

Pirólise Catalítica do Polipropileno Para Produção de Monoaromáticos Utilizando ZSM-5 Com Ativação Mecanoquímica

Pedro F.A.C. Queiroz^{1,2*}, Marcio D.S. Araujo¹, Ana B.A. Silva², Edjane F.B. Silva², Aruzza M.M. Araujo², Amanda D. Gondim², Valter J. Fernandes Jr.³, Antonio S. Araujo^{3,*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN, 59078-970, Brasil. ² Laboratório de Análises Ambientais, Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN, 59078-970, Brasil. ³ Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN, 59078-970, Brasil

(*) Autores correspondentes: pedro.queiroz.103@ufrn.edu.br (P.A.F.C.Q.)

Resumo/Abstract

RESUMO - Zeólicas hierárquicas apresentam microporos, mesoporos e macroporos, favorecendo a difusão de moléculas volumosas sem perder as propriedades da zeólica microporosa inicial. Este trabalho propõe substituir a rota hidrotérmica convencional pela mecanoquímica, utilizando moagem de bolas da NH₄ZSM-5 com os direcionadores orgânicos. As análises por DRX, MEV Acidez Superficial pela termodesorção de n-butilamina e adsorção de N₂ mostraram que houveram alterações estruturais e morfológicas significativas seguida de recristalização e formação de novas ligações -Si-O- e -Al-O-, gerando conformações que impactam o desempenho catalítico. A ZSM-5 com ativação mecanoquímica (MA-ZSM-5) foi aplicada na pirólise catalítica em reator de leito fixo, aumentando o rendimento de líquidos de 31% para 40% e reduzindo a formação de gases de 62% para 52%. O catalisador também apresentou alta seletividade para os compostos benzene, tolueno, xileno e etilbenzeno (BTEX), com 94% de rendimento, além de minimizar a formação de poliaromáticos.

Palavras-chave: Pirólise Catalítica; BTEX; Ativação Mecanoquímica.

ABSTRACT - Hierarchical zeolites exhibit microporous, mesoporous and macroporous, enhancing the diffusion of bulky molecules while maintaining the intrinsic properties of microporous zeolites. This work proposes the replacement of conventional hydrothermal synthesis by a mechanochemical route, employing ball milling of NH₄ZSM-5 in the presence of structure-directing agents. Characterization by XRD, SEM thermal desorption of n-butylamine and N₂ adsorption revealed that ball milling induce significant structural and morphological changes, including recrystallization and formation of new -Si-O- and -Al-O- bonds, resulting in pore conformations that impact catalytic performance. The mechanochemically activated ZSM-5 (MA-ZSM-5) was applied in catalytic pyrolysis of polypropylene in a fixed-bed reactor, increasing liquid yield from 31% to 40% and reducing gas formation from 62% to 52%. The catalyst also showed high selectivity for BTEX compounds (benzene, toluene, xylene, and ethylbenzene), achieving a 94% yield, while minimizing the formation of polyaromatics.

Keywords: Catalytic Pyrolysis; BTEX; Mechanochemical Activation.

Introdução

A crescente geração de resíduos plásticos e a dependência de combustíveis fósseis impõem sérios desafios ambientais (1) e energéticos (2). Estima-se que mais de 380 milhões de toneladas de lixo plástico sejam produzidas anualmente no mundo, sendo o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) os principais componentes (3). Esses polímeros, compostos por longas cadeias de hidrocarbonetos, representam uma fonte promissora de energia quando convertidos em combustíveis líquidos por meio da pirólise, processo térmico realizado na ausência de oxigênio (4).

A pirólise catalítica tem se destacado como uma rota eficiente para a valorização de resíduos plásticos, permitindo maior seletividade e qualidade dos produtos

obtidos (5). Nesse cenário, a zeólica ZSM-5 é amplamente empregada devido à sua estabilidade térmica e capacidade de seletividade molecular (6). No entanto, sua estrutura puramente microporosa dificulta a difusão de moléculas volumosas, favorecendo a formação de coque e a desativação do catalisador (7).

Para contornar essa limitação, zeólicas hierárquicas contendo microporos, mesoporos e/ou macroporos têm sido desenvolvidas com o objetivo de aumentar a acessibilidade aos sítios ativos evitando a desativação do catalisador e formação de coque (8). Tradicionalmente, essas modificações estruturais exigem rotas hidrotérmicas demoradas e ambientalmente agressivas. Como alternativa sustentável, destaca-se a ativação mecanoquímica, que

utiliza forças mecânicas, como moagem de bolas, para promover modificações estruturais sem o uso de solventes, com menor custo e tempo de processamento (9).

Neste trabalho, propõe-se a obtenção de ZSM-5 hierárquica ativada por ativação mecanoquímica e sua aplicação na pirólise catalítica de polipropileno, com foco na produção de combustíveis líquidos e compostos aromáticos de alto valor agregado, contribuindo com soluções para a transição energética e o reaproveitamento de resíduos plásticos.

Experimental

Materiais e Reagentes

A zeólita NH₄ZSM-5 (Si/Al = 23) foi adquirida da Zeolyst. Os agentes direcionadores orgânicos, brometo de cetiltrimetilâmônio (CTMABr) e brometo de tetrapropilâmônio (TPABr), foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, assim como os solventes etanol P.A. e água destilada. A ativação mecanoquímica foi realizada em moinho de bolas IKA Ultra Turrax Tube Drive UTTD, utilizando 15 esferas de aço inox de 6 mm.

Ativação Mecanoquímica

A zeólita foi moída por 20 min a 3000 RPM em moinho IKA Ultra Turrax UTTD com 15 esferas de aço inox (6 mm), na presença de 10% em massa de CTMABr e TPABr (1:1). Após a moagem, adicionou-se água destilada sob agitação por 2 min, seguida de filtração, secagem (24h, T.A.) e calcinação a 550 °C (1h em N₂ e 4h em ar sintético).

Caracterizações Físico-Químicas

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Bruker D2Phaser (CuKα, 30 kV, 10 mA, 2θ = 3°–50°). O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer (Eq 1.), e a cristalinidade relativa (Eq 2.) a partir dos picos [(101), (200), (501), (151) e (133)].

Eq. 1:

$$d_{(hkl)} = \left(\frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \right)$$

Eq. 2:

$$RC(\%) = \frac{\sum I_{amostra}}{\sum I_{Padrão}} \times 100$$

As imagens de MEV foram obtidas em um TESCAN MIRA 4 com detector In-Beam SE a 10 kV. Análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K foram realizadas em um Micromeritics ASAP 2020, com cálculo da área superficial pela equação BET.

A acidez total dos catalisadores foi determinada por adsorção de n-butilamina seguida de dessorção térmica via análise termogravimétrica (TGA), conforme metodologia adaptada de Silva A.O.S. et al. (2004) [10]. A dessorção da n-butilamina foi realizada em uma balança termogravimétrica METTLER TGA/SDTA 851, aquecendo cerca de 10 mg da amostra saturada até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. A quantidade de n-butilamina dessorvida foi

utilizada para calcular o número de sítios ácidos quimissorvidos (N_{sítios}), expressos em mmol/g, correspondente à Acidez Total (A_{total}) do catalisador.

A acidez total foi determinada pela seguinte equação 5:

$$A_{total} = \sum N_{sítios} \frac{m_{n-butilamina}}{MM_{n-butilamina} * m_{catalisador}}$$

onde: m_{n-butilamina} é a massa de n-butilamina dessorvida (g), MM_{n-butilamina} é a massa molar da n-butilamina (73,14 g/mol), m_{catalisador} é a massa da amostra seca (g).

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas a 77 K utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A área superficial específica das amostras foi determinada por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com base nos dados obtidos na faixa de pressão relativa adequada para a aplicação do modelo BET.

Teste Catalítico

A pirólise foi utilizado 10 g de PP em reator de leito fixo (FT-1200, INTI), sob N₂ (100 mL/min), aquecimento de 30 °C/min até 475 °C, por 30 min. Na pirólise catalítica, foi adicionado 10% de catalisador (ZSM-5 comercial e ativado). Os produtos condensáveis foram coletados em banho de gelo (4 °C) e quantificados conforme as equações:

Eq. 3:

$$\text{Óleo (\%)} = \left(\frac{\text{gases condensados}}{\text{massa inicial de PP}} \right) \times 100\%$$

Eq. 4:

$$\text{Gás (\%)} = (\% \text{ coque} + \% \text{ gases condensados}) - 100\%.$$

As frações leves do óleo foram caracterizadas por GC/MS (Thermo ISQ, coluna DB-5MS), com programação de temperatura de 40 a 300 °C. Compostos foram identificados por espectrometria de massas via biblioteca NIST.

Resultados e Discussão

Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas na Figura 1 apresentam os principais picos característicos da zeólita comercial C-ZSM-5 (A) e com ativação mecanoquímica MA-ZSM-5 (B) confirmando a preservação da fase cristalina mesmo após ativação mecanoquímica. Não foi observada amorfização da estrutura, embora os picos tenham apresentado um leve deslocamento para ângulos maiores em comparação com a zeólita comercial, o que está relacionado a tensões internas induzidas pela moagem.

Estudos anteriores mostraram que a variação no tempo de moagem varia o tamanho de cristalito de 40,8 nm para 40,1 nm após o tempo de moagem., conforme a equação de Scherrer, sugerindo que após o processo de moagem, o template TPABr atua protegendo e estabilizando a estrutura de sílica da ZSM-5, contribuindo para a preservação da

estrutura cristalina (11). Por outro lado, há redução de 24% na cristalinidade relativa e 0,7 nm no tamanho do cristalito (Tabela 1). Mostrando que houve modificações nas ligações químicas do aluminossilicato.

A redução é atribuída à quebra das ligações siloxanos (Si–O–Si), criando espaços na estrutura que favorecem a difusão dos co-templates TPABr e CTMABr (12). Esses resultados indicam que o tempo de moagem é um fator determinante para o equilíbrio entre preservação da estrutura cristalina e formação de mesoporos, afetando diretamente o desempenho catalítico futuro das amostras modificadas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras são apresentadas na Figura 2. A zeólita comercial Figura 2 (A e B) não tratada, com cristais microestruturados de formato cúbico, característicos da estrutura ZSM-5, apresentando superfícies planas e arestas regulares bem definidas, como amplamente descrito na literatura [13,14].

A ativação mecanoquímica na presença dos co-templates TPABr e CTMABr, observados na Figura 2 (C e D), já se nota uma redução significativa no tamanho dos cristais, sem evidência de amorfização. Houve diminuição no tamanho dos cristais, acompanhada de fraturas e irregularidades na superfície das partículas. Esses efeitos indicam que a moagem promove a ruptura eficiente das ligações químicas da ZSM-5, particularmente das ligações siloxanos (Si–O–Si), sem comprometer a cristalinidade da estrutura. Esse processo favorece a inserção dos co-templates nos defeitos gerados durante a moagem, sugerindo a formação de mesoporos intercristalinos pela reorganização estrutural induzida mecanicamente [15].

A morfologia indica a formação de canais retilíneos não uniformes e poros maiores, possivelmente associados à remoção dos templates orgânicos durante a calcinação, além de uma leve combustão controlada induzida pelo processo térmico [16,17].

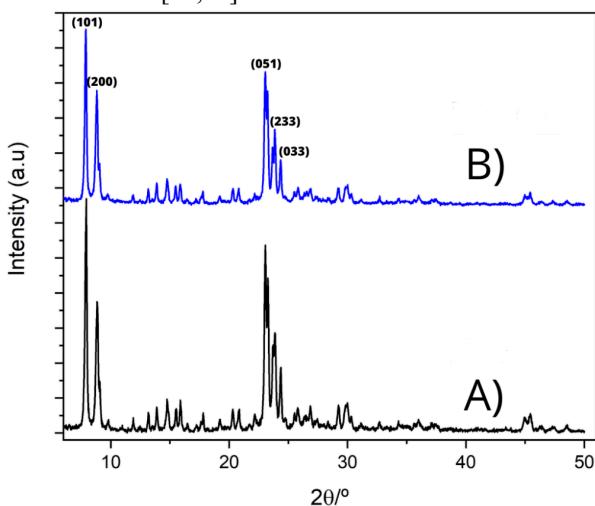


Figura 1. Difratogramas de raios X (DRX) das zeólitas ZSM-5-C corresponde à zeólita comercial não tratada, sem agentes direcionadores (A) e com ativação mecanoquímica (B).

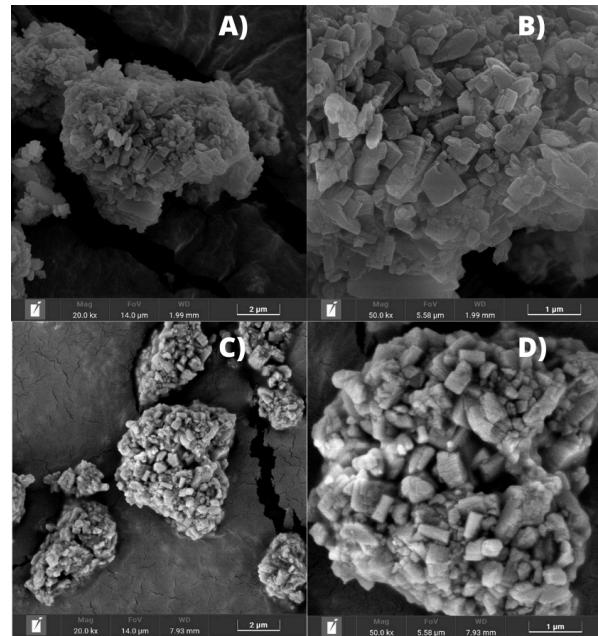


Figura 2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da ZSM-5 comercial (A e B) e com ativação mecanoquímica acompanhada de co-template MA-ZSM-5 (C e D).

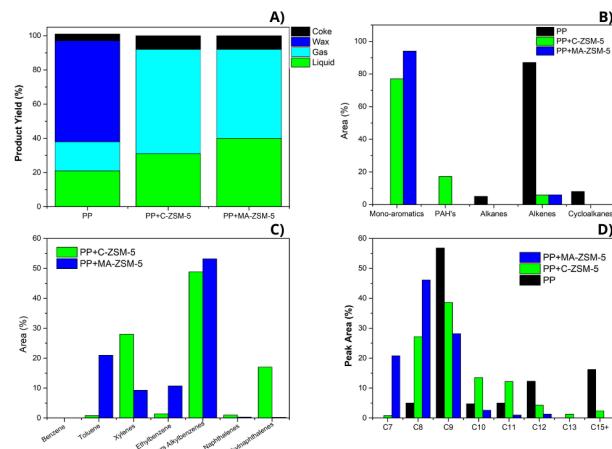


Figura 3. Desempenho catalítico na pirólise de polipropileno sem catalisador, com ZSM-5 comercial e com ZSM-5 ativada mecanicamente (MA-ZSM-5): (A) Distribuição do rendimento em massa (%) dos produtos da pirólise e pirólise catalítica; (B) Principais grupos de hidrocarbonetos identificados em cada condição; (C) Distribuição dos compostos monoaromáticos e poliaromáticos formados na pirólise catalítica; (D) Faixa de número de carbonos (C) dos hidrocarbonetos líquidos obtidos.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)
C-ZSM-5	100	40,8
MA-ZSM-5	76	40,1

Tabela 1. Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer e Cristalinidade Relativa.

Sample	S_{BET} (m ² /g) ^a	S_{micro} (m ² /g) ^b	S_{ext} (m ² /g) ^c	V_{Micro} (cm ³ /g) ^d	V_{Meso} (cm ³ /g) ^e	D_p (nm) ^f
ZSM-5-C	364	250	114	0.10	0.092	2.08
MA-ZS M-5	379	265	115	0.10	0.10	2.08

^a Área superficial total (SBET) determinada pelo método BET; ^b Área de microporos (Smicro) determinada pelo método t-Plot; ^c Área de superfície externa (Sext), também calculada via t-Plot; ^d Volume de microporos (Vmicro) obtido pelo método t-Plot; ^e Volume de mesoporos (Vmeso), calculado pelo método BJH na adsorção cumulativa entre 1,0000 e 300,0000 nm de diâmetro de poro; ^f Fator hierárquico (HF), calculado pela equação: HF = (Vmicro/Vtotal) × (Sext/SBET).

Tabela 2. Adsorção e dessorção de nitrogênio da zeólita ZSM-5 comercial e com ativação mecanoquímica assistida por co-templates.

Amostra	Concentração dos sítios ácidos (mmol g ⁻¹)		
	Brønsted (100-300°C)	Lewis (300-900°C)	Total
MA-ZSM-5	0,62	1,23	1,85
Caldeira-AT	0,55	0,83	1,37
Caldeira	0,46	1,06	1,52
Araújo	0,64	0,90	1,54

Tabela 3. Concentração de sítios ácidos por meio da dessorção térmica de n-butilamina no catalisador com ativação mecanoquímica acompanhada de co-templates.

Análise Textural (Adsorção/Dessorção de N₂)

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos a partir da análise textural das amostras. A zeólita ZSM-5-C comercial apresentou área superficial específica (S_{BET}) de 364 m²/g. A área de microporos (S_{micro}) 250 m²/g, a área de superfície

externa (S_{ext}) 114 m²/g. Em relação aos volumes, o volume de microporos (V_{micro}) 0,10 cm³/g. O volume de mesoporos (V_{meso}) 0,092 cm³/g, o diâmetro médio dos poros (D_p), de 2,08nm. O material ativado MA-ZSM-5, observou-se aumento de 4,0% (379 m²/g) em S_{BET} , 6% (265 m²/g) em S_{micro} , 8,8% (115 m²/g) em S_{ext} e não houve alteração no volume de microporos enquanto houve aumento de 8% no volume de mesoporos. O diâmetro médio ao valor original (2,08 nm).

Esses dados corroboram a redução da cristalinidade e do tamanho dos cristais observada por DRX e MEV, indicando que a ativação mecanoquímica fornece energia suficiente para modificar diretamente a superfície e os poros da estrutura. Durante a moagem, os co-templates atuaram na reconstrução parcial da estrutura, promovendo recristalização e leve expansão dos poros, sem, no entanto, causar alargamento significativo no diâmetro de poros.

Tais resultados indicam que o CTMA⁺ contribui para a recristalização dos microporos destruídos nos estágios iniciais da moagem sem geração de fase amorfa [18, 19]. O TPA⁺, por sua vez, demonstrou baixa alcalinidade para promover formação de mesoporos por dessilicatação, mas apresentou efeito protetor sobre o silício, impedindo maiores quebras na estrutura [20, 21, 22]. A preservação da microporosidade durante o desenvolvimento de mesoporos é essencial para a obtenção de materiais com porosidade hierárquica balanceada.

A porosidade hierárquica foi avaliada por meio do Fator Hierárquico (HF), calculado pela equação: HF = (V_{micro}/V_{total}) × (S_{ext}/S_{BET}). Os valores encontrados foram: ZSM-C: 0,165 e MA-ZSM-5: 0,151. Valores baixos de HF indicam predominância de microporos, enquanto valores elevados sugerem presença significativa de mesoporos [23]. Cabe ressaltar que a moagem não gerou porosidade hierárquica dentro das cavidades microporosas. Isso ocorre porque os templates CTMA⁺ e TPA⁺ não atuaram como íons dentro da distribuição de poros, mas sim como radicais, formando novas ligações químicas com a estrutura.

A calcinação a 600 °C não foi suficiente para remover todo o conteúdo carbonáceo, indicando que as ligações silanol-orgânicas formadas são muito estáveis à temperatura empregada, sendo estas responsáveis pelas mudanças na distribuição dos poros e, portanto, o volume de poros que deveriam ter sido aumentados pelas modificações estruturais mostradas no MEV e DRX estão preenchidas com essas novas ligações, o que resulta em novas interações nos sítios ativos [22, 24].

Acidez total por adsorção e dessorção térmica de n-butilamina

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos por adsorção de n-butilamina seguida de dessorção térmica (TGA) para a amostra MA-ZSM-5, utilizada na determinação da densidade de sítios ácidos. Considerando que cada mol de n-butilamina interage com um mol de sítio ácido, a acidez total foi calculada com base na perda de massa registrada. Os resultados termogravimétricos revelaram o perfil de dessorção da n-butilamina em função da força dos sítios ácidos.

A primeira faixa de temperatura, entre 30 e 100 °C, foi atribuída à fisssorção e à remoção de n-butilamina adsorvida em sítios ácidos fracos. As faixas entre 100–300 °C e 300–640 °C foram associadas à dessorção de n-butilamina quimissorvida em sítios ácidos de força média e forte, respectivamente. O pico DTG observado na faixa de 600–880 °C foi relacionado à reação entre a n-butilamina adsorvida e os sítios ácidos próticos do tipo Brønsted, formando buteno, amônia e diamina, conforme descrito na literatura [25–30].

A amostra MA-ZSM-5 apresentou uma acidez total de 1,85 mmol g⁻¹, superior à zeólita comercial (1,52 mmol g⁻¹) reportada por [31], bem como à zeólita sintetizada sem templates (1,54 mmol g⁻¹) por [31 e 32]. O aumento da densidade de sítios ácidos está diretamente relacionado à maior área superficial específica, conforme confirmado na análise textural, além da preservação do alumínio na estrutura zeolítica, essencial para a geração de acidez do tipo Brønsted. A relação Si/Al dos materiais comparados deve ser considerada na interpretação dos resultados [33]. A ativação mecanoquímica, conforme demonstrado por Silva et al. (2022) [34], não induz à extração de alumínio da estrutura, o que confirma que o aumento da acidez observada é atribuído principalmente à ativação mecanoquímica com os co-templates.

Testes catalíticos: Pirólise e pirólise catalítica do polipropileno

A pirólise térmica do PP (Figura 3. A) apresentou rendimentos de 59% ceras, 20% óleo, 17% gases e 4% coque. Já a pirólise catalítica com ZSM-5-C comercial inibiu a formação de ceras, favorecendo a geração de gases (+61,2%) e aumentando o coque em 8,1%, devido à retenção de radicais nos poros e repolimerização na superfície. A zeólita com ativação mecanoquímica (MA-ZSM-5) demonstrou desempenho superior, com maior rendimento de óleo leve (40%), redução de gases (52%) e menor formação de coque (8%).

A análise dos principais produtos do craqueamento (Figura 3. B) revelou que a pirólise térmica foi seletiva para olefinas (87%), sem formação de aromáticos. Com ZSM-5 comercial, houve predominância de monoaromáticos (77%), com 6% de olefinas e 17% de poliaromáticos. Já a MA-ZSM-5 foi ainda mais seletiva, com 94% de compostos aromáticos, sobretudo BTEX, e apenas 6% de olefinas(35, 36).

A distribuição dos aromáticos (Figura 3. C) mostrou que a ZSM-5 comercial gerou 28% de xilenos, 48% de alquilbenzenos e 16% de alquil naftalenos. A MA-ZSM-5, por sua vez, reduziu drasticamente os poliaromáticos e gerou 94,3% de monoaromáticos, destacando-se 21% tolueno, 10,7% etilbenzeno e 53,2% alquilbenzenos, devido à maior seletividade por reações de Diels-Alder (37, 38).

Quanto à faixa de hidrocarbonetos (Figura 3. D), a pirólise térmica produziu compostos entre C8–C20, enquanto a ZSM-5 comercial gerou C7–C15, com pouca aplicabilidade como combustível. A MA-ZSM-5 concentrou os produtos entre C7–C9 (BTEX), compatíveis com aditivos de gasolina e diesel, reforçando seu potencial em rotas de valorização de resíduos plásticos (39).

Conclusões

Zeólitas ZSM-5 com estrutura MFI foram submetidas a ativação mecanoquímica na presença de direcionadores orgânicos CTMA e TPA, com 15 bolas de aço e 20 minutos de moagem. As caracterizações (DRX, MEV, Acidez e adsorção de N₂) indicaram que a ativação rompeu as estruturas porém houve recristalização sem modificação significativa no tamanho dos microporos, mas promoveu alterações em sua conformação estrutural dentro dos poros, devidos às novas interações entre os materiais e os direcionadores durante a moagem.

Observou-se redução do tamanho das partículas sem amorfizar a estrutura cristalina. O tratamento foi eficiente na ruptura seletiva de ligações -Si-O-Si-, favorecendo a reestruturação e a formação de novas ligações químicas com os co-direcionadores, originando microporos reconfigurados.

O catalisador MA-ZSM-5 foi aplicado na pirólise do polipropileno, demonstrando aumento no rendimento de líquidos (de 31% para 40%) e na seletividade para compostos BTEX (de 77% para 94%), além da redução na formação de poliaromáticos. O líquido obtido apresenta potencial para ser utilizado como aditivo sustentável ao querosene de aviação. A estrutura modificada da zeólita conferiu maior acessibilidade aos sítios ativos e melhor configuração de poros, influenciando positivamente o desempenho catalítico.

Agradecimentos

Agradecimentos especial ao CNPq (Processo 312461/2022-4), CAPES, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, LABPEMOL, PRH/ANP 37.1. LABPROBIO. 23^a CBCAT e a toda organização.

Referências

1. Eldahshory, A.I. *et al.* *Sci Rep* 13, 11766, **2023**.
2. HARUSSANI, M.M et al *Science of the Total Environment*. 803,149911, **2022**.
3. Park, K. Jeong, Y Kim, J. *Applied Energy*, 253,2019,113558, **2019**.
4. Bow, Y. & Rusdianasari, R. & Pujiastuti, L. *Earth and Environmental Science*. 347, 012128. **2019**.
5. Ratnasari, D.K. Nahil, M.A. Williams P.T., Catalytic ,*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 631-637. **2017**.
6. Makertihartha, I. G. B. N.; Mart Kadja, G. T.; Gunawan, M. L.; Mukti, R. R.; Subagjo, S. *Catalyst. J. Eng. Technol. Sci.* 52 (**2020**) 584-597.
7. M.H. Nada; S.C. Larsen; E.G. Gillan,, *Nanoscale Adv.*, **2019**, 3918-3928.
8. Oliveira, D.S.; Lima, R.B.; Pergher, S.B.C.; Caldeira, V.P.S. *Catalysts* 13 (2023) 316.
9. D.N. Rainer; R.E. Morris, *Dalton Trans.* 50 (**2021**) 8995.
10. A.O.S. Silva, M.J.B. Souza, J.M.F.B. Aquino, V.J. Fernandes Jr, A.S. Araujo, *J. Therm. Anal. Calorim.* 76 (**2004**) 783-791.
11. QUEIROZ, Pedro Filipe Alves Chaves de. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.
12. Z. Zhang; H. Cheng; H. Chen; K. Chen; X. Lu, *Bioresour. Technol* 256 (**2018**).
13. J. Zhang; C. Li; H. Yuan; Y. Chen, *Renew. Energy* 184 (**2022**) 280-290.
14. T. Kurniawan, O. Muraza, A.S. Hakeem, and A.M. Al-Amer, 17 (**2017**) 3313–3320.
15. G.T.M. Kadja; T.R. Suprianti; M. Ilmi; R.R. Khalil, *Micropor. Mesopor. Mater.* 308 (**2020**) 110550.
16. Xicheng Jia, Wasim Khan, Zhijie Wu, Jungkyu Choi, Alex C.K. Yip, *Adv. Powder Technol.* 30 (**2019**) 467-484.
17. Palmay, Paul., Medina, Carlos., Donoso., Caterine, Barzallo., Diego. Bruno, Joan Carles. *Clean Techn Environ Policy*. 25 (**2023**) 1539–1549.
18. G. Yang, L. Wang, H. Jiang,, *Micropor. Mesopor. Mater.* 316 (**2021**) 110949.
19. S. Tang, C. Zhang, X. Xue, Z. Pan, D. Wang, R. Zhang,, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 137 (**2019**) 86–95.
20. K. Qiao, X. Shib, F. Zhoua, H. Chenc, J. Fuc, H. Maa, H. Huangb,, *Appl. Catal. A, Gen.* 547 (**2017**) 274–282,
21. J. Huang, Y. Fan, G. Zhang, Y. Ma,, *RSC Adv.* 10 (**2020**) 13583–13590.
22. W. Wan, T. F., Ruiyue Q., J. Shao, and Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (**2016**) 13040–13049.
23. Souza, M.R.O., Silva, J.M.R., Araujo, M.D.S. et al. *J Therm Anal Calorim* 147, 3647–3658 (**2022**).
24. LI, Y.; ZHANG, X.; LIU, L.; ZHOU, Y. *Bioenergy Res.*, 14 (**2021**), 226–240.
25. ZINNER, L. B.; ZINNER, K.; ISHIGE, M.; ARAUJO, A. S. *Jour. of Alloys and Comp.*, 193(1–2), (**1993**) 65–67,
26. A.C.F. Coriolano, C.G.C. Silva, M.J.F. Costa, S.B.C. Pergher, V.P.S. Caldeira, A.S. Araujo, *Microporous Mesoporous Mater.* 172 (**2013**) 206–212.
27. I. Mochida, *J. Catal.* 82 (**1983**) 313–321.
28. A.K. Ghosh, G. Curthoys, *J. Chem. Soc.* 80 (**1984**) 99. <https://doi.org/10.1039/f19848000099>.
29. L.M. Parker, D.M. Bibby, R.H. Meinhold, *Zeolites* 5 (**1985**) 384–388.
30. R. Walder, J.L. Franklin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 36 (**1980**) 85–112.
31. V.P.S. Caldeira, A.G.D. Santos, S.B.C. Pergher, M.J.F. Costa, A.S. Araujo,, *Quim. Nova* (**2016**).
32. A.M.M. Araújo, G.S.M. Queiroz, D.O. Maia, A.D. Gondim, L.D. Souza, V.J. Fernandes Jr, A.S. Araujo, , *Catalysts* 8 (**2018**) 261.
33. A.J.J. Koekkoek, C.H.L. Tempelman, V. Degirmenci, M. Guo, Z. Feng, C. Li, E.J.M. Hensen, *Catal. Today* 168 (**2011**) 96–111.
34. L.L. Silva, M.J. Stellato, M.V. Rodrigues, B.J. Hare, J.C. Kenvin, A.S. Bommarius, L. Martins, C. Sievers, *J. Catal.* 411 (**2022**) 187–192.
35. Bianca Pedroso S. Santos, Débora Almeida, Maria de Fatima V. Marques, Cristiane A. Henriques. *Fuel*, 215 (**2018**) 515-521..
36. Sumin Pyo, Young-Min Kim, Youna Park, Seul Bee Lee, Kyung-Seun Yoo, Moonis Ali Khan, Byong-Hun Jeon, Yong Jun Choi, Gwang Hoon Rhee, Young-Kwon Park. *J. Ind. and Eng. Chem.*, 103 (**2021**) 136-141.
37. Hongchang Yu, Fuwei Li, Wen He, Caifeng Song, Yansong Zhang, Zhixia Li and Hongfei Lin,, *RSC Adv.*, 10 (**2020**) 22126-22136.
38. Haoran Yuan, Chengyu Li, Rui Shan, Jun Zhang, Yufeng Wu, Yong Chen,*Fuel Proc. Technol.* 238 (**2022**) 107531.
39. Zhou, Shichang., Li, Peng., Pan, Helin., Zhang, Yayun., *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (**2022**) 11407-11416.