

Desenvolvimento do catalisador NbOPO₄/H-ZSM-5 para o craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa Oleífera Lam*

Manoel B. de Lima Neto¹, Antony J. T. da Silva¹, Antonia L. S. do Nascimento¹, Antonio A. de Lima Silva², Ana C. de Bezerra Queiroz³, Vinícius P. S. Caldeira¹, Daniele da S. Oliveira^{1*}, Anne G. D. Santos¹

¹Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais, Universidade Estadual de Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil

²Laboratório de Análise Ambiental, Processamento Primário e Biocombustíveis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 590,78-970, Brasil.

³Laboratório de Peneiras Moleculares, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 590,78-970, Brasil.

*E-mail: danielle10oliveira@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Para a obtenção de biocombustíveis, a escolha do catalisador é uma etapa crucial. Com isso, neste trabalho foi desenvolvido o catalisador micro e mesoporoso NbOPO₄/H-ZSM-5 e sua atividade catalítica foi avaliada através do craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa Oleífera Lam*, e estudo cinético. O composto NbOPO₄/H-ZSM-5 foi obtido pela precipitação controlada de fosfato de nióbio (NbOPO₄) na zeólita hierarquizada H-ZSM-5. Através das caracterizações estruturais, análise texturais e morfológica, foi possível comprovar a formação dos materiais, e uma possível obtenção de estruturas *core-shell* do composto. Com base nos testes de termogravimetria, verificou-se que todos os materiais exibiram atividade catalítica no craqueamento do óleo de Moringa. Os melhores desempenhos foram obtidos pelos catalisadores H-ZSM-5 e NbOPO₄/H-ZSM-5, que também se destacaram nas modelagens cinéticas de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), apresentando variações de 95,0–123,9 e 148,9–168,6 kJ.mol⁻¹ para OFW, e de 89,0–118,9 e 145,3–165,6 kJ.mol⁻¹ para KAS. Esses resultados indicam que o composto projetado possui elevado potencial para aplicação na produção de biocombustíveis.

Palavras-chave: Compósito, Fosfato de Nióbio, Zeólita, Estudo Cinético, Biomassa.

ABSTRACT - To obtain biofuels, the choice of catalyst is a crucial step. Therefore, in this work, the micro and mesoporous catalyst NbOPO₄/H-ZSM-5 was developed and its catalytic activity was evaluated through the thermocatalytic cracking of *Moringa Oleífera Lam*. oil, and kinetic study. The NbOPO₄/H-ZSM-5 composite was obtained by controlled precipitation of niobium phosphate (NbOPO₄) in the hierarchical zeolite H-ZSM-5. Through structural characterizations, textural and morphological analysis, it was possible to prove the formation of the materials, and a possible obtaining of *core-shell* structures of the composite. Based on the thermogravimetric tests, it was verified that all materials exhibited catalytic activity in the cracking of Moringa oil. The best performances were obtained by the catalysts H-ZSM-5 and NbOPO₄/H-ZSM-5, which also stood out in the kinetic modeling of Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), presenting variations of 95.0–123.9 and 148.9–168.6 kJ.mol⁻¹ for OFW, and 89.0–118.9 and 145.3–165.6 kJ.mol⁻¹ for KAS. These results indicate that the designed composite has high potential for application in biofuel production.

Keywords: Composite, Niobium phosphate, Zeolite, Kinetic study, Biomass.

Introdução

Com o aumento da demanda global por energia, o desenvolvimento de fontes de energia renováveis e limpas torna-se cada vez mais urgente. Pesquisas consideráveis vem sendo conduzidas sobre o uso potencial de biomassa para produzir biocombustíveis devido à sua acessibilidade e sustentabilidade ambiental (1).

Nesse contexto, a *Moringa Oleífera Lam.*, é uma biomassa oleaginosa que tem potencial significativo para ser transformadas em biocombustível, por apresentar

crescimento rápido, se adapta em vários tipos de solos e regiões e possui uma quantidade significativa de óleo que pode ser extraído de suas sementes, chegando a um rendimento de até 40% (2, 3). Para converter o óleo de Moringa em biocombustíveis, uma possibilidade é o craqueamento catalítico, processo esse, que consiste na degradação térmica do óleo na presença de um catalisador, no intuito de gerar produtos de maior valor agregado com menores gastos energéticos (4).

No craqueamento termocatalítico, a seleção do catalisador desempenha um papel fundamental,

influenciando diretamente a seletividade dos produtos e a minimização da formação de coque. Entre os catalisadores testados na produção biocombustíveis, as zeólitas, como a zeólita ZSM-5 (também conhecida pelo código MFI) vem se destacando, devido às suas excelentes propriedades catalíticas, como alta área específica, elevada acidez, seletividade de forma, alta estabilidade térmica e hidrotérmica (5, 6).

Além disso, as zeólitas podem ser modificadas por meio da introdução de porosidade secundária (na faixa de supermicroporos, mesoporos e até macroporos) conectada à estrutura microporosa através do processo de hierarquização. Essa modificação melhora o transporte de moléculas, a acessibilidade aos sítios ativos, a seletividade catalítica e a estabilidade do material, tornando essas zeólitas ainda mais promissoras para aplicações na produção de biocombustíveis (7, 8). Mas recentemente, outra estratégia que vem chamando atenção é a preparação de catalisadores *core-shell* e compósitos micro-mesoporosos (9, 10). O melhor desempenho catalítico desses materiais é atribuído à combinação de um grande número de sítios ácidos com uma estrutura mesoporosa superior, ou seja, ao efeito sinérgico de excelente difusão através dos poros hierárquicos e o adequado locais ácidos.

Além disso, os catalisadores à base de nióbio, como o fosfato de nióbio (NbOPO_4) tem sido estudado em várias reações, inclusive para obtenção de biocombustível por causa de suas propriedades únicas, como elevada estabilidade térmica e força ácida. Além disso, o uso do nióbio (Nb) é bastante interessante no nosso país, pois 87% das reservas de nióbio encontram-se em solo brasileiro (8, 11-13).

Portanto, obter novos catalisadores com estrutura *core-shell* com a zeólita ZSM-5 hierarquizada como núcleo e NbOPO_4 como casca, é algo inovador, e ambientalmente viável para a aplicação no craqueamento catalítico do óleo de Moringa, visando a produção de biocombustíveis. Ademais, para verificar se estes catalisadores apresentam atividades catalíticas e são eficazes no craqueamento termocatalítico do óleo de Moringa, é possível realizar estudos cinéticos, por meio de métodos isoconversionais, como por exemplos os métodos propostos por Ozawa Flynn Wall (OFW) e Kissinger Akahira Sunose (KAS). Considerando, que ainda não há estudos com foco na cinética de craqueamento do óleo de Moringa, e nem a utilização desse novo material para produção de biocombustíveis.

Portanto, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver o catalisador micro e mesoporoso $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ para o craqueamento catalítico do óleo de Moringa, e avaliar sua eficácia através de estudo cinético.

Experimental

Preparação dos Catalisadores.

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, hierarquizada por tratamento alcalino e realizado troca iônica (14). Os materiais foram codificados com a seguinte nomenclatura: ZSM-5 e H-ZSM-5 para a ZSM-5 padrão e ZSM-5 hierarquizada e na forma protônica, respectivamente. A síntese do fosfato de nióbio foi adaptada do método proposto na literatura (15).

A obtenção da estrutura *core-shell*/compósito $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ foi feita pela precipitação controlada de NbOPO_4 na zeólita H-ZSM-5 com adaptações do método proposto para obtenção de $\text{NbOPO}_4/\text{SBA-15}$ na literatura (16). Inicialmente, cerca de 0,5 g de NbCl_5 foi dissolvido em 30 mL de solução de HCl (38%, synth) concentrada em um frasco ISO de 250 mL sob agitação suave. Em seguida, foi adicionado 1,5 g da H-ZSM-5 e a mistura resultante foi agitada por 30 min em temperatura ambiente. Posteriormente, 1 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (dissolvido em 20 mL de HCl concentrado), foi adicionado gota a gota, seguido de agitação contínua por 5 h à temperatura ambiente. Em seguida, esta mistura foi levada para envelhecimento a 80 °C durante 12 h em estufa. Após isso, o sólido obtido foi filtrado, lavado e seco em estufa a 100 °C por 12 h, seguido de calcinação em mufla por 5 h a 500 °C e com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do compósito com a ZSM-5 padrão. Esses materiais foram codificados com a seguinte nomenclatura: $\text{NbOPO}_4/\text{ZSM-5}$ e $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ para a ZSM-5 padrão e ZSM-5 hierarquizada e na forma protônica, respectivamente.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, em um equipamento modelo Mini Flex II, marca RIGAKU, microscopia eletrônica de varredura, equipamento Shimadzu modelo MIRA3 FEG, e adsorção/dessorção de N_2 77 K, equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2020.

Craqueamento termocatalítico do óleo de Moringa.

Para o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo foi utilizado 10% de catalisador em relação à massa do óleo utilizada no processo. Em seguida, a mistura foi levada para o equipamento termo balança TG/DSC Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, sob fluxo contínuo de N_2 com vazão de 60 mL.min⁻¹, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ e temperatura de 30 a 800 °C.

Estudo cinético.

Para o estudo cinético foi realizado o mesmo procedimento citado acima, acrescentando as taxas de aquecimento de 20, 30 e 40 °C.min⁻¹. Com os resultados obtidos através das análises termogravimétricas conforme citado anterior-

mente, ambos foram tratados, tabelados e plotados em gráficos de TG de percentual de perda de massa em função da temperatura (°C). Posteriormente, a busca de linearidade foi estabelecida com um intervalo entre dois pontos (x e y), referente às curvas de TG, de modo com que as curvas estivessem de maneira mais lineares e paralelas possíveis. Com os valores obtidos foi possível aplicar no cálculo da energia de ativação (E_a) segundo os modelos cinéticos propostos por Ozawa Flynn Wall (OFW) e Kissinger Akahira Sunose (KAS) (17).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 pode-se observar os difratogramas dos catalisadores. A zeólita ZSM-5 apresentou fases cristalinas de acordo com a posição das reflexões [(101), (200), (501), (151), (133)], semelhante ao padrão proposto pelo banco de dados da *International Zeolite Association* - IZA e corroborando com dados da literatura (14, 18). Analisando o difratograma da zeólita H-ZSM-5 e dos compósitos verifica-se que o tratamento alcalino e formação dos compósitos manteve estrutura da zeólita, pois não se notam alterações nas posições das reflexões, apenas uma leve diminuição na intensidade das reflexões. Para o NbOPO_4 as fases foram identificadas pelas cartas cristalográficas COD PDF n° 96-151-7735 e COD PDF n° 96-434-110. Os índices de reflexões referentes NbOPO_4 de estrutura cristalina tetragonal estão indicados pelos símbolos (#), referente aos ângulos em 2 θ : 19,85°, 28,91°, 46,24°. Enquanto para a fase cristalina estrutural cúbico do NbOPO_4 os índices estão demarcados pelos símbolos (*) em 2 θ : 23,84°, 33,19°, 36,73°, 38,96°, e 47,44°. Além disso, para comprovar a presença do NbOPO_4 na estrutura dos compósitos foi realizada uma comparação com a ficha cristalográfica (COD PDF n° 96-151-7723 que apresentou sistema cristalino tetragonal (*) para os dois compósitos.

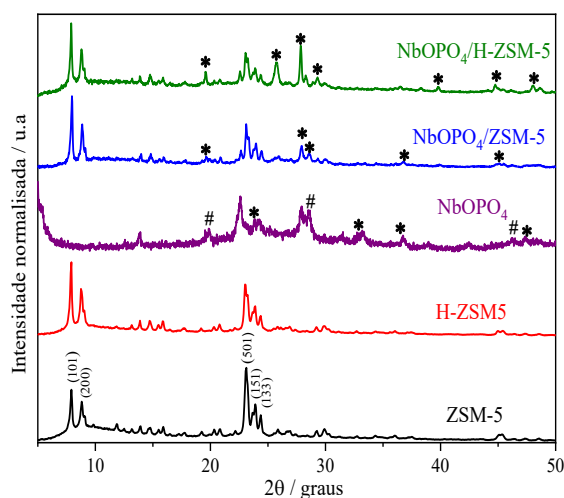


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores.

A Figura 2 mostra as isotermas dos catalisadores. A zeólita ZSM-5 exibiu isoterma do tipo Ia, característico de sólidos microporosos, de acordo com a IUPAC (19). Por sua vez, a H-ZSM-5 apresentou uma combinação de isotermas do tipo Ia com o tipo IV característico de sólidos micro-mesoporosos (isoterma do tipo I(a) definida pelos pontos experimentais determinados no intervalo de pressões relativas inferiores a 0,2 e a isoterma do tipo IV corresponde a pressões relativas superiores a 0,2) (19), indicando que o processo de hierarquização através do tratamento alcalino foi eficiente. Ademais, a H-ZSM-5 apresentou histerese do tipo H3, que pode ser referente a aglomerados de partículas não rígidas em formas de placas.

Por sua vez, o NbOPO_4 apresentou isoterma do tipo III, apresentando baixa adsorção, típico de materiais não porosos (19, 20). Além disso, apresentou um aumento no volume adsorvido na faixa de alta pressão relativa (p/p_0) de 0,8 a 1, que pode indicar a presença de macroporos ou espaços interparticulares. O compósito $\text{NbOPO}_4/\text{ZSM-5}$ também apresentou isoterma do tipo I, assim como um menor volume adsorvido na faixa de baixa pressão relativa (p/p_0), que possivelmente esteja relacionado com a obstrução de alguns poros devido a presença do NbOPO_4 . Além disso, o compósito $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ exibiu combinação de isotermas do tipo I com o tipo IVa e histerese H3, assim como um maior volume adsorvido na faixa de alta pressão relativa (p/p_0) de 0,7 a 1, que possivelmente esteja relacionado com a presença de espaços interparticulares no material. Pode-se observar que mesmo após a hierarquização e a incorporação do NbOPO_4 a estrutura zeolítica manteve suas características microporosa, notadas por uma adsorção em baixa pressão relativa (p/p_0) de 0 a 0,2.

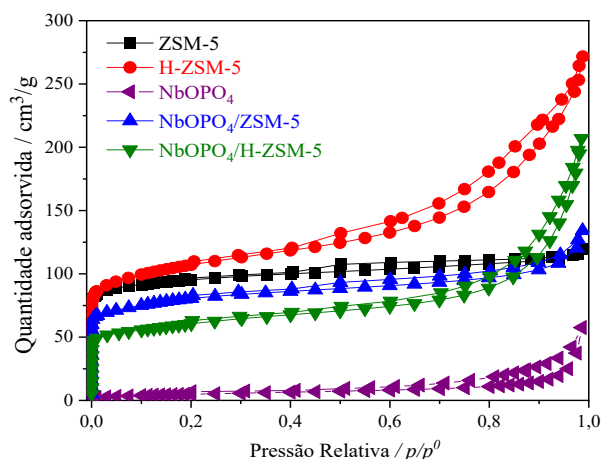


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores.

As propriedades texturais derivadas das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 estão apresentadas na Tabela 1. A ZSM-5 apresentou volume e área de microporos ($S_{\mu\text{P}}$ e

$V_{\mu P}$) superior aos demais catalisadores, comprovando uma maior presença de microporos. Por sua vez, a zeólita H-ZSM-5 demonstrou valor de área específica e volume total (S_{BET} e V_{TOT}) superior à ZSM-5 padrão e aos compósitos, sugerindo que o método de hierarquização utilizado foi eficiente, ocorrendo a formação de uma porosidade secundária, e que pode proporcionar uma maior acessibilidade. No entanto, manteve o $V_{\mu P}$ próximo ao da ZSM-5, indicando que a microporosidade não foi severamente afetada, sendo um fator importante para aplicações catalíticas (7). Por sua vez, o $NbOPO_4$ apresentou baixa área específica o que pode estar relacionado com a baixa porosidade, assim como também não apresentou área e nem volume de microporos, resultados esses, que se assemelham com dados da literatura (20). Em relação aos compósitos, quando comparados com a zeólita hierárquica, em ambos ocorreu a diminuição do valor de S_{BET} , $S_{\mu P}$, $V_{\mu P}$, e V_{TOT} , sendo um possível indicativo que ocorreu a formação da camada de $NbOPO_4$ sobre a superfície da ZSM-5 e H-ZSM-5. Entretanto, quando comparado com a ZSM-5, os compósitos em especial o $NbOPO_4$ /H-ZSM-5 apresentou um aumento no valor de V_{TOT} , podendo estar relacionado com a maior acessibilidade proporcionada pelo catalisador, ocasionada tanto pelo processo de hierarquização, quanto a presença de espaços interparticulares gerados no material.

Tabela 1. Propriedades texturais obtidas por meio da adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores.

Amostra	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)		Volume de poro ($cm^3 g^{-1}$)	
	$a_{S_{BET}}$	$b_{S_{\mu P}}$	$b_{V_{\mu P}}$	V_{TOT}
ZSM-5	324	211	0,10	0,18
H-ZSM-5	370	159	0,08	0,42
$NbOPO_4$	19	-	-	0,08
ZSM-5/ $NbOPO_4$	278	156	0,07	0,21
H-ZSM-5/ $NbOPO_4$	209	103	0,05	0,32

a-Método BET; b-t-plot Harkins and Jura.

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias dos catalisadores. A zeólita H-ZSM-5 (Figura 1A-C) apresenta uma morfologia de partículas esféricas formados por aglomerados de pequenos cristais de bastões prismáticos conforme relatado pela literatura (21). Enquanto, o $NbOPO_4$ (Figura 1 D-F), exibi uma morfologia formada por aglomerado de partículas e distâncias interparticulares irregulares. Na qual a junção dessas partículas pode resultar em formações de placas que ficam sobrepostas umas nas outras (15). Para o compósito $NbOPO_4$ /H-ZSM-5 pode-se observar na Figura 3 G e I que o $NbOPO_4$ se organiza em um formato esférico. Já na Figura 3 H é possível observar que o $NbOPO_4$ não reveste totalmente a H-ZSM-5, tornado possível a visualização dos dois materiais, sendo a H-ZSM-5 como um núcleo e o $NbOPO_4$ como uma espécie de casca. O que sugere que na Figura 3 G e I o $NbOPO_4$ esteja se organiza

em um formato esférico, que possivelmente esteja recobrando a ZSM-5 por completo. Esse tipo de comportamento é possível ser observado em estruturas *core-shell* (22).

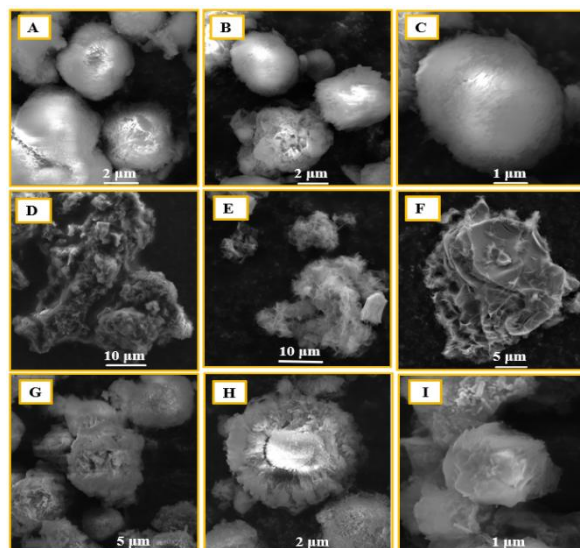


Figura 3. Micrografias A-C) H-ZSM-5, D-F) $NbOPO_4$ e G-I) $NbOPO_4$ /H-ZSM-5.

A Figura 4 apresenta as curvas de TG/DTG, referindo-se à degradação do óleo de Moringa na presença e ausência dos catalisadores, com a taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

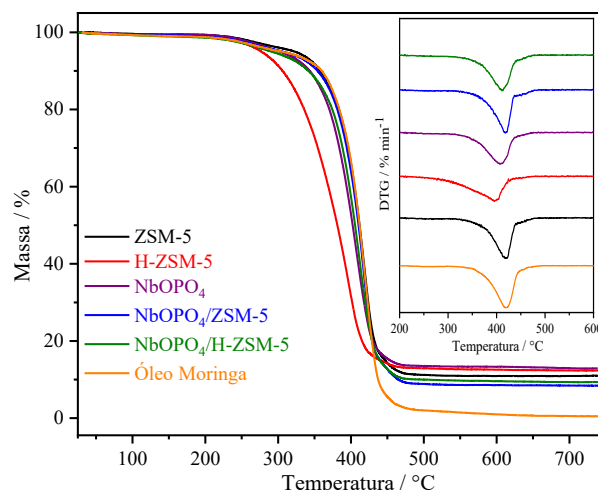


Figura 4. Curvas de TG/DTG do óleo de Moringa com os catalisadores.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram um único evento de perda de massa. As perdas de massa abaixo do pico base são ocasionadas pela quebra dos compostos iniciais, que levam à formação de compostos de massa molecular menor. Todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica na decomposição do óleo

de Moringa. Isso significa, que o uso desses catalisadores pode proporcionar uma melhor seletividade para a formação de compostos de menor massa molecular (23). O óleo de Moringa demonstrou uma etapa única de perda de massa na faixa de temperatura de 350 a 478 °C, podendo estar relacionada com a decomposição e volatilização de misturas de óleos saturados e insaturados presentes na composição do óleo (24). Também, todos os catalisadores exibiram temperaturas iniciais, finais e máximas ($T_{INICIAL}$, T_{FINAL} e T_{MAX}), menores que o craqueamento do óleo de Moringa puro, conforme demonstrado na Tabela 2. A temperatura inicial de degradação do óleo, diminui 95 °C quando misturado com a zeólita H-ZSM-5, estando relacionado com uma maior acessibilidade, assim como também possivelmente uma maior acidez.

Tabela 2. Eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do óleo de Moringa com os catalisadores.

Amostra	T_{INI}/T_{FIN} /°C	T_{MAX} /°C	P. Mas /%
Óleo de Moringa	350 - 478	420	99,6
ZSM-5	339 - 472	417	89
H-ZSM-5	255 - 433	395	87,6
NbOPO ₄	321 - 470	407	87,2
NbOPO ₄ /ZSM-5	333 - 473	418	91,6
NbOPO ₄ /H-ZSM-5	323 - 465	413	90,6

Contudo, apesar do catalisador NbOPO₄/H-ZSM-5 não apresentar temperaturas de craqueamento mais baixa, o desenvolvimento do material é algo inovador e promissor, visto que, que pode ser mais seletivo para determinados tipos de produtos os quais a ZSM-5 e o NbOPO₄ individualmente não serão.

Na Figura 5 é representado o comportamento da energia de ativação para o método a) OFW e b) KAS. O método OFW é apresentando usando o intervalo de conversão estudado (20 a 80%), utilizando o modelo OFW. Na degradação térmica do óleo, as menores energias de ativação foram para os catalisadores H-ZSM-5, NbOPO₄/ZSM-5 e NbOPO₄, variando de 95,0–123,9, 148,9–168,6 e 159,5–187,6 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Esses resultados demonstram o potencial desses catalisadores para esse tipo de reação, o conforme evidenciado pela redução de E_a em comparação à degradação térmica do óleo de Moringa. O catalisador H-ZSM-5 por estar na forma protonada, possui maior sítios ácidos de Brønsted, promovendo uma maior atividade, resultando em uma menor energia para os rearranjos moleculares (25). O que justifica também o melhor desempenho do composto com a zeólita H-ZSM-5. O NbOPO₄ apresenta propriedade bifuncionais, podendo ter possivelmente sítios de Brønsted e Lewis, possuindo atividade mais desoxigenante (26), levando uma menor energia de ativação comparada ao óleo.

O efeito sinérgico do composto entre a zeólita ZSM-5 sódica aliada com o NbOPO₄ não foi efetivo, o que resultou em uma maior energia de ativação comparada ao óleo. A ZSM-5 em sua forma sódica apresenta poucos sítios ativos, comparada a H-ZSM-5, tornando sua energia de ativação mais elevada.

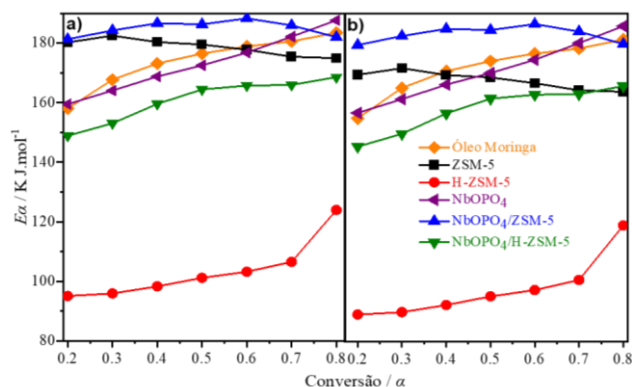


Figura 5. Energia de ativação em função da taxa de conversão para termodegradação catalítica do óleo de Moringa usando método a) OFW e b) KAS.

A Figura 5b apresenta o comportamento da energia de ativação dos catalisadores, utilizando o modelo KAS. As menores energias de ativação foram para os catalisadores H-ZSM-5 e NbOPO₄/H-ZSM com variação de 89,0 – 118,9 e 145,3 – 165,6 kJ.mol⁻¹. Esses resultados demonstram o potencial desses catalisadores para esse tipo de reação, conforme evidenciado pela redução de E_a em comparação à degradação térmica do óleo de Moringa. Levando em consideração o que foi discutido anteriormente no método de OFW, a ZSM-5 por estar na forma sódica apresenta poucos sítios ácidos o que resultou em uma maior E_a . O mesmo ocorreu para o composto NbOPO₄/ZSM-5 que também não apresentando uma maior E_a quando comparado com o óleo. O NbOPO₄ exibi propriedade bifuncionais, como já relatada. No entanto, só apresentou E_a inferior entre 30 – 60% da taxa de conversão quando comparado com a do óleo de Moringa.

Conclusões

O método de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5 foi eficiente, confirmando a estrutura MFI. O tratamento alcalino utilizado foi eficaz na geração de uma porosidade secundária. A síntese do fosfato de nióbio por meio do método empregado foi bem-sucedida. Foi possível obter os compostos zeólita e fosfatos de nióbio, com características das propriedades dos dois materiais, evidenciando uma possível formação de estruturas *core-shell*, contudo se faz necessário fazer análises mais avançadas para confirmar. Pela análise termogravimétrica, é possível relatar que todos os catalisadores foram significativos para diminuir as

temperaturas do processo de craqueamento do óleo de Moringa, com um maior destaque para a zeólita hierarquizada H-ZSM-5 e o compósito NbOPO₄/H-ZSM-5, proporcionando o craqueamento do óleo em temperaturas mais baixas quando comparados ao óleo puro. Os modelos cinéticos de OFW e KAS, foi possível comprovar que os catalisadores H-ZSM-5 e NbOPO₄/H-ZSM-5 apresentaram melhores valores de atividade catalítica no craqueamento termocatalítico do óleo de moringa. Essa investigação oferece insights valiosos no desenvolvimento de compósitos de zeólitas utilizando fosfato de nióbio para conversão termoquímica de biomassas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, LACAM, PPGCN, CSAMA, LABPMOL e UERN.

Referências

- [1] F. Muhammad, J. Nisar, G. Ali, F. Anwar, W.A. Wan Abdul Karim Ghani, A. Sharif, E. Ahmed, *Energy Advances* **2025**, 4, 414.
- [2] P. Kashyap, S. Kumar, C.S. Riar, N. Jindal, P. Baniwal, R.P.F. Guiné, P.M.R. Correia, R. Mehra, H. Kumar, *Antioxidants* **2022**, 11, 402.
- [3] C.C. Zouboulis, A.M. Hossini, X. Hou, C. Wang, K.H. Weylandt, A. Pietzner, *Int J Mol Sci* **2023**, 24, 10332.
- [4] W.-H. Chen, C.B. Felix, *Energy* **2024**, 301, 131677.
- [5] Y.-L. Ding, H.-Q. Wang, M. Xiang, P. Yu, R.-Q. Li, Q.-P. Ke, *Front Chem* **2020**, 8.
- [6] H. Chen, H. Cheng, F. Zhou, K. Chen, K. Qiao, X. Lu, P. Ouyang, J. Fu, *J Anal Appl Pyrolysis* **2018**, 131, 76.
- [7] G.T.M. Kadja, N.J. Azhari, F. Apriadi, T.H. Novita, I.R. Safira, C.B. Rasrendra, *Microporous and Mesoporous Materials* **2023**, 360, 112731.
- [8] L.-H. Chen, M.-H. Sun, Z. Wang, W. Yang, Z. Xie, B.-L. Su, *Chem Rev* **2020**, 120, 11194.
- [9] L. Zhang, Z. Bao, S. Xia, Q. Lu, K.B. Walters, *Catalysts* **2018**, 8, 659.
- [10] S. Deepika, A. Pandurangan, R. Tschentscher, *Fuel* **2023**, 335, 127027.
- [11] J.D.B.D. Moreira, P.H.C. De Souza, I.C.D.S. Silva, R.C.S. Araújo, C.N.C. Corgozinho, D.B. de Rezende, *The Journal of Engineering and Exact Sciences* **2022**, 8.
- [12] A. Samikannu, L.J. Konwar, K. Rajendran, C.C. Lee, A. Shchukarev, P. Virtanen, J.-P. Mikkola, *Appl Catal B* **2020**, 272, 118987.
- [13] C.A. Teles, P.M. de Souza, R.C. Rabelo-Neto, M.B. Griffin, C. Mukarakate, K.A. Orton, D.E. Resasco, F.B. Noronha, *Appl Catal B* **2018**, 238, 38.
- [14] R.B. Lima, M.M.S. Neto, D.S. Oliveira, A.G.D. Santos, L.D. Souza, V.P.S. Caldeira, *Advanced Powder Technology* **2021**, 32, 515.
- [15] F.T. Yani, H. Husin, Darmadi, S. Muhammad, F. Abnisa, Nurhazanah, F. Nasution, Erdiwansyah, *J Clean Prod* **2022**, 354, 131704.
- [16] M. Mani, M. Mariyaselvakumar, A. Samikannu, A.B. Panda, L.J. Konwar, J.-P. Mikkola, *Appl Catal A Gen* **2022**, 643, 118744.
- [17] M.C. de Morais Souza, F.A.D. Maia, V. de Lima Pinto, J.A.C. Ruiz, M.J.F. Costa, A.M. de Morais Araújo, A.G.D. Santos, A.D. Gondim, *J Therm Anal Calorim* **2025**.
- [18] W. Jin, J. Ma, H. Ma, X. Li, Y. Wang, *J Solid State Chem* **2018**, 267, 6.
- [19] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051.
- [20] J.L. Vieira, G. Paul, G.D. Iga, N.M. Cabral, J.M.C. Bueno, C. Bisio, J.M.R. Gallo, *Appl Catal A Gen* **2021**, 617, 118099.
- [21] L. Desmurs, C. Cammarano, A. Sachse, O. Gimello, T. Gaillard, S. Barberat, S. Blanquer, V. Hulea, A. Galarneau, *Microporous and Mesoporous Materials* **2024**, 377, 113201.
- [22] A.R. Loiola, R.A. Bessa, C.P. Oliveira, A.D.L. Freitas, S.A. Soares, F. Bohn, S.B.C. Pergher, *J Magn Magn Mater* **2022**, 560, 169651.
- [23] M. de Oliveira Camargo, J.L. Castagnari Willmann Pimenta, M. de Oliveira Camargo, P.A. Arroyo, *Fuel* **2020**, 281, 118719.
- [24] S. Gunalan, A. Thangaiah, V.K. Rathnasamy, J.G. Janaki, A. Thiyagarajan, S. Kuppusamy, L. Arunachalam, *Kuwait Journal of Science* **2023**, 50, 339.
- [25] A.S.A. Almalki, A. Alhadhrami, W.F. Alsanie, S.K. Kamarudin, A. Pugazhendhi, *Environ Res* **2024**, 240, 117518.
- [26] R. Wei, M. Yao, Z. Wang, H. Liu, R. Xia, L. Yang, G. Ma, L. Gao, X. Pan, G. Xiao, *New Journal of Chemistry* **2025**, 49, 4849.