol by Bi₂WO₆ photoanodes: Role of the electrolyte pH on the H₂ evolution efficiency and product selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 646, 118867. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2022.118867>
- Nunes de Moraes, A. M., Medeiros Araújo, D., Barbosa Segundo, I. D., Vieira dos Santos, E., Leal de Castro, S. S., Martínez-Huitle, C. A., & Fernandes Alves, J. J. (2023a). A Sustainable Electrochemical-Based Solution for Removing Acetamiprid from Water. *Applied Sciences* 2023, Vol. 13, Page 10963, 13(19), 10963. <https://doi.org/10.3390/APP131910963>
- Nunes de Moraes, A. M., Medeiros Araújo, D., Barbosa Segundo, I. D., Vieira dos Santos, E., Leal de Castro, S. S., Martínez-Huitle, C. A., & Fernandes Alves, J. J. (2023b). A Sustainable Electrochemical-Based Solution for Removing Acetamiprid from Water. *Applied Sciences (Switzerland)*, 13(19). <https://doi.org/10.3390/app131910963>
- Oliveira, H. L., Barros, T. M., Santos, J. E. L., Gondim, A. D., Quiroz, M. A., Martínez-Huitle, C. A., & dos Santos, E. V. (2023). Electrochemical oxidation of a real effluent using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce high value-added compounds: Green hydrogen and carboxylic acids. *Electrochemistry Communications*, 154. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107553>
- Ong, H. C., Tiong, Y. W., Goh, B. H. H., Gan, Y. Y., Mofijur, M., Fattah, I. M. R., Chong, C. T., Alam, M. A., Lee, H. V., Silitonga, A. S., & Mahlia, T. M. I. (2021). Recent advances in biodiesel production from agricultural products and microalgae using ionic liquids: Opportunities and challenges. *Energy Conversion and Management*, 228, 113647. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2020.113647>
- Periyasamy, S., Lin, X., Ganiyu, S. O., Kamaraj, S. K., Thiam, A., & Liu, D. (2022). Insight into BDD electrochemical oxidation of florfenicol in water: Kinetics, reaction mechanism, and toxicity. *Chemosphere*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132433>
- Qureshi, F., Yusuf, M., Pasha, A. A., Khan, H. W., Imteyaz, B., & Irshad, K. (2022). Sustainable and energy efficient hydrogen production via glycerol reforming techniques: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(98), 41397–41420. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.010>
- Rajjak Shaikh, R., Damruang, S., Ahmad Khan, R., Praserttham, S., & Praserttham, P. (2024). Understanding the catalytic performance and deactivation behaviour of second-promoter doped Pt/WO₃/γ-Al₂O₃ catalysts in the glycerol hydrogenolysis for selective and cleaner production of 1,3-propanediol. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.067>
- Ramalho, A. M. Z., Martínez-Huitle, C. A., & Silva, D. R. da. (2010). Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. *Fuel*, 89(2), 531–534. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.07.016>
- Sahani, S., Jaiswal, S., Mishra, S., Sharma, Y. C., & Han, S. S. (2023). Recent advances in bio-glycerol valorization to glycerol carbonate by heterogenous base-catalyzed transesterification. In *Molecular Catalysis* (Vol. 550). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113508>
- Sasaki, S., Kurniawan, E., Sato, K., Matsusaka, K., Kojima, T., Hara, T., Yamada, Y., & Sato, S. (2024). Vapor-phase dehydration of glycerol to acetol over Cu/SiO₂ prepared with organic additives. *Applied Catalysis A: General*, 671, 119561. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2024.119561>

- Simões, M., Baranton, S., & Coutanceau, C. (2012). Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem*, 5(11), 2106–2124. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201200335>
- Song, Y., Wan, X., Miao, Y., Li, J., Ren, Z., Jin, B., Zhou, H., Li, Z., & Shao, M. (2023). Blocking oxygen evolution reaction for efficient organic electrooxidation coupling hydrogen production by using layered double hydroxide rich in active oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 333, 122808. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122808>
- Soni, B. D., Patel, U. D., Agrawal, A., & Ruparelia, J. P. (2017). Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation. *Journal of Water Process Engineering*, 17, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.01.009>
- Uranga-Flores, A., De La Rosa-Júarez, C., Gutierrez-Granados, S., De Moura, D. C., Martínez-Huitle, C. A., & Peralta Hernández, J. M. (2015a). Electrochemical promotion of strong oxidants to degrade Acid Red 211: Effect of supporting electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 738, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.11.030>
- Uranga-Flores, A., De La Rosa-Júarez, C., Gutierrez-Granados, S., De Moura, D. C., Martínez-Huitle, C. A., & Peralta Hernández, J. M. (2015b). Electrochemical promotion of strong oxidants to degrade Acid Red 211: Effect of supporting electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 738, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.11.030>
- Vehrenberg, J., Baessler, J., Decker, A., Keller, R., & Wessling, M. (2023). Paired electrochemical synthesis of formate via oxidation of glycerol and reduction of CO₂ in a flow cell reactor. *Electrochemistry Communications*, 151, 107497. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2023.107497>
- Wang, Y., Liu, W., Zhao, J., Wang, Z., & Zhao, N. (2024). Oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over highly stable Au catalysts supported on mineral-derived CuO-ZnO mixed oxide. *Applied Catalysis A: General*, 671, 119578. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2024.119578>
- Xia, Z., Ma, C., Fan, Y., Lu, Y., Huang, Y. C., Pan, Y., Wu, Y., Luo, Q., He, Y., Dong, C. L., Wang, S., & Zou, Y. (2024). Vacancy Optimized Coordination on Nickel Oxide for Selective Electrocatalytic Oxidation of Glycerol. *ACS Catalysis*, 14(3), 1930–1938. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.3C04568/ASSET/IMAGES/LARGE/CS3C04568_0005.JPEG
- Xu, Y., Liu, M., Wang, S., Ren, K., Wang, M., Wang, Z., Li, X., Wang, L., & Wang, H. (2021). Integrating electrocatalytic hydrogen generation with selective oxidation of glycerol to formate over bifunctional nitrogen-doped carbon coated nickel-molybdenum-nitrogen nanowire arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120493. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120493>
- Yan, H., Yao, S., Liang, W., Zhao, S., Jin, X., Feng, X., Liu, Y., Chen, X., & Yang, C. (2020). Ni–Co oxide catalysts with lattice distortions for enhanced oxidation of glycerol to glyceric acid. *Journal of Catalysis*, 381, 248–260. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2019.11.001>
- Yan, Y., Hao, P., Fu, Y., Chen, W., Shi, Q., Zhou, H., Kong, X., Li, Z., Shao, M., & Duan, X. (2024). Selective electrooxidation glycerol to lactic acid coupled with hydrogen production over a cooperative <sc>BiOx/Au</sc> catalyst. *AIChE Journal*, 70(5). <https://doi.org/10.1002/aic.18370>
- Zhou, M., Liu, L., Jiao, Y., Wang, Q., & Tan, Q. (2011). Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. *Desalination*, 277(1–3), 201–206. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.04.030>