

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS – MCN

**DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR $\text{NbOPO}_4@ \text{HZSM-5}$ PARA O
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO ÓLEO DE *MORINGA OLEÍFERA LAM***

MOSSORÓ/RN

2025

MANOEL BATISTA DE LIMA NETO

**DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR *CORE-SHELL* NbOPO₄@HZSM-5
PARA O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO ÓLEO *DE MORINGA*
*OLEÍFERA LAM***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Anne Gabriella Dias Santos

Coorientadora: Dra. Daniele da Silva Oliveira

MOSSORÓ

2025

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

L732d Lima Neto, Manoel Batista
DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR
NbOPO4@HZSM-5 PARA O CRAQUEAMENTO
CATALÍTICO DO ÓLEO DE MORINGA OLEÍFERA LAM. /
Manoel Batista Lima Neto. - Universidade do Estado do
Rio Grande do Norte – UERN, 2025.
84p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos
Caldeira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-
Graduação em Ciências Naturais). Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte.


1. Compósito. 2. Fosfato de nióbio. 3. Zeólita. 4.
Estudo cinético. 5. Biomassa. I. Dias Santos Caldeira,
Anne Gabriella. II. Universidade do Estado do Rio Grande
do Norte. III. Título.

MANOEL BATISTA DE LIMA NETO


**DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR *CORE-SHELL* NbOPO₄@HZSM-5
PARA O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO ÓLEO *DE MORINGA*
*OLEÍFERA LAM***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Data da defesa: 28 de março de 2025.


Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 ANNE GABRIELLA DIAS SANTOS CALDEIRA
Data: 08/09/2025 11:04:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos Caldeira (Orientadora-UERN)

Documento assinado digitalmente
 DANIELE DA SILVA OLIVEIRA
Data: 08/08/2025 08:55:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Daniele da Silva Oliveira (Coorientadora-UERN)

Documento assinado digitalmente
 ADRIANA PAULA BATISTA DOS SANTOS
Data: 04/08/2025 09:03:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Adriana Paula Batista dos Santos (Examinadora interna-UERN)

Documento assinado digitalmente
 MARCIO CLEIVO DE MORAIS SOUZA
Data: 04/08/2025 08:38:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Márcio Cleivo de Moraes Souza (Examinador externo-IFRN)

AGRADECIMENTOS

Acredito que as pessoas são as coisas mais importante que podemos “ter” aqui na terra durante nossa jornada, e que independentemente do caminho que seguirmos vamos nos encontrar com gente que de alguma forma irá marcar nossas vidas.

Iniciarei meus agradecimentos dando toda honra e toda glória à Deus. A Ele sou grato pela vida e por todos ensinamentos e livramentos a mim dados, assim como a força e determinação para seguir correndo em busca dos meus sonhos.

Agradeço à minha mãe Mônica, a mulher que sempre esteve ao meu lado, nos melhores e piores momentos da minha vida, e que mesmo com a ausência do meu pai que nos deixou muito cedo, não me deixou faltar o essencial.

Agradeço ao meu irmão Rafael, que além de irmão é o meu melhor amigo, o qual sempre me motivou e ajudou a superar os obstáculos encontrados até aqui, sendo também para mim um grande exemplo de superação e dedicação.

Agradeço à minha namorada Dellanny a qual esteve comigo desde o início dessa trajetória de mestrado, sendo de fundamental importância para mim nesse processo. Sendo a que mais ouviu minhas lamentações e me incentivou a não desistir.

Agradeço à minha amiga Larissa, que, sem dúvida, foi uma das pessoas mais importantes para mim durante essa jornada. Sempre esteve ao meu lado, mesmo nos momentos em que não estava bem, e nunca mediu esforços para me ajudar sempre que precisei.

Agradeço à Dani, que além de minha orientadora se tornou uma amiga, a qual contagia todos os que têm o prazer de conhecê-la com sua alegria e simplicidade.

Agradeço à minha orientadora Gabi, por ter me acolhido tão bem desde que cheguei no laboratório de pesquisa LACAM, sempre disponível para ajudar e orientar.

Por fim, agradeço a todos os amigos e colegas do laboratório LACAM (Tony, Ana Beatriz, Alrivam, Raissa, Beatriz, Miguel, Weslen, Jefferson, Cláudia, Alex, Ronildo, Brenda, Lais, Adriana, Melina, Vinícius, Rodrigo e Ana Laura), por toda ajuda direta ou indiretamente de cada um de vocês, que sem dúvidas foram essenciais nessa minha trajetória.

EPIGRAFO

Que o pouco não me assuste
Nem o muito mude a cabeça
Que eu saiba para onde vou
E de onde vim, nunca me esqueça
Que meus planos, sejam só planos
E que os de Deus prevaleça.

RESUMO

A zeólita ZSM-5 tem se destacado por ser um dos catalisadores mais utilizado para a aplicação em diversos tipos de reações, devido apresentar elevada área específica, alta estabilidade hidrotérmica, térmica e acidez. Entretanto, as zeólitas apresentam limitações em suas estruturas como o pequeno tamanho de poro. A hierarquização nessas estruturas tem sido utilizada para gerar uma porosidade secundária, facilitando a difusão de moléculas aos centros ativos. Outro material que vem sendo investigado é o fosfato de nióbio (NbOPO_4), caracterizado pela suas, elevada estabilidade térmica e força ácida. Ademias, outra estratégia que tem se destacado e que pode melhorar o desempenho catalítico das zeólitas é a formação de estruturas core-shell, apresentando como vantagens a proteção do núcleo, interfaces modificadas e combinações composicionais dos materiais. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi desenvolver catalisadores micro e mesoporosos com estrutura core-shell utilizando a zeólita hierarquizada H-ZSM-5 como núcleo e o NbOPO_4 como casca, e aplicando-os no craqueamento termocatalítico do óleo de Moringa *Oleífera Lam*. A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico e hierarquizada por tratamento alcalino. De acordo com as caracterizações estruturais (DRX), análise texturais e morfológica (MEV), foi possível comprovar a formação dos materiais e a geração de uma porosidade secundária nos catalisadores. Além disso, tem-se um indicativo da formação de estrutura núcleo casca core-shell nos materiais modificados. Com base nos testes de termogravimetria foi possível observar que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica no craqueamento do óleo de Moringa *Oleífera Lam*, respectivamente, tendo como melhores resultados os catalisadores H-ZSM-5 e $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$, os quais proporcionaram menores temperaturas no processo quando comparado com o craqueamento térmico apenas do óleo. Utilizando as modelagens cinéticas de OFW e KAS, foram calculadas as Energias de Ativação (E_a) dos materiais, apresentando melhores desempenhos para os dois métodos os catalisadores H-ZSM-5 e $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$. Contudo, é possível concluir, que todos os materiais foram sintetizados com êxito e apresentam boa performance no craqueamento do óleo de Moringa.

Palavras-chave: Compósito; fosfato de nióbio; Zeólita; Estudo cinético; Biomassa.

ABSTRACT

The ZSM-5 zeolite has stood out as one of the most widely used catalysts for application in various types of reactions, due to its high specific area, high hydrothermal and thermal stability and acidity. However, zeolites have limitations in their structures, such as small pore size. The hierarchy in these structures has been used to generate secondary porosity, facilitating the diffusion of molecules to the active centers. Another material that has been investigated is niobium phosphate (NbOPO_4), characterized by its high thermal stability and acid strength. Therefore, the objective of this work was to develop micro and mesoporous catalysts with core-shell structure using the hierarchical zeolite H-ZSM-5 as core and NbOPO_4 as shell, and applying them in the thermocatalytic cracking of Moringa Oleifera Lam oil. The ZSM-5 zeolite was synthesized by the hydrothermal method and hierarchized by alkaline treatment. According to the structural characterizations (XRD), textural and morphological analysis (SEM), it was possible to prove the formation of the materials and the generation of secondary porosity in the catalysts. In addition, there is an indication of the formation of a core-shell core-shell structure in the modified materials. Based on the thermogravimetry tests, it was possible to observe that all catalysts presented catalytic activity in the cracking of Moringa Oleifera Lam oil, respectively, with the best results being the H-ZSM-5 and $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ catalysts, which provided lower temperatures in the process when compared to the thermal cracking of the oil alone. Using the OFW and KAS kinetic models, the Activation Energies (E_a) of the materials were calculated, with the H-ZSM-5 and $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ catalysts presenting the best performances for both methods. However, it is possible to conclude that all materials were successfully synthesized and present good performance in the cracking of Moringa oil.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura de uma zeólita.	27
Figura 2- Anéis de zeólitas.	28
Figura 3- Tipos de dimensionalidade das zeólitas.	29
Figura 4- Tipos de seletividade geométrica.	29
Figura 5- Formação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.	30
Figura 6- Sistema poroso da estrutura MFI visto ao longo dos eixos X e Y (a); Sistema de canais da ZSM-5 (b).	31
Figura 7- Métodos de hierarquização.	33
Figura 8- Processo de dessilicação de zeólitas na presença de NaOH.	35
Figura 9- Estrutura core-shell.	36
Figura 10- Fluxograma da síntese da ZSM-5.	40
Figura 11- Fluxograma da hierarquização da ZSM-5 por tratamento alcalino.	41
Figura 12- Fluxograma da troca iônica da ZSM-5 hierarquizada.	42
Figura 13- Fluxograma da síntese do NbOPO ₄	43
Figura 14- Fluxograma da estrutura core-shell.	44
Figura 15- Difractogramas da ZSM-5 padrão e hierarquizada, do NbOPO ₄ e dos compostos.	49
Figura 16- Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores.	51
Figura 17- Micrografias da Zeólita H-ZSM-5 estão representadas nas imagens (A), (B) e (C) com escalas de 2 e 1 μm. O NbOPO ₄ é mostrado nas imagens (D), (E) e (F) com escalas de 5 μm e o composto NbOPO ₄ /H-ZSM-5 é ilustrado nas (G), (H) e (I), com escalas de 5 a 1 μm.	53
Figura 18- Curvas de TG/DTG do óleo de Moringa Oleífera Lam puro e com os catalisadores.	54
Figura 19- Curvas de TG em diferentes taxas de aquecimento para a termodegradação do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO ₄ /ZSM-5 (d) NbOPO ₄ /H-ZSM-5 (e) NbOPO ₄ (f) como catalisadores.	57
Figura 20- Curvas de conversão em função da temperatura de degradação térmica do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO ₄ /ZSM-5 (d) NbOPO ₄ /H-ZSM-5 (e) NbOPO ₄ (f) como catalisadores.	58

Figura 21- Logaritmo natural da taxa de aquecimento $\ln(\beta)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) para termodegradação do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO ₄ /ZSM-5 (d) NbOPO ₄ /H-ZSM-5 (e) NbOPO ₄ (f) como catalisadores.	60
Figura 22- Energia de ativação em função da taxa de conversão para termodegradação do óleo de moringa e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO ₄ /ZSM-5 (d) NbOPO ₄ /H-ZSM-5 (e) NbOPO ₄ (f) como catalisadores, determinados pelo método Ozawa-Flynn- Wall (OFW).	63
Figura 23- Logaritmo natural da taxa de aquecimento $\ln(\beta/T^2)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) para termodegradação do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO ₄ /ZSM-5 (d) NbOPO ₄ /H-ZSM-5 (e) NbOPO ₄ (f) como catalisadores.	64
Figura 24- Energia de ativação em função da taxa de conversão para termodegradação do óleo de moringa e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO ₄ /ZSM-5 (d) NbOPO ₄ /H-ZSM-5 (e) NbOPO ₄ (f) como catalisadores, determinados pelo método Kissinger Akahira Sunose (KAS).	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais ácidos graxos encontrados na composição do óleo de Moringa...	19
Tabela 2- Estruturas de poros de diferentes zeólitas.....	28
Tabela 3- Classificação dos materiais porosos de acordo com a IUPAC.	32
Tabela 4- Valores da cristalinidade dos catalisadores.	50
Tabela 5- Propriedades texturais obtidas por meio da adsorção e dessorção de N ₂ dos materiais.	52
Tabela 6- Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição na decomposição termocatalítica do óleo de Moringa e do óleo misturado com os catalisadores.....	55
Tabela 7- Parâmetros de ajuste linear em função da taxa de conversão.	61
Tabela 8- Energias de ativação em função da taxa de conversão.	62
Tabela 9- Parâmetros de ajuste linear em função da taxa de conversão.	65
Tabela 10- Energias de ativação em função da taxa de conversão.	66

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5

H-ZSM-5 - Zeólita ZSM-5 na forma protonada e hierarquizada

NbOPO₄ - Fosfato de nióbio

NbOPO₄/ZSM-5 - Zeólita ZSM-5 com fosfato de nióbio

NbOPO₄/H-ZSM-5 - Zeólita ZSM-5 na forma protonada e hierarquizada com fosfato de nióbio

MFI - Mobil Five

IZA - International Zeolite Association

OFW - Ozawa Flynn Wall

KAS - Kissinger Akahira Sunose

DRX - Difração de raios-X

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

TG - Termogravimetria

DTG - Termogravimetria Derivada

S_{BET} - Área específica

S_{MIC} - Área de microporos

S_{EXT} - Área externa

V_{MIC} - Volume de microporos

V_{TOT} - Volume total

E_a - Energia de Ativação

A - Taxa de Conversão

B - Taxa de Aquecimento

ΔH - Variação de Entalpia

ΔG - Energia Livre de Gibbs

ΔS - Variação de Entropia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 GERAL:	16
2.2 ESPECÍFICOS:	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	17
3.2 MORINGA <i>OLEÍFERA LAM.</i>	18
3.3 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	20
3.4 ESTUDO CINÉTICO	21
3.4.1 MÉTODO ISOCONVERSIONAL	21
3.4.2 MÉTODO OZAWA FLYNN WALL	23
3.4.3 MÉTODO KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE	25
3.5 ZEÓLITAS	26
3.5.1 ZEÓLITA ZSM-5	31
3.6 HIERARQUIZAÇÃO	32
3.6.1 HIERARQUIZAÇÃO POR TRATAMENTO ALCALINO	34
3.7 ESTRUTURA CORE-SHELL	36
3.8 NIÓBIO	37
3.8.1 FOSFATO DE NIÓBIO	38
4 METODOLOGIA	39
4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5	39
4.2 HIERARQUIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-5 POR TRATAMENTO ALCALINO E TROCA IÔNICA	40
4.2.1 TROCA IÔNICA	41
4.3 SÍNTESE DO FOSFATO DE NIÓBIO (NbOPO ₄)	42
4.4 ESTRUTURA CORE-SHELL NbOPO ₄ /H-ZSM-5	43
4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	44
4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS- X (DRX)	44
4.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
4.5.3 ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO (N ₂) a 77 K	45
4.6 CRAQUEAMENTO/ESTUDO CINÉTICO DO ÓLEO DE MORINGA	46
4.6.1 OBTENÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA	46
4.6.2 TESTES CATALÍTICOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TG/ DTG)	46
4.6.3 ESTUDO CINÉTICO	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES.....	48
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	48
5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂ a 77 K.....	50
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	52
5.5 TESTE CATALÍTICO	54
5. 6 ESTUDO CINÉTICO.....	56
5.6.1 OZAWA FLYNN WALL (OFW).....	56
5.6.2 KISSINGER AKAHIRA SUNOSE (KAS)	63
CONCLUSÕES.....	68

1 INTRODUÇÃO

O uso em larga escala dos recursos petrolíferos resultou em problemas ambientais como o aumento de gases de efeito estufa (GEE), gerando preocupação em escala global. Além disso, uma enorme quantidade de resíduos e gases tóxicos, como óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) produzidos durante o refino de petróleo representam uma enorme ameaça ao meio ambiente (Chen, 2021; Naqvi et al., 2023). Nesse contexto, surge a necessidade de buscar por matérias-primas alternativas para a produção de energia renovável (biocombustíveis) economicamente viável e ambientalmente correta.

Diante disso, a *Moringa Oleifera Lam*, por ser uma árvore oleaginosa, torna-se uma alternativa viável para a produção de biocombustíveis, 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% (Kashyap et al., 2022; Zouboulis et al., 2023). 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 (Chen; Felix, 2024).

No craqueamento catalítico do óleo da Moringa, a escolha do catalisador é uma etapa crucial, especialmente em relação à seletividade do produto e à não formação de coque. Assim, vários catalisadores heterogêneos têm sido testados na produção de biocombustíveis, com destaque para as zeólitas (Imran et al., 2016; X. Zhang et al., 2016). As zeólitas são materiais microporosos cristalinos que apresentam uma estrutura tridimensional formada por tetraedros TO₄ (T= Si, Al ou outros heteroátomos) (Chen et al., 2020).

Entre as zeólitas promissoras para obtenção de biocombustível via pirólise catalítica de biomassa, a zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*) vem se destacando. A zeólita ZSM-5 (também conhecida pelo código MFI) foi relatada como o catalisador mais ativo e seletivo para a produção de aromáticos a partir de várias matérias-primas de biomassa devido à sua estrutura de poros moderada, forte acidez, alta estabilidade hidrotérmica, seletividade de forma e alta área específica (Carlson et al., 2009; Chen et al., 2018; Ding et al., 2020).

No entanto, as zeólitas convencionais também são conhecidas por uma limitação, ou seja, tamanho de poro pequeno que são menores que 2 nm, limitando a difusão das moléculas e biomassa, o que pode causar a formação de coque em temperaturas continuamente elevadas e conseqüentemente reduzir a atividade catalítica do catalisador. Para resolver este problema, muitas modificações da ZSM-5 foram investigadas, sendo a mais significativa a introdução de mesoporos conectados a microporos na zeólita ZSM-5 por meio do processo de hierarquização (Chen et al., 2020; Kadja et al., 2023).

Assim, avanços recentes foram alcançados com o desenvolvimento das zeólitas hierárquicas (materiais zeolíticos que exibem porosidade com no mínimo dois níveis de diâmetro de poros interligados). O estudo dos métodos de preparação de zeólitas hierárquicas está entre as direções mais intensamente desenvolvidas da pesquisa em química de zeólita e catálise heterogênea. Várias abordagens para a síntese desses materiais foram propostas, mas sua eficiência varia em uma ampla diversidade (Chen et al., 2020; Jia et al., 2019; Lee et al., 2024; Oliveira et al., 2023).

Outra estratégia que pode melhorar o desempenho e seletividade catalítica das zeólitas que vem chamando atenção nos últimos anos é a preparação de catalisadores *core-shell*, na qual um material vai atuar como um núcleo e o outro como uma espécie de casca. Esse tipo de design permite que os materiais utilizados apresentem propriedades e características não atingíveis quando comparados individualmente (Arif, 2024; Galogahi et al., 2020).

Atualmente, catalisadores à base de nióbio, como o fosfato de nióbio (NbOPO₄) 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 (Chen et al., 2020; Moreira et al., 2022; Samikannu et al., 2020; Teles et al., 2018).

Portanto, obter novos catalisadores com estrutura *core-shell* com a zeólita ZSM-5 dessilicada como núcleo e NbOPO₄ como casca, é algo inovador, e ambientalmente viável para a aplicação no craqueamento catalítico do óleo de Moringa, visando a produção de biocombustíveis.

Além disso, a eficiência dos catalisadores na diminuição da energia de ativação da reação pode ser mais bem compreendida de acordo com os métodos isoconversionais

como por exemplo os propostos por Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e por Kissinger Akahira-Sunose (KAS) (Shen et al., 2023; Souza et al., 2022).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL:

Desenvolver catalisadores micro e mesoporosos com estrutura core-shell para o craqueamento catalítico do óleo de Moringa.

2.2 ESPECÍFICOS:

- Sintetizar a zeólita ZSM-5 por método hidrotérmico;
- Promover a hierarquização da ZSM-5 por tratamento alcalino;
- Obter o material mesoporoso NbOPO₄;
- Desenvolver novos materiais com estrutura *core-shell*, utilizando a zeólita ZSM-5 e H-ZSM-5 hierarquizada como núcleo e NbOPO₄ como casca;
- Caracterizar os catalisadores via análises estruturais, análises texturais e morfológica;
- Realizar o estudo termogravimétrico e cinético do óleo de Moringa e dos catalisadores por meio dos métodos isoconvercionais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger Akahira-Sunose (KAS);
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores na reação de craqueamento do óleo de Moringa.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo foi feita uma revisão bibliográfica dos principais fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. O mesmo, está dividido em temas centrais como:

- BIOCOMBUSTÍVEIS;
- ÓLEO DE MORINGA;
- CRAQUEAMENTO CATALÍTICO;
- ZEÓLITAS;
- ZSM-5;
- HIERARQUIZAÇÃO;
- FOSFATO DE NIÓBIO;
- ESTRUTURA CORE-SHELL

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

A civilização humana é considerada um dos principais fatores que tem afetado diretamente no avanço das mudanças climáticas. Uma das principais causas desse problema é o uso em grande escala dos combustíveis fósseis, que de acordo com um relatório recente, quase 80% de todo consumo de energia do mundo foi atendido pelo uso de combustíveis fósseis, incluindo o petróleo e carvão (Bhushan et al., 2023; Cherwoo et al., 2023).

Nessa perspectiva, um dos principais problemas relacionados ao uso dos combustíveis fósseis é a grande quantidade de emissões de gases de efeito estufa (GEE), liberado para atmosfera. Desde a perfuração de poços até a queima do combustível pelos motores, gases de efeito estufa como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) são emitidos, contribuindo para o aquecimento global, visto que, esses gases são absorvedores de calor proveniente do sol, aumentando com isso a temperatura média do planeta. Como consequência, ocorre a intensificação das mudanças climáticas, a acidificação dos oceanos e a poluição ambiental (Chataut et al., 2023; Khoo et al., 2023).

Nesse contexto, para minimizar a dependência dos combustíveis fósseis e reduzir a emissão de CO₂ que é o gás produzido em maior quantidade por meio da ação humana, o interesse pela produção de combustíveis utilizando matérias-primas renováveis para atender às demandas mundiais de energia vem aumentando. Diversas matérias-primas de biomassa, como plantas terrestres e algas aquáticas vêm sendo estudadas para o fornecimento de biocombustíveis, uma vez que dois terços das emissões totais de gases de efeito estufa (GEE) estão relacionados ao uso de combustíveis fósseis (Cherwoo et al., 2023; Liu et al., 2023).

Os recentes avanços na produção de biocombustíveis evidenciam inúmeros benefícios sociais e ambientais, contudo a viabilidade econômica depende de alguns fatores como a disponibilidade da matéria-prima que será utilizada, das opções tecnológicas para a produção e da concepção e gerenciamento do projeto (M. Hasan et al., 2023). O etanol por exemplo, é um biocombustível frequentemente produzido. Além do bioetanol, biocombustíveis como biodiesel, bio-óleo, biogás e bio-hidrogênio são constantemente encontrados, na forma líquida e gasosa (Cherwoo et al., 2023).

O Brasil e os Estados Unidos (EUA) são considerados os maiores produtores de bioetanol do mundo. Em 2019, a produção dos EUA atingia cerca de 15.800 milhões de galões, enquanto a do Brasil 8.620 milhões de galões, seguidos da União Europeia com 1.440 milhões de galões e da China com 900 milhões (Nagamatsu et al., 2021).

Os biocombustíveis podem ser classificados em primeira, segunda, terceira ou quarta geração, essa classificação ocorre com base na matéria-prima utilizada na produção. Baseado no seu desempenho, os biocombustíveis podem ser subdivididos em biocombustíveis avançados, que são derivados de biomassas lignocelulósicas, e biocombustíveis convectivos, que utiliza plantas comestíveis, ou partes dessas plantas, para a produção de energia (Jayakumar et al., 2023; Saravanan et al., 2023).

3.2 MORINGA OLEÍFERA LAM

A *Moringa Oleífera Lam* é uma árvore originalmente da Índia que pertence à família Moringaceae. A espécie é distribuída em todo o mundo, especialmente em países da África, América do Sul, Península Arábica, Sudeste Asiático e Ilhas do Caribe. Dependendo da região, a *Moringa* pode ser conhecida por outros nomes, como árvore de baqueta, árvore de raiz-forte (Kumar et al., 2022; Zouboulis et al., 2023).

Por possuir propriedades de resistência à seca, a Moringa pode se adaptar em várias regiões, inclusive naquelas onde chove pouco, como por exemplo a região Nordeste do Brasil, a qual o índice pluviométrico é baixo (Costa et al., 2020; Kashyap et al., 2022). Além disso, a planta pode crescer em diferentes tipos de solos, porém, tende a ter melhor adaptação em solos argilosos e arenosos bem drenado. A Moringa é considerada uma árvore valiosa, isso devido todas as suas partes poderem ser usadas para a produção de alimentos, medicamentos e para fins industriais e domésticos (Kashyap et al., 2022).

Quando extraído, as sementes da moringa apresentam cerca de 40% de óleo em relação ao seu peso, sendo considerado um dos óleos vegetais mais estáveis e que tem uma longa vida útil. A longa vida do óleo é devido sua maior estabilidade contra oxigênio, baseado ao baixo teor de ácidos graxos poliinsaturados, cujas ligações duplas são muito suscetíveis à oxidação. Além disso, o óleo de Moringa é rico em ácido oleico, apresentando uma grande quantidade de ácidos graxos monoinsaturados em sua composição conforme apresentado na Tabela 1 (Zouboulis et al., 2023).

Tabela 1-Principais ácidos graxos encontrados na composição do óleo de Moringa.

Estrutura	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
-	Saturados	23
-	Monoinsaturados	75
-	Poliinsaturados	1
C18: 1n-9	Oleico	66
C16: 0	Palmítico	6
C18: 2n-6	Linoleico	1
C18: 0	Estearico	6
C16: 1n-7	Palmitoleico	2

Fonte: Adaptado (Zouboulis et al., 2023).

O ácido oleico, que tanto pode ser de origem animal como vegetal, vem sendo amplamente utilizado para sintetização de biocombustíveis (Shenavaei Zare et al., 2020). Por apresentar tais características, o óleo de Moringa se mostra como uma alternativa ambientalmente e economicamente viável para a produção de biocombustíveis.

3.3 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Alguns processos são utilizados para a conversão de biomassa em energia, como por exemplo, os métodos bioquímicos e termoquímicos. Nos últimos anos, esses métodos têm ganhado destaque, devido às suas características de baixa emissão e eficiência. Esses processos, permitem que sejam produzidos combustíveis, calor, eletricidade e outros produtos de maior valor agregado (Jeon et al., 2023). A depender do tipo de matéria-prima ou especificações dos produtos, os processos mais conhecidos são: o craqueamento térmico, craqueamento catalítico, transesterificação, fermentação de açúcar e pirólise (Naji et al., 2021).

Entre os citados, o que mais se destaca é o craqueamento catalítico, por apresentar vantagens quando comparados com os demais, incluindo a flexibilidade de matéria-prima além do uso de catalisadores que podem promover uma melhor seletividade a determinados produtos e produzir combustíveis com frações semelhantes aos combustíveis fósseis (Liang et al., 2021).

Alguns fatores podem influenciar no rendimento e qualidade dos produtos gerados, como temperatura, pressão, tempo de residência e catalisador (Hussein et., 2023). A temperatura média utilizada no processo pode variar de 380 a 600 °C, sendo importante destacar, que temperaturas mais baixas tendem a levar a um menor grau de craqueamento, por sua vez, temperaturas muito elevadas podem reduzir o rendimento de hidrocarbonetos líquidos (Naji et al., 2021).

Por meio do craqueamento catalítico é possível obter altos rendimentos de hidrocarbonetos verdes, provenientes de óleos vegetais, utilizando temperaturas relativamente baixas quando comparada com o craqueamento térmico que ocorre na ausência de catalisadores (Zhao et al., 2017).

O processo de craqueamento catalítico ocorre em duas etapas: craqueamento primário, o qual é gerado as espécies ácidas através da degradação dos triglicerídeos, gerando a quebra de ligação do C-O e o craqueamento secundário, que resulta na formação de hidrocarbonetos por meio do craqueamento dos ácidos formados na etapa primária (Naji et al., 2021).

3.4 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético ou modelagem cinética é uma ferramenta universalmente aceita que é essencial para o entendimento dos mecanismos de reações que são moleculares em escala. Ademais, as condições ideais para as reações químicas geralmente são determinadas por meio de estudos cinéticos. Contudo, para simular ou projetar reatores industriais específicos para determinado processo e matéria-prima, é necessário a utilização da determinação de parâmetros cinéticos precisos (Chen; Felix, 2024).

3.4.1 MÉTODO ISOCONVERSIONAL

O Método isoconversional é uma abordagem, onde a taxa de reação pode ser descrita através de uma única função de conversão, independente das condições experimentais. Estudos desenvolvidos por Carvalho (2017), Rosa et al. (2019) e Souza et al. (2022), confirmaram essa informação utilizando o modelo de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) para avaliar a atividade e eficácia de catalisadores (Rosa et al., 2019; Souza et al., 2022; Carvalho, 2017).

Esse modelo analisar a cinética de decomposição térmica de amostras, considerando a taxa de conversão (α) em função da temperatura e das taxas de aquecimento (β). O modelo OFW baseia-se na equação de Arrhenius para determinar a energia cinética de ativação de reações de decomposição térmica, considerando que a taxa de aquecimento (β) e a taxa de conversão não apresentam relação direta e que as transformações físicas e químicas presentes no processo podem ser monitoradas e estudadas através da termogravimetria (Souza et al., 2022).

Segundo Rosa et al. (2019), Souza et al. (2022) e Wang et al. (2022) inicia-se utilizando a equação 1 de derivação da lei de ação das massas:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Onde $d\alpha/dt$ é a taxa de reação, que corresponde à velocidade da reação. Por sua vez, α é a taxa de conversão e t é o tempo, $k(T)$ é a constante de velocidade expressa em função da temperatura. O $f(\alpha)$ é uma função de conversão que dependente do mecanismo de degradação. Para calcular a taxa de conversão (α), utiliza-se os valores das perdas de massa da amostra durante o processo de degradação térmica.

$$\alpha = \frac{M_0 - M_t}{M_0 - M_f} \quad (2)$$

Onde M_0 é a massa inicial da amostra, M_t é a massa da amostra em um determinado tempo e M_f é a massa final da amostra quando a reação está concluída. Para calcular a constante de velocidade da reação $k(T)$, é utilizado a equação 3, de acordo com a relação de Arrhenius.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

A energia de ativação (E_a) é dada em kJ/mol, o fator pré-exponencial de Arrhenius é representado por A (s⁻¹), R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹), e T é a temperatura absoluta em Kelvin (K). Ao combinar as equações 1 e 3, temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Como se trata de condições não isotérmicas, em que a temperatura varia em função do tempo e uma taxa de aquecimento constante $\beta = (dT/dt)$, é preciso inserir tal valor na equação 5 para que a taxa da reação $d\alpha/dt$ possa ser demonstrada da seguinte maneira:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Para obter a forma integral da equação da taxa de conversão (α), pode-se admitir que o fator pré-exponencial é independente da temperatura.

Dessa forma, considerando a condição em que $\alpha = \alpha_0$ para $\alpha = \alpha_p$ nos dois lados, obtém-se a seguinte função $g(\alpha)$ expressa a seguir:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (6)$$

A expressão $g(\alpha)$ representa a função integrada do modelo cinético, onde a energia de ativação E_a , o fator pré-exponencial A e a função de conversão $f(\alpha)$ independem da temperatura. Definindo que E_a/RT é igual a x e integrando o lado direito da equação 6, obtemos a seguinte expressão:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad (7)$$

Ao aplicar o logaritmo em ambos os lados da equação e reorganizar as expressões, obtém-se a seguinte equação:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) + \log p(x) \quad (8)$$

Ao utilizar a aproximação de Doyle, é possível descrever o logaritmo de $p(x)$ da seguinte maneira:

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

3.4.2 MÉTODO OZAWA FLYNN WALL

Ao substituir a equação 7 na equação 6, é obtido a equação final do modelo de Ozawa-Flynn-Wall. Modelo esse, que é amplamente conhecido por sua simplicidade e eficiência, o qual utiliza a aproximação de Doyle. Uma das principais vantagens deste método é a determinação da energia de ativação das reações de decomposição térmica a partir dos dados das curvas de TG, sem ser preciso conhecer a ordem da reação (Rosa et al., 2019; Souza et al., 2022; Wang et al., 2022).

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{g(x)R}\right) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

Em caso de reorganizar a equação 8 para a sua forma linear do tipo $y = ax + b$, obtém-se a seguinte expressão:

$$\log \beta = -\frac{0,4567 E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \left[\log \left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 \right] \quad (11)$$

Logo, $y = \log \beta$, $a = -0,4567 E_a/R$, $x = (1/T)$ e $b = \log (A E_a/g(\alpha)R) - 2,315$. Com a linearização da relação, o cálculo da energia de ativação torna-se mais fácil de ser obtido, sendo necessário apenas verificar o valor do coeficiente angular no gráfico $\log \beta$ versus $1/T$. A partir dessa representação gráfica, traça-se uma linha reta de forma que a inclinação "a" é igual a $(-0,4567E_a/R)$.

Ao inserir o valor da constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) é possível calcular a energia de ativação E_a conforme a equação 12: (Rosa et al., 2019; Souza et al., 2022; Wang et al., 2022).

$$E_a = \frac{-aR}{0,4567} \quad (12)$$

Partindo da equação 7, ao aplicar o logaritmo natural (\ln) em ambos os lados da equação e ajustar os termos, obtém-se a equação 13:

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) + \ln p(x) \quad (13)$$

Ao utilizar a aproximação de Doyle, é possível expressar o logaritmo natural de $p(x)$ da seguinte maneira:

$$\ln p(x) = -5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

Ao substituir a equação 14 na equação 13, obtém-se equação final do modelo Ozawa Flynn Wall, conforme apresentado na equação 15:

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE_a}{g(x)R}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

Se reorganizar a equação 15 para a sua forma linear do tipo $y = ax + b$, é obtido a equação 16 expressão:

$$\ln \beta = -\frac{1,052E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \left[\ln \left(\frac{A E_a}{g(x)R}\right) - 5,331 \right] \quad (16)$$

Logo $y = \ln(\beta)$, $a = -1,052 E_a/R$, $x = (1/T)$ e $b = \ln(AEa/g(\alpha)R) - 5,331$. Com a relação linearizada, o cálculo da energia de ativação torna-se mais fácil de ser obtido, tornando-se necessário apenas verificar o valor do coeficiente angular do gráfico $\ln(\beta)$ versus $1/T$.

A partir dessa representação gráfica, é traçada uma linha reta em que a inclinação "a" é igual a $(-1,052 E_a/R)$, e, ao inserir o valor da constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹). Pode-se calcular a energia de ativação E_a de acordo com a equação 17: (Rosa et al., 2019; Souza et al., 2022; Carvalho, 2017).

$$E_a = \frac{-aR}{1,052} \quad (17)$$

3.4.3 MÉTODO KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE

Por sua vez, o método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) é bastante utilizado para medir a E_a de ativação de uma reação de decomposição térmica utilizando dados termogravimétricos. O método consiste na medição de temperatura de pico (T_p), onde é obtido maior valor na taxa de conversão (α). Esse valor é obtido por meio do gráfico de DTG. A equação (18) de Kissinger-Akahira-Sunose é representada da seguinte forma: (Rosa et al., 2019; H. Wang et al., 2022).

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (18)$$

Ao reorganizar a equação 18 para a sua forma linear do tipo $y = ax + b$, é possível obter a equação 19:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (19)$$

Logo, $y = \ln(\beta/T_p^2)$, $a = -E_a/R$, $x = (1/T_p)$ e $b = \ln(AR/E_a)$. Usando a relação linearizada, é possível calcular a energia de ativação a partir do valor do coeficiente angular do gráfico $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$. Com essa representação gráfica, traça-se uma linha reta de modo que a inclinação "a" seja igual a $(-E_a/R)$. Ao inserir o valor da constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), pode-se obter o cálculo da energia de ativação E_a de acordo com a equação 20: (Clemente-Castro et al., 2022; Rosa et al., 2019; Carvalho, 2017; Wang et al., 2022)

$$E_a = -aR \quad (20)$$

Uma das principais vantagens que esse método proporciona, é a sua aplicabilidade que independe da taxa de conversão. Ademais, correções mais simples foram realizadas em relação ao método OFW, usando a aproximação de Coats-Redfern. Desta maneira, para calcular a energia de ativação E_a das reações de degradação térmica, é elaborado um gráfico $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T$, onde a partir da inclinação da reta obtém-se o coeficiente angular "a", multiplicando esse valor pela constante universal dos gases ideais $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Clemente-Castro et al., 2022; Rosa et al., 2019; Carvalho, 2017; Wang et al., 2022).

3.5 ZEÓLITAS

A primeira zeólita mineral foi descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Fredrich Cronstedt. O termo zeólita vem do grego, que significa "pedras ferventes" pois efervescem aproximadamente a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ao serem aquecidas (Javaid et al., 2024).

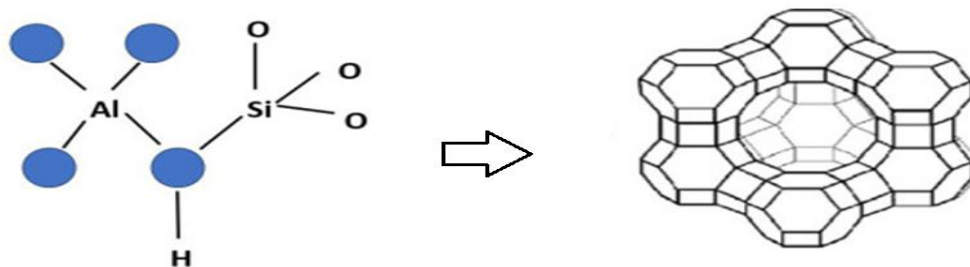
As zeólitas ou peneiras moleculares como também são conhecidas, foram relatadas por cerca de 200 anos como minerais localizados em rochas vulcânicas e sedimentares. Somente por volta da década de 1960, esses materiais foram desenvolvidos mundialmente e comercializados (Javaid et al., 2024).

Atualmente, existem 256 tipos de estruturas zeolíticas, sendo 67 naturais e 189 sintéticas (IZA, 2024). Materiais como chabazita, erionita, clinoptilolita, e mordenita, são alguns exemplos de zeólitas naturais. Por sua vez, as zeólitas do tipo ZSM-5, A, e X são exemplos de materiais sintéticos (Król, 2020).

Quando comparadas, as zeólitas naturais possuem desempenhos inferiores em relação às zeólitas sintéticas, isso ocorre devido às suas condições complexas de formações, como a presença de falhas e irregularidades nas suas estruturas, composições químicas instáveis e a presença de impurezas, limitando o seu uso em processos industriais (Han et al., 2025).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos formados por unidades tetraédricas de TO_4 (sendo $T = Si$ ou Al). Interconectadas por átomos de oxigênio que resultam na formação de estruturas tridimensionais apresentando cavidades internas de dimensão molecular, em que os cátions presentes balanceiam as cargas negativas presentes na estrutura gerada, provocadas pela presença de átomos de alumínio (DAVIS, 2015). Na Figura 1 pode-se observar a estrutura de uma zeólita.

Figura 1-Estrutura de uma zeólita.

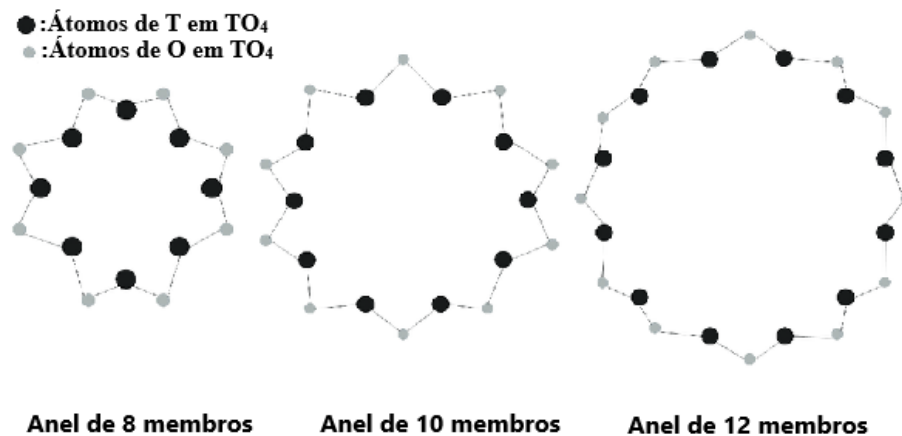


Fonte: Adaptado de Javaid et al. (2024)

De acordo com a razão Si/Al , esses materiais podem ser classificados em zeólitas de baixa sílica ($Si/Al \leq 2$, altamente polares), de média sílica ($Si/Al = 2-5$, moderadamente polares) e de alta sílica ($Si/Al \geq 5$, não polares)(Han et al., 2025; Kulprathipanja, 2010).

Outra forma de classificá-las é pelo número de átomos tetraédricos "T" (Si, Al, Fe, Ge, etc.) que compõem as janelas de entrada dos microporos. Existem zeólitas de 8 anéis (poros pequenos), 10 anéis (poros médios), 12 anéis (poros grandes) ou de mais anéis conforme mostra a Figura 2 e a Tabela 2 (Serrano et al., 2024).

Figura 2-Anéis de zeólitas.



Fonte: Adaptado de Karakilic, 2019

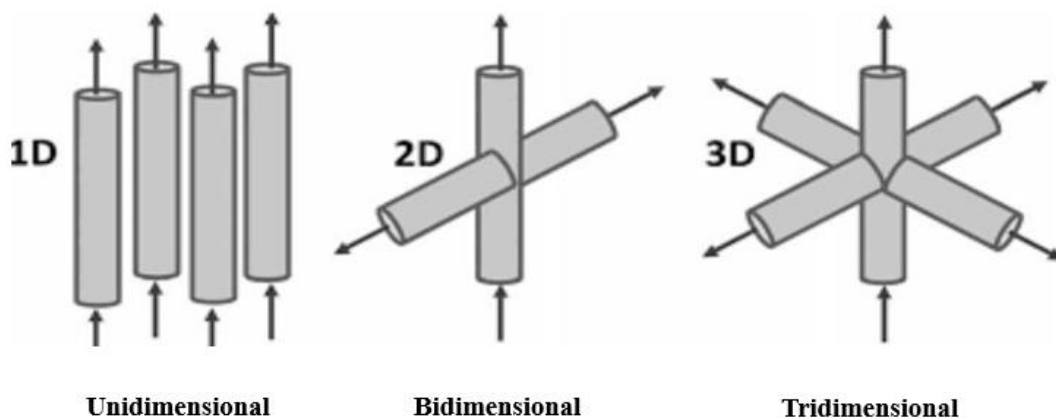
Tabela 2-Estruturas de poros de diferentes zeólitas.

Zeólita	Tipo de estrutura	Composição do canal	Diâmetro de poro (nm)
SAPO-34	CHA	Anéis de 8 membros	0,3-0,4
ZSM-5	MFI	Anéis de 10 membros	0,5-0,6
ZSM-11	MEL	Anéis de 10 membros	0,5-0,6
Ferrierita	FER	Anéis de 10 membros	0,5-0,6
Mordernita	MOR	Anéis de 12 membros	0,6-0,9
Beta	BEA	Anéis de 12 membros	0,6-0,9
HUSY	FAU	Anéis de 12 membros	0,74

Fonte: Adaptado de Chaihad et al. (2022)

Os canais nas zeólitas podem ser organizados de maneira unidimensional (não se cruzam), bidimensional (se cruzam em um plano cristalográfico) ou tridimensional conforme demonstrado na Figura 3 (Serrano et al., 2024).

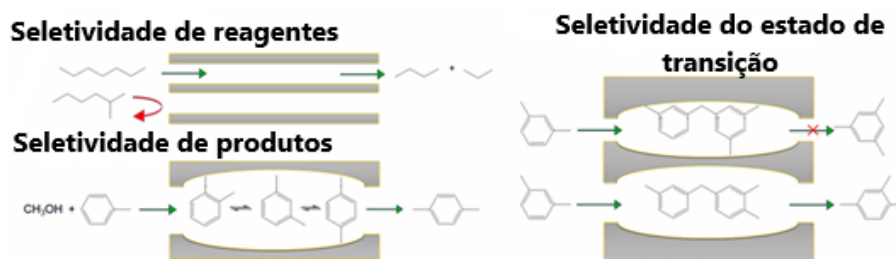
Figura 3-Tipos de dimensionalidade das zeólitas.



Fonte: Adaptado de (Moliner et al. (2014))

As zeólitas são amplamente utilizadas em processos de troca iônica, adsorção e catálise heterogênea, sendo os catalisadores sólidos mais usados pelas indústrias químicas, devido à sua seletividade de forma única, forte acidez intrínseca e alta estabilidade. A seletividade de forma em particular, torna este produto de suma importância na área da catálise heterogênea. A seletividade de forma pode ser dividida em três categorias: seletividade de reagentes, seletividade de produtos e seletividade do estado de transição, conforme ilustrado na Figura 4. Para que a seletividade de forma ocorra, o catalisador deve ter poros uniformes com dimensões moleculares. Essa uniformidade na porosidade é consequência de uma estrutura altamente organizada, como ocorre nas zeólitas (Bai et al., 2019; Yilmaz & Müller, 2009).

Figura 4-Tipos de seletividade geométrica.



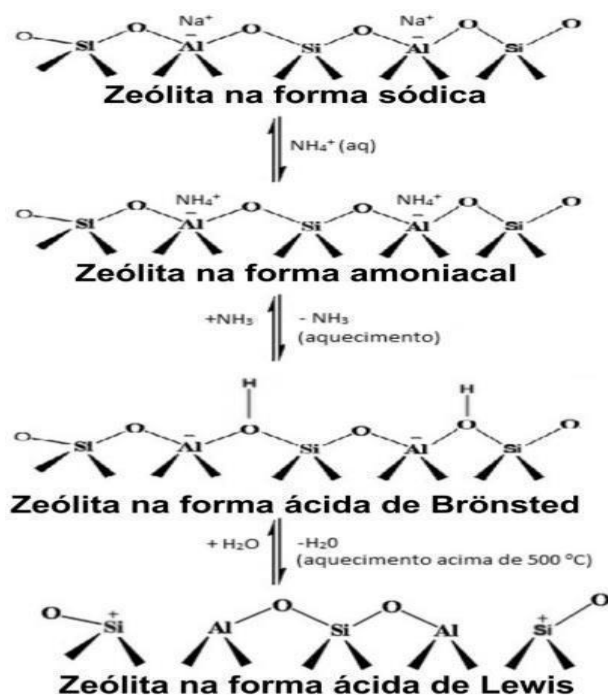
Fonte: Adaptado de (Liang et al. (2021))

Devido à presença de espécies trivalentes Al^{3+} na estrutura da zeólita, as cargas negativas resultantes das quatro ligações do alumínio são equilibradas por cátions como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ ou H^+ . A presença de H^+ confere às zeólitas uma acidez de Brønsted (Boronat; Corma, 2015)

Essa acidez pode ser alcançada por meio de um processo de troca iônica com uma solução de NH_4Cl , seguido de lavagem e calcinação para promover a transferência do próton (Moreno; Rajagopal, 2009). A acidez de Brønsted está associada aos grupos hidroxila em ponte, Si-O(H)-Al , onde um próton está ligado ao átomo de oxigênio, que, por sua vez, se conecta a um átomo de silício e a um átomo de alumínio, conforme ilustrado na Figura 4 (Boronat; Corma, 2015).

A acidez de Lewis é gerada por meio de um processo de desidratação em altas temperaturas, resultando na formação de sítios ácidos de Lewis a partir de dois sítios ácidos de Brønsted, como mostrado na Figura 5 (Caldeira, 2013; Grecco et al., 2013).

Figura 5-Formação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.



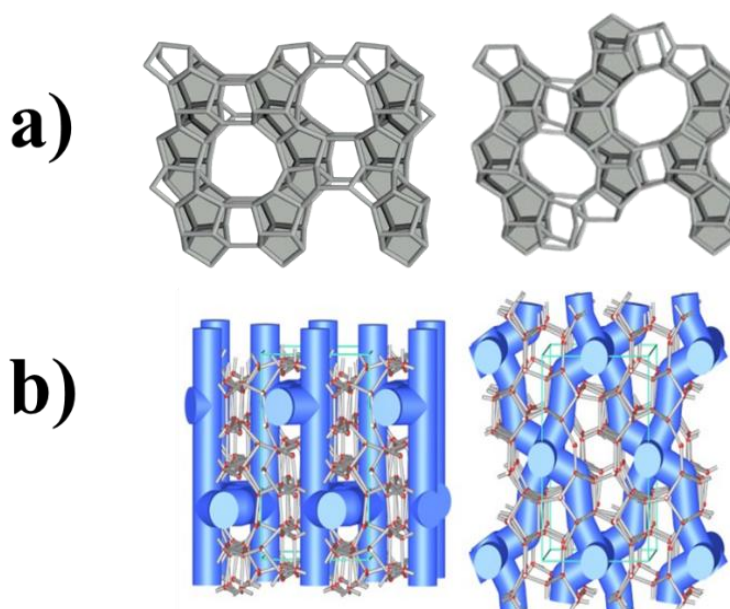
Fonte: Grecco et al. (2013).

3.5.1 ZEÓLITA ZSM-5

A ZSM-5, definida como *zeolite Socony Mobil-5* (onde o “5” é referente à abertura média de seus poros em Å) é uma zeólita sintética cristalina rica em silício, a qual foi patenteada pela primeira vez no laboratório da Mobil Corporation em 1972 como resultado do trabalho de Argauer e Landolt que incorporaram em uma síntese hidrotérmica o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). A ZSM-5 é uma das zeólitas mais procuradas devido à sua importância nas indústrias petroquímicas e química fina (Bensafi et al., 2023; Sharbini Kamaluddin et al., 2022).

A zeólita ZSM-5 possui uma estrutura com poros tridimensionais formados pela interseção de canais retos com canais em zigue-zague, ambos contendo anéis de 10 tetraedros TO_4 . As aberturas destes canais são elípticas, possuindo dimensões de 0,51 x 0,55 nm na direção cristalográfica [100] e de 0,53 x 0,56 nm na direção [010] (Pace et al., 2000; Sharbini Kamaluddin et al., 2022). A Figura 6 apresenta os sistemas porosos da estrutura MFI visto ao longo dos eixos X e Y. Na Figura 6 b é possível observar os sistemas de canais da ZSM-5.

Figura 6-Sistema poroso da estrutura MFI visto ao longo dos eixos X e Y (a); Sistema de canais da ZSM-5 (b).



Fonte: Adaptado de Bensafi et al. (2023)

Quanto a sínteses da ZSM-5, pode ser sintetizada a partir de um hidrogel, onde é utilizado cátions de amônio quaternário (tetrapropilamônio) como direcionador orgânico, que comumente é usado na forma de brometo ou hidróxido e, porventura, na forma de cloreto ou iodeto. A faixa de temperatura utilizada no processo pode variar de 120 a 160 °C por um intervalo de tempo de 45 a 300 horas (Derouane et al., 1981).

Por possuir características como acidez ajustável, alta área específica, excelente seletividade de forma e estabilidade térmica e hidrotérmica, a ZSM-5 é amplamente utilizada nas indústrias química e petroquímicas como catalisador (El Bojaddayni et al., 2023; Feng et al., 2021).

No entanto, por apresentar diâmetros de poros menores que 2 nm, esse material possui limitações quando aplicado em processos catalíticos que fazem uso de moléculas volumosas. Nesse contexto, existem possíveis soluções para esse problema como: a diminuição do tamanho do cristal da zeólita ou promover uma porosidade secundária no material com tamanhos de poros maiores.

3.6 HIERARQUIZAÇÃO

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados de acordo com o tamanho de seus poros, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3-Classificação dos materiais porosos de acordo com a IUPAC.

Materiais porosos	Diâmetro de poros (nm)
Microporosos	< 2
Mesoporosos	2 - 50
Macroporosos	> 50

Fonte: Adaptado de (Bai et al., 2019)

Embora a estrutura microporosa e ordenada da zeólita seja altamente eficiente na catálise seletiva de forma, a presença única desses microporos apresentam limitações que estão relacionadas com uma menor taxa de difusão de moléculas volumosas

nos sítios ativos do material, menor desempenho catalítico e taxas de reação e conversão mais inadequadas, o que pode resultar em uma rápida desativação do catalisador devido à coqueificação (Jia et al., 2019; Rocha et al., 2023).

Nesse contexto, a produção de zeólitas hierárquicas, que consiste na introdução de uma porosidade secundária na faixa de mesoporos (2–50 nm) ou macroporos (> 50 nm), com o objetivo de promover uma maior taxa de difusão de moléculas volumosas nos sítios ativos desses materiais, tem atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores (Indira; Abhitha, 2023; Q. Wang et al., 2023). As vantagens da hierarquização são o aumento da taxa de difusão intracristalina, inibição da desativação provocada pela coqueificação, potencialização do catalisador, assim como modificação da seletividade em relação aos produtos desejados (Bai et al., 2019).

Comumente, são utilizados dois métodos de sínteses principais para a hierarquização de zeólitas, que são eles, a abordagem de baixo para cima (*bottom-up*) e a abordagem de cima para baixo (*top-down*) como é demonstrado na Figura 7 (Oliveira et al., 2023).

Figura 7-Métodos de hierarquização.



Fonte: Adaptado de Mumtaz et al. (2021).

No método *bottom-up* a porosidade secundária é gerada através de modificações durante a síntese do material, utilizando moléculas orgânicas ou materiais inorgânicos como mesoporógenos ou macroporógenos (método da modelagem), que dependendo do modelo, pode ser classificado de molde macio ou rígido (Oliveira et al., 2023). Neste método a porosidade secundária também pode ser obtida por meio da zeólitação, que consiste na modificação das paredes amorfas dos poros da sílica mesoporosa (silicatos, aluminossilicatos, monólitos de sílica, diamita) em zeólitas (Mumtaz et al., 2021).

Por sua vez, no método *top-down*, a porosidade secundária é gerada pós-síntese (Mardiana et al., 2022). No geral, o método *top-down* promove porosidade secundária em uma zeólita já existente por meio de tratamento ácido (desaluminação), através de tratamento alcalino (dessilicação), recristalização ou irradiação (Indira; Abhitha, 2023; Oliveira et al., 2023).

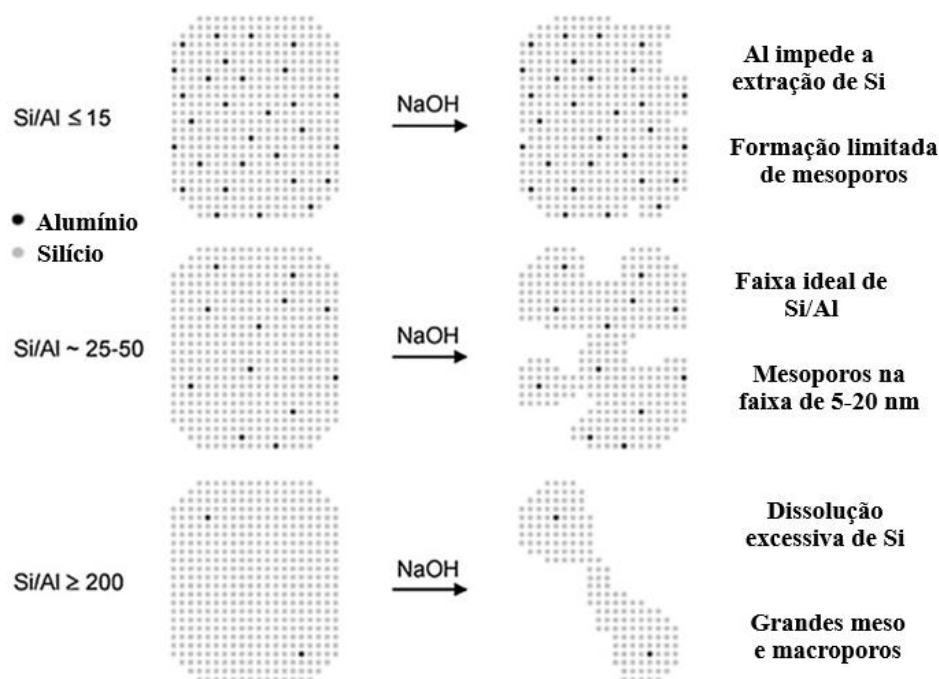
3.6.1 HIERARQUIZAÇÃO POR TRATAMENTO ALCALINO

Nos últimos anos, o tratamento alcalino (um método pós-síntese que geralmente envolve solução de NaOH) por meio de dessilicação tem ganhado destaque pela sua eficiência na geração de uma porosidade secundária em zeólitas, promovendo com isso uma maior acessibilidade aos sítios ácidos desses materiais (Oliveira et al., 2023). O motivo pelo qual o processo de dessilicação é um dos mais utilizados para gerar porosidade secundária nas zeólitas, é devido sua simplicidade, eficácia e por ser econômico quando comparado com outros métodos (D. S. Oliveira et al., 2023).

Esse processo consiste na remoção de átomos de silício da estrutura da zeólita por meio de um tratamento alcalino conforme demonstrado na Figura 8 (Jia et al., 2019). Zeólitas que apresentam razão Si/Al baixa, geralmente tendem a ter uma baixa remoção de átomos de silício, isso porque apresentam uma maior quantidade de átomos de alumínio. Por sua vez, quanto maior for a razão Si/Al mais fácil será a remoção dos átomos de silício por este processo (Mardiana et al., 2022).

A geração da porosidade secundária por meio da dessilicação influencia nas propriedades estruturais e ácidas das zeólitas, resultando em alterações da atividade, seletividade e tempo de vida desses materiais (Feliczak-Guzik, 2018; Koohsaryan; Anbia, 2016; Oliveira et al., 2023).

Figura 8-Processo de dessilicação de zeólitas na presença de NaOH.



Fonte: Adaptado de Jia et al. (2019).

A remoção de átomos de silício da estrutura da zeólita pode ocorrer tanto por meio de bases orgânicas como através de bases inorgânicas (NaOH, KOH e LiOH). No entanto, quando utilizado bases inorgânicas como o NaOH por exemplo, é necessário realizar um processo de troca iônica para a obter o material na forma ácida (protônica), substituindo os cátions Na^+ pelos cátions H^+ (Abelló et al., 2009; Z. Hasan et al., 2015). Isso porque a maioria das aplicações catalíticas industriais importantes necessitam da acidez de Brønsted (ou seja, materiais na forma protônica) para ocorrer a reação (Samikannu et al., 2020; Trachta et al., 2022).

3.7 ESTRUTURA CORE-SHELL

Além da hierarquização, outra estratégia para melhorar a acessibilidade das zeólitas que vem chamando atenção nos últimos anos é a preparação de materiais/catalisadores *core-shell* (núcleo-casca) com um catalisador mesoporoso como casca e catalisador microporoso como núcleo (compósitos micro-mesoporosos).

Através da preparação de materiais compósitos com estrutura *core-shell*, as propriedades de acidez de materiais microporosos podem ser combinadas com as propriedades de canais de materiais mesoporosos. Logo, esses materiais são candidatos potenciais em processos catalíticos (Deepika et al., 2023; Meng et al., 2018; L. Zhang et al., 2018).

Um sistema núcleo/casca é formado pelo menos por dois componentes distintos, onde um deles atuará como um núcleo e o outro com uma espécie de casca conforme mostra a Figura 9. A morfologia desses materiais vem ganhando bastante atenção, isso devido apresentar propriedades superiores que não são encontradas nos componentes individuais e também devido ao efeito sinérgico entre os elementos (Arif, 2024; Rahimabady et al., 2022).

Figura 9-Estrutura core-shell.



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2023).

Conforme Adhikari et al. (2022) as principais vantagens das estruturas *core-shell* são: proteção do núcleo, interfaces modificadas, combinações composicionais, integridade estrutural e não agregação de partículas.

Recentemente, os compósitos micro-mesoporosos com estrutura *core-shell* como Al-SBA-15/HZSM-5, Co-Ni@HZSM-5/MCM-41 e HZSM-5@Al-KIT-6 têm sido estudados na reação de craqueamento catalítico (Fan et al., 2023; Wang et al., 2023; Zheng et al., 2023). 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 local ácido.

3.8 NIÓBIO

O nióbio é um metal refratário que possui um alto ponto de fusão, resistência à corrosão e ao desgaste. Além disso, apresenta excelente condutividade térmica o que torna o produto uma matéria-prima crucial no uso da fabricação de vidros de altas temperaturas. Devido a essas excelentes propriedades que o nióbio possui, gera uma urgente necessidade de desenvolver seus recursos. Na atualidade, a maior parte do fornecimento de nióbio vem do Brasil (7,3 milhões de toneladas), seguido do Canadá (1,6 milhões de toneladas (Han et al., 2025)).

Esse metal pode possuir diversas finalidades de uso, como por exemplo na construção de estruturas de aço, como edifícios, oleodutos, pontes, plataformas offshore e componentes automotivos. Além disso, o nióbio é crucial na produção de superligas, desempenhando um papel importante nas tecnologias aeroespaciais e na geração de energia (Lima et al., 2022).

Atualmente, o nióbio vem sendo utilizado de maneira inovadora na transição para soluções de energia de baixo carbono. Além disso, tem se destacado como um componente essencial em turbinas eólicas, assim como no desenvolvimento de baterias recarregáveis, apresentando um grande potencial para avanços em tecnologias de energia sustentável. O nióbio também está sendo investigado para aplicações em painéis solares e em vidros inteligentes, que possuem a capacidade de filtrar a radiação solar e regular a entrada de luz e calor em edifícios (Lima et al., 2022; Gómez et al., 2024).

Em meados da década de 90 materiais contendo nióbio ganharam espaço na área de catálise heterogênea.

Isso ocorreu após trabalhos científicos terem sido publicados mostrando que após pequenas quantidades de nióbio serem inseridas nas estruturas de catalisadores tradicionais, ocorreram aumentos significativos da atividade catalítica, seletividade e estabilidade químicas desses catalisadores. O nióbio possui 5 grandes classes de compostos: fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos (Lopes et al., 2014).

Nesse contexto, muitos catalisadores à base de nióbio como o fosfato de nióbio, tem sido bastante estudado devido suas propriedades únicas como estabilidade térmica, força ácida e propriedades toleráveis à água (Samikannu et al., 2020; Teles et al., 2018; H. Zhao et al., 2020).

3.8.1 FOSFATO DE NIÓBIO

O fosfato de nióbio (NbOPO_4), é um catalisador ácido heterogêneo que apresenta boa estabilidade, forte interação metálica com o suporte, alta acidez e é resistente à água. Além disso, esse material pode ser reutilizado, sendo menos prejudicial para o meio ambiente, e possui propriedades catalíticas valiosas e atraentes, com várias aplicações na indústria química (Rade et al., 2019).

O NbOPO_4 possui alta força ácida ($H_0 \leq -8,2$) apresentando sítios ácidos de brønsted e Lewis, sendo essa uma das principais propriedades desse material. Além disso, O NbOPO_4 apresenta elevada temperatura Tamman, que está relacionada com a temperatura em que os átomos presentes na superfície iniciando o processo de difusão. Quanto maior for essa temperatura, melhor o catalisador se adapta, pois pode ser aplicado em reações com temperaturas mais elevadas sem comprometer os sítios ácidos superficiais. Devidos tais características, o NbOPO_4 tem sido estudado em reações de catálise ácida (Lopes et al., 2014)

Contudo, até o presente momento não foi encontrado relatos na literatura da dispersão de partículas de NbOPO_4 na superfície de zeólita e/ou zeólita hierarquizada e nem compósito com estrutura *core-shell* de NbOPO_4 com zeólita.

Portanto, obter novos catalisadores *core-shell* com zeólita ZSM-5 dessilicada como núcleo e NbOPO_4 como casca, bem como ajustar as propriedades de superfície da zeólita com NbOPO_4 para alcançar maior conversão e seletividade a bio hidrocarbonetos e menor formação de coque é algo inovador, interessante, econômico e ambientalmente viável.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico utilizando o procedimento de acordo com a literatura (Lima et al., 2021).

Para a síntese desses materiais foram empregados os seguintes reagentes: A sílica em gel 60 (SiO₂, 5-40 mm, Vetec) como fonte de (Si). O hidróxido de sódio (NaOH, 98%, da Sigma-Aldrich), como fonte de (Na). O sulfato de alumínio hexadecahidratado (Al₂(SO₄)₃.16H₂O, da Cinética) como fonte de (Al). E o brometo de tetrapropilamônio (TPABr, da Merck), como direcionador orgânico e água destilada como solvente.

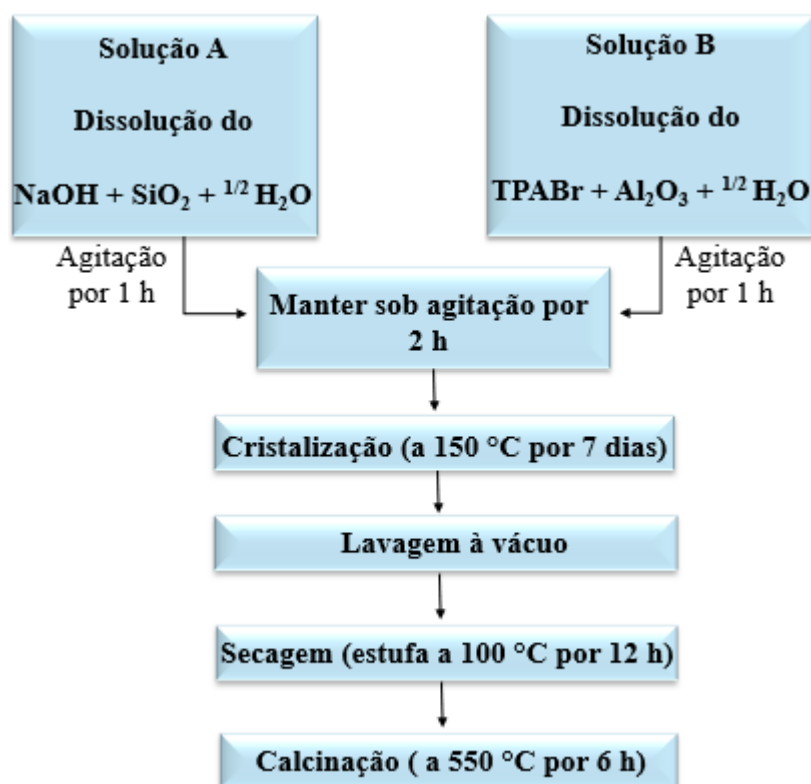
Os materiais precursores foram combinados a fim de se obter uma composição química molar para o gel de síntese na seguinte proporção estequiométrica: 10,6 TPABr: 14,3 Na₂O: 2,0 Al₂O₃: 100 SiO₂: 2000 H₂O, sendo a razão molar silício/alumínio (R Si/Al) igual a 25.

O procedimento para a obtenção do gel de síntese envolveu as seguintes etapas: Dissolução do hidróxido de sódio em metade da água requerida na síntese, logo após adicionou-se a sílica gel seguida de agitação por 1 h denominada (solução A). Em seguida foi dissolvido o brometo de tetrapropilamônio no restante da água, e adicionado o sulfato de alumínio hexadecahidratado seguida de agitação por 1 h (Solução B).

As soluções A e B foram misturadas, mantendo-se o sistema sob agitação por mais 2 h. Após a obtenção do gel de síntese, esse material foi transferido para uma autoclave de teflon revestida com aço inoxidável e aquecida em estufa a 150 °C por 168 h (7 dias), sob pressão autógena e condições estáticas. Logo após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente.

O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado com água destilada (até o pH atingir valor neutro) e seco em estufa a 100 °C por 12 h. Em seguida, a zeólita foi calcinada a uma rampa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até atingir 550 °C por 6 h sem fluxo de gás inerte. Esse material ao longo do texto será codificado de ZSM-5.

Figura 10-Fluxograma da síntese da ZSM-5.



4.2 HIERARQUIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-5 POR TRATAMENTO ALCALINO E TROCA IÔNICA

A obtenção da ZSM-5 hierárquica foi desenvolvida de acordo com a metodologia do trabalho de Lima et al. (2021). O processo envolveu as seguintes etapas: 1 g da zeólita foi colocada em um balão, em seguida foi adicionado 100 mL da solução de (NaOH, 99%, alphatec) 0,2 mol L⁻¹. Posteriormente, foi levado para um micro-ondas durante 10 min, com potência de 500 W a 65 °C. Logo após, o material foi lavado com água destilada (até o pH atingir valor neutro), e filtrado à vácuo. Em seguida, seco em estufa a 100 °C por 12 h e calcinado a 550 °C por 6 h com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹

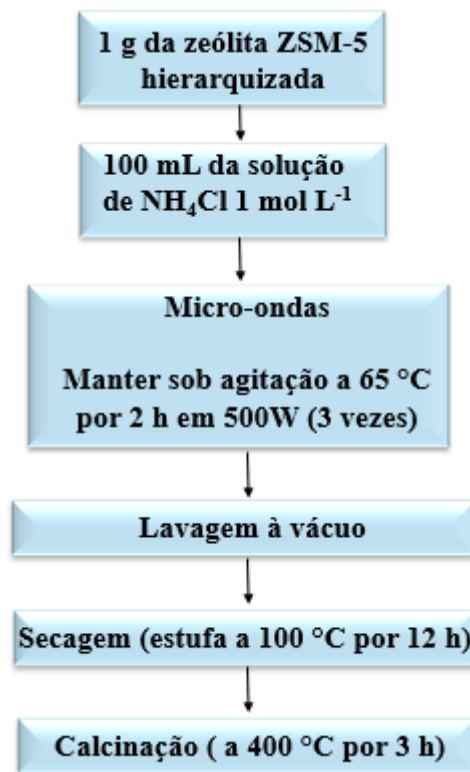
Figura 11-Fluxograma da hierarquização da ZSM-5 por tratamento alcalino.



4.2.1 TROCA IÔNICA

A obtenção da zeólita na forma protônica ocorreu conforme a metodologia de(Lima et al., 2021). O material calcinado foi submetido ao procedimento de troca iônica em micro-ondas, com solução de NH₄Cl (98,8%, neon) 1,0 mol L⁻¹ por 2 h, potência de 500 W a 65 °C. Esse procedimento foi realizado três vezes. Posteriormente, o material foi calcinado por 3 h a 400 °C com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Esse material ao longo do texto será codificado de H-ZSM-5

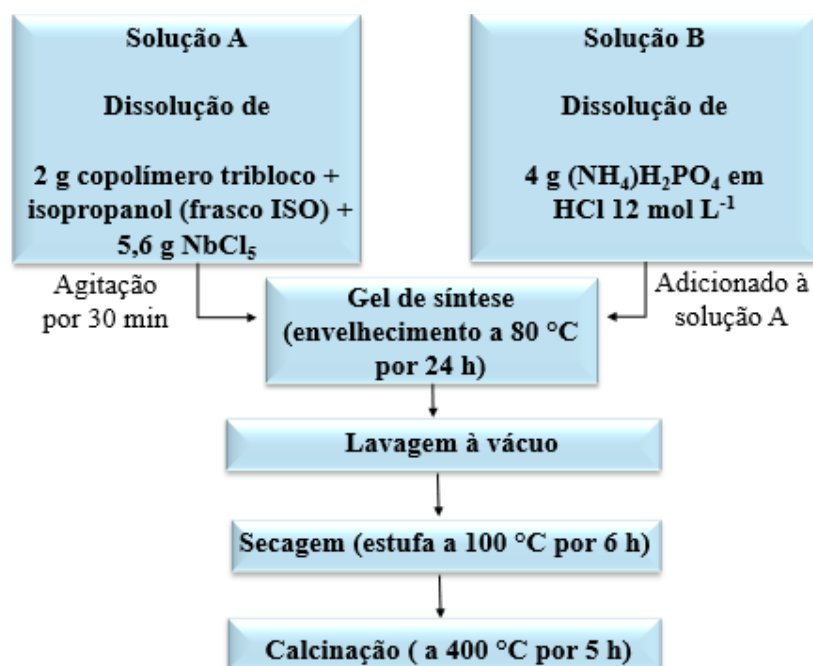
Figura 12-Fluxograma da troca iônica da ZSM-5 hierarquizada.



4.3 SÍNTESE DO FOSFATO DE NIÓBIO (NbOPO_4)

Inicialmente 2 g de copolímero tribloco (Pluronic® P-123, sigma) foi dissolvido em isopropanol (99,5%, vetec), em frasco ISO de 250 mL. A esta mistura foi adicionado lentamente 5,6 gramas de pentacloreto de nióbio (NbCl_5), sob agitação e à temperatura ambiente por 30 min para obter a solução A. Posteriormente, uma solução saturada de 4 g di-hidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), em HCl (38%, synth) 12 mol L^{-1} foi adicionada gota a gota à solução A, e o gel de síntese ficou em envelhecimento em estufa por 24 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, foi lavado, e seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h e calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 13-Fluxograma da síntese do NbOPO₄.

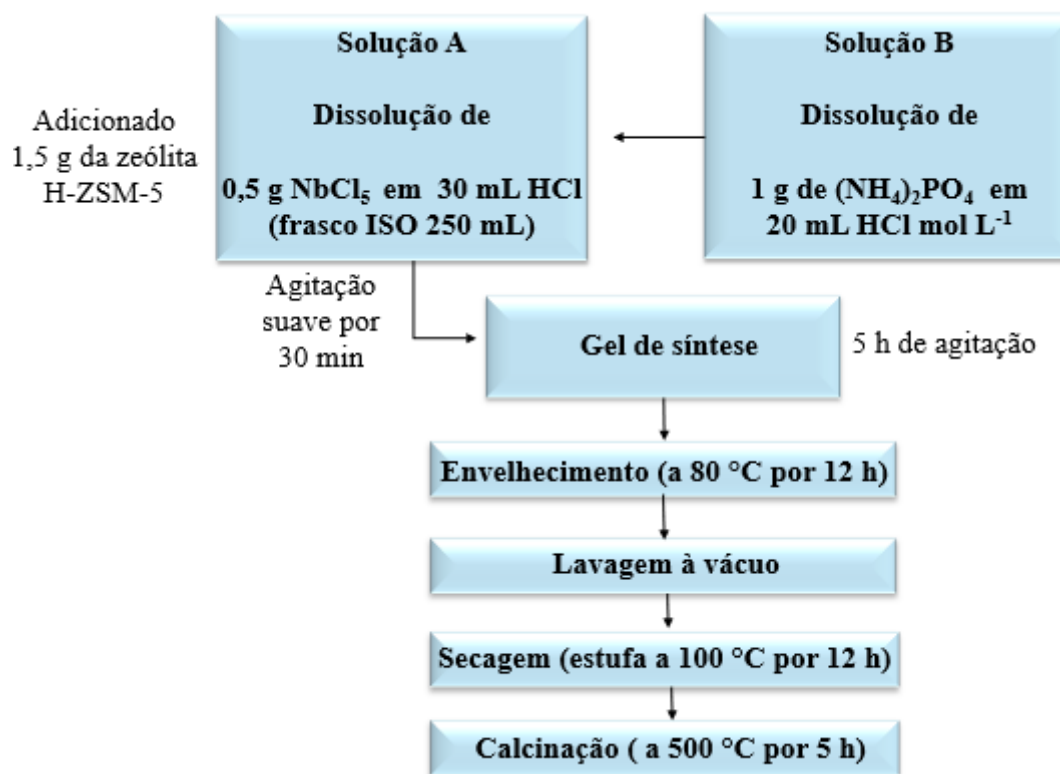


4.4 ESTRUTURA CORE-SHELL NbOPO₄ /H-ZSM-5

A obtenção da estrutura *core-shell* NbOPO₄/H-ZSM-5 foi feita pela precipitação controlada de NbOPO₄ na zeólita H-ZSM-5 hierarquizada utilizando a metodologia adaptada de Mani et al. (2022). Inicialmente, cerca de 0,5 g de NbCl₅ 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 hierarquizada e a mistura resultante foi agitada por 30 min em temperatura ambiente.

Posteriormente, 1 g de NH₄H₂PO₄ (dissolvido em 20 mL de HCl concentrado), foi adicionado gota a gota à mistura, 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 ao longo do texto foram codificados de NbOPO₄/ZSM-5 e NbOPO₄/H-ZSM-5.

Figura 14-Fluxograma da estrutura core-shell.



4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

Os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados mediante diferentes técnicas de análises, com o objetivo de determinar suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas. A seguir se descrevem brevemente as técnicas empregadas, assim como as condições de análises no qual foram efetuadas as medidas.

4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS- X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica muito útil na caracterização de materiais, que permite identificar as fases cristalinas e determinar o grau de cristalinidade. Foi empregado o método do pó, em um equipamento modelo Mini Flex II, marca RIGAKU aplicando radiações de CuK α , em uma voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 30 mA. A abertura da fenda foi de 0,15° e o feixe foi incidido em relação a amostra com velocidade de 2°.min⁻¹ e passo de 0,02°.

Para os materiais zeolíticos os dados foram coletados em alto ângulo em uma faixa de 2θ de 5 a 50° e a baixo ângulo em uma faixa de 2θ de 0,5 a 5° . Para o NbOPO_4 os dados foram coletados em alto ângulos em uma faixa de graus 2θ de 3 a 80° . A identificação das fases cristalinas para os materiais zeolíticos foram realizadas por meio do banco internacional IZA, enquanto para os demais materiais a identificação foi realizada utilizando o software HighScore Plus.

4.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi aplicada com o objetivo de observar morfológicamente a distribuição das partículas dos materiais sintetizados. Para isto, foi utilizado o equipamento Shimadzu modelo MIRA3 FEG. As amostras foram dispersas em acetona e gotejadas em uma fina fita de carbono fixada ao porta-amostra. Por fim, um procedimento de metalização com partículas de ouro foi executado, com o objetivo de melhorar a condutividade de elétrons e assim produzir boa qualidade e resolução de imagem. Foram utilizadas ampliações de 24.4, 21.7 e 46.4 kx para a zeólita hierarquizada, de 6.24, 5.00 e 8.87 kx para o fosfato de Nb, e de 16.9, 23.4 e 55.9 kx para o compósito fosfato de nióbio com a zeólita para a obtenção das imagens.

4.5.3 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N_2) a 77 K

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2), a temperatura constante de 77 K permite determinar as propriedades texturais dos catalisadores. O adequado tratamento da isoterma resultante permite calcular diferentes parâmetros dos catalisadores, tais como: área específica, área externa, área de microporos, volume de microporos e volume total. O sistema utilizado para tal análise foi um equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2020, dotado com bomba turbomolecular e aplicação dos métodos de Brumauer-Emmett-Teller (BET) para calcular a área específica e do método *as-plot* para calcular o volume microporos, as áreas de microporos e externas. As amostras foram degaseificadas previamente sob vácuo a 300°C durante 10 h. Posteriormente, foram dosificadas as quantidades adequadas de nitrogênio para obter as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão relativa.

4.6 CRAQUEAMENTO/ESTUDO CINÉTICO DO ÓLEO DE MORINGA

4.6.1 OBTENÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA

A extração do óleo foi baseada segundo Pinto et al. (2012). De início, as sementes foram secas em estufa a 70 °C durante 48 h, com o objetivo de retirar toda a umidade presente no material. Posteriormente, foram trituradas colocadas em sachês de papel filtro e levadas para o equipamento soxhlet, sendo utilizado um fluxo de solvente (hexano) em um processo intermitente. O processo de extração teve duração de 6 h. Após esse intervalo de tempo, o extrato foi seco em estufa a 70°C para eliminação de solventes residuais e impurezas.

4.6.2 TESTES CATALÍTICOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TG/ DTG)

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 TG/DSC Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, sob fluxo contínuo de N₂ com vazão de 60 mL/min, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ e temperatura de 30 a 800 °C.

4.6.3 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, ambos foram tratados, tabelados e plotados em gráficos de TGA 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 TGA, de modo com que as curvas estivessem de maneira mais lineares e paralelas possíveis.

Logo após, os dados de perda de massa e temperatura obtidos através dos dois pontos foram tratados, onde a perda de massa foi convertida em taxa de conversão (α) de acordo com a equação 2:

$$\alpha = \frac{M_0 - M_t}{M_0 - M_f}$$

(2)

Onde:

M_0 - é a massa inicial da amostra;

M_t - é a massa da amostra em um determinado tempo;

M_f - é a massa final da amostra.

Com os valores obtidos por meio da equação 2 foi possível aplicar no cálculo da energia de ativação segundo os modelos cinéticos propostos por Ozawa Flynn Wall (OFW) e Kissinger Akahira Sunose (KAS). De acordo com os dados, foi usado as temperaturas dos percentuais de conversão (α) de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 para cada curva. Em seguida, os valores obtidos foram plotados em gráficos $\ln\beta$ em função de $1/T$, para o modelo proposto por OFW e $\ln(\beta/T^2)$ em função de $1/T$ para o modelo proposto por KAS. Por fim, para determinar o coeficiente angular de cada reta obtida nos gráficos, assim como para calcular as energias de ativação foi utilizada as equações 17 OFW e 20 (KAS), conforme estão demonstradas a seguir:

$$E_a = \frac{-aR}{1,052} \quad (\text{OFW}) \quad (17)$$

$$E_a = -aR \quad (\text{KAS}) \quad (20)$$

Onde (a) é o coeficiente angular e (R) a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, serão apresentados os resultados das análises e dados obtidos conforme foi mencionado na metodologia do presente trabalho. Os resultados e discussão foram divididos em três partes: Caracterizações dos catalisadores, o craqueamento térmico e catalítico do óleo de *Moringa Oleífera Lam* e o estudo cinético desses materiais.

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 15 exibe os difratogramas da zeólita ZSM-5 padrão, da ZSM-5 hierarquizada e dos compósitos. Ambos os materiais estão com intensidade normalizadas na faixa de 2θ de 5-50°.

Observa-se que a zeólita ZSM-5 apresenta fases cristalinas referente à estrutura cristalina da zeólita MFI com índices de reflexão estreitos e intensos característico dessa formação, referente aos principais índices de reflexão sendo: (101), (200), (501), (151), (133) referente aos ângulos em 2θ : 7,92°, 8,81°, 23,12°, 23,90° e 27,37°. Esse fato foi comprovado por meio da comparação entre o posicionamento das reflexões da zeólita ZSM-5 com o padrão disponibilizado no banco de dados *International Zeolite Association* – IZA, corroborando com dados da literatura (Jin et al., 2018; Lima et al., 2021). Por sua vez, a zeólita H-ZSM-5 também apresentou fases estruturais semelhantes à zeólita ZSM-5 mesmo após o processo de hierarquização, indicando que não ocorreram modificações na estrutura do material.

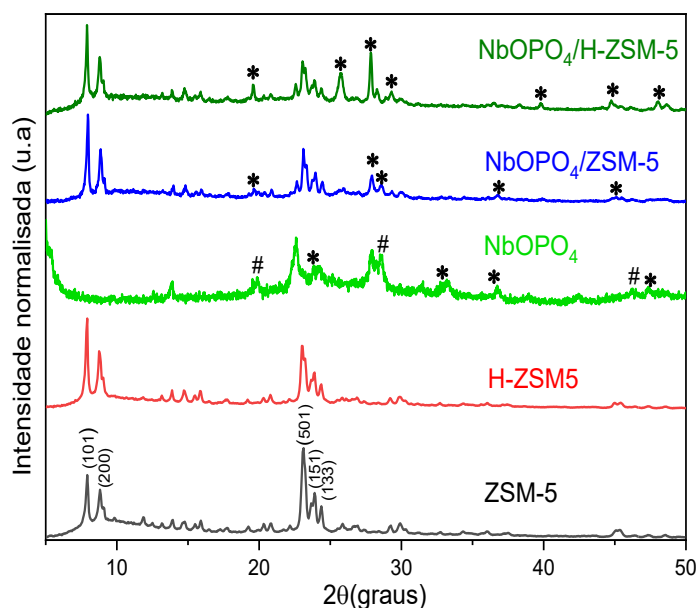
Nota-se que, após as modificações, todos os catalisadores permaneceram com fases cristalinas referentes a ZSM-5.

A comprovação da formação do fosfato de nióbio (NbOPO₄), ocorreu por meio de uma mistura de fases, as quais 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 2θ : $19,85^\circ$, $28,91^\circ$, $46,24^\circ$. Enquanto para a fase cristalina estrutural cúbico do NbOPO_4 os índices estão demarcados pelos símbolos (*) em 2θ : $23,84^\circ$, $33,19^\circ$, $36,73^\circ$, $38,96^\circ$, e $47,44^\circ$. 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 o catalisador $\text{NbOPO}_4/\text{ZSM-5}$, foi identificado as reflexões em 2θ $19,61^\circ$, $27,93^\circ$, $28,59^\circ$, $36,72^\circ$, e $45,10^\circ$. Enquanto para o catalisador $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ as reflexões identificadas foram: $19,58^\circ$, $25,70^\circ$, $27,84^\circ$, $29,27^\circ$, $39,80^\circ$, $44,71^\circ$ e $48,05^\circ$, sendo possível identificar tanto os índices de reflexões das zeólitas como também do fosfato de nióbio. Resultados esses, que se assemelham com dados encontrados na literatura (Samikannu et al., 2020; Yani et al., 2022).

Figura 15-Difratogramas da ZSM-5 padrão e hierarquizada, do NbOPO_4 e dos compósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação à cristalinidade dos catalisadores (Tabela 4), todos exibiram cristalinidade inferiores à zeólita ZSM-5 padrão, na faixa de 29-94%. Resultado esse, que corrobora com os resultados dos difratogramas apresentados anteriormente (Figura 14)

A zeólita H-ZSM-5 quando comparada com a ZSM-5 apresentou uma pequena diminuição na cristalinidade. Essa redução pode estar relacionada com a geração de uma porosidade secundária gerada no material após a remoção de átomos de silício por meio do processo de hierarquização. Além disso, os catalisadores NbOPO₄/ZSM-5 e NbOPO₄/H-ZSM-5 apresentaram cristalinidades bastante inferiores quando comparados com a ZSM-5. Tal fato, possivelmente, esteja relacionado com a camada de NbOPO₄ formada nas superfícies desses dois materiais. Resultados semelhantes foram relatados por (Cheng et al., 2021).

Tabela 4- Valores da cristalinidade dos catalisadores.

Catalisadores	Cristalinidade (%)
ZSM-5	100
H-ZSM-5	94
NbOPO ₄ /ZSM-5	35
NbOPO ₄ /H-ZSM-5	29

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂ a 77 K

Com a finalidade de avaliar as propriedades texturais dos materiais foi feito o uso da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio N₂ a 77 K. Com as isotermas obtidas nesta técnica foi possível determinar os valores de área específica, área de microporos, área externa, volume de microporos e volume total.

A Figura 16 mostra as isotermas da ZSM-5 padrão, da ZSM-5 hierarquizada e dos compósitos. A ZSM-5 padrão exibiu isoterma do tipo Ia, característico de sólidos microporosos, tendo superfície externa relativamente pequena, de acordo com a IUPAC (Thommes et al., 2015).

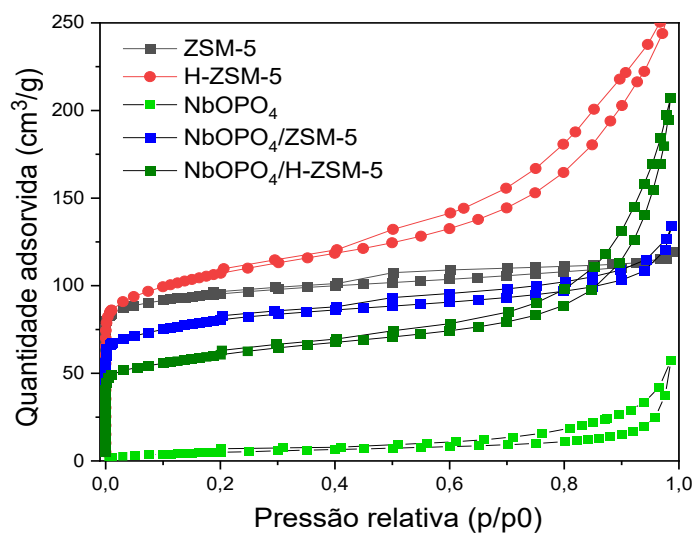
Por sua vez, a H-ZSM-5 apresentou uma combinação de isotermas do tipo Ia com o tipo IV característico de sólidos micro-mesoporosos, indicando que o processo de hierarquização foi eficiente. As isotermas do tipo IV apresentam uma condensação capilar acompanhada de uma histerese. Essas isotermas são típicas de materiais mesoporosos (Thommes et al., 2015). Ademais, a H-ZSM-5 apresentou histerese do tipo H3, que são referentes a aglomerados de partículas não rígidas em formas de placas. Por sua vez, o NbOPO apresentou isoterma do tipo III, apresentando baixa adsorção, típico de materiais não porosos (Thommes et al., 2015; Vieira et al., 2021).

Além disso, o fosfato de nióbio 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 NbOPO₄/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 NbOPO₄.

Além disso, o compósito NbOPO₄/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. Outra observação que é importante destacar é que mesmo após a hierarquização e a incorporação do fosfato de nióbio na superfície do material, ele ainda manteve suas características microporosa, observadas por uma adsorção em baixa pressão relativa (p/p_0) de 0 a 0,2.

Figura 16- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As propriedades texturais derivadas das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ estão apresentadas na Tabela 5. A ZSM-5 apresentou volume e área de microporos (S_{MIC} e V_{MIC}) superior a todos os materiais, comprovando uma maior presença de microporos. Por sua vez, a zeólita H-ZSM-5 demonstrou valor de área específica, área externa e volume total (S_{BET} , S_{EXT} , e V_{TOT}) superior à ZSM-5 padrão e aos compósitos, indicando que o método de dessilicação utilizado foi eficiente e ocorreu a formação de uma porosidade secundária na estrutura do material, proporcionando uma maior

acessibilidade. Além disso, o volume de microporos (V_{MIC}) da zeólita H-ZSM-5 se manteve semelhante com o da ZSM-5 após a hierarquização, sendo um fator importante para aplicações catalíticas conforme (Kadja et al., 2023).

Por sua vez, o $NbOPO_4$ apresentou baixa área específica e externa 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 (Vieira et al., 2021). Em relação aos compósitos, quando comparados com a zeólita hierárquica, em ambos ocorreu a diminuição do valor de S_{BET} , S_{MIC} , S_{EXT} , V_{MIC} , e V_{TOT} , sendo um possível indicativo que ocorreu a formação da camada de $NbOPO_4$ sobre as superfícies da ZSM-5 e H-ZSM-5 (Li et al., 2020).

No entanto, quando comparado com a ZSM-5, o compósito $NbOPO_4/ZSM-5$ apresentou um pequeno aumento no valor de S_{EXT} e V_{TOT} . O compósito $NbOPO_4/H-ZSM-5$ também demonstrou 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 5-Propriedades texturais obtidas por meio da adsorção e dessorção de N_2 dos materiais.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	S_{MIC} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{MIC} (cm^3/g)	V_{TOT} (cm^3/g)
ZSM-5	324	211	113	0,10	0,18
H-ZSM-5	370	159	211	0,08	0,42
$NbOPO_4$	19	-	22	-	0,08
$NbOPO_4/ZSM-5$	278	156	121	0,07	0,21
$NbOPO_4/H-ZSM-5$	209	103	105	0,05	0,32

S_{BET} : Área específica; S_{MIC} : Área de microporos; S_{EXT} : Área externa; V_{MIC} : Volume de microporos; V_{TOT} : Volume total.

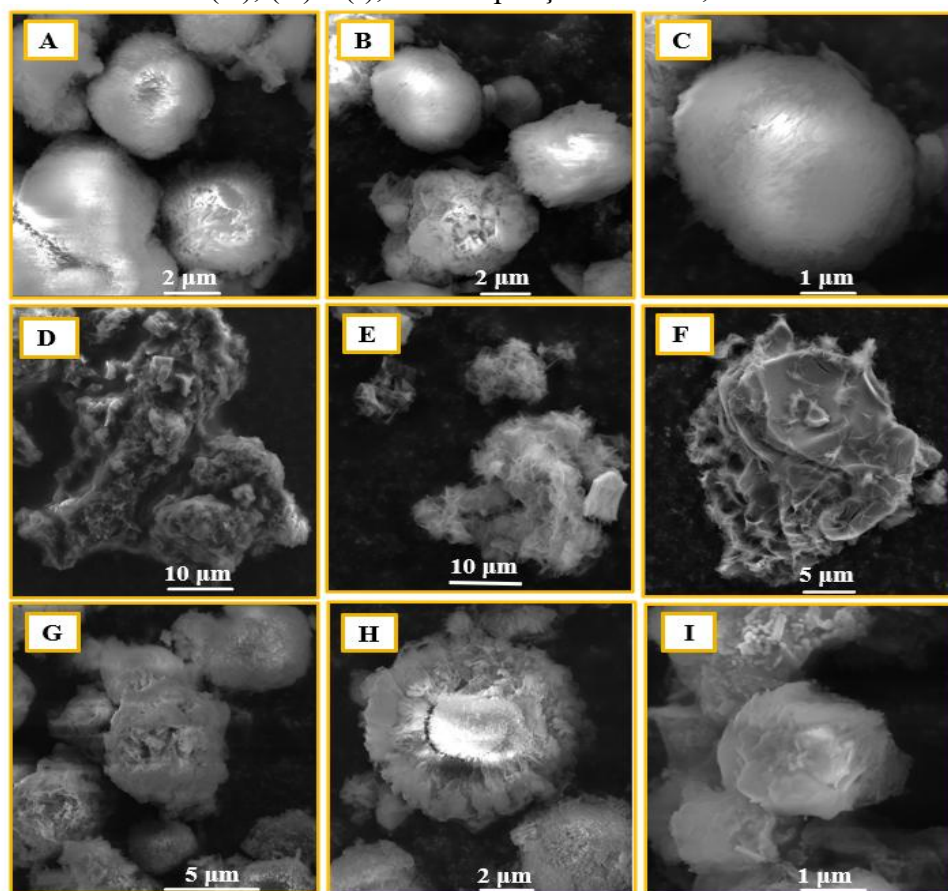
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV apresentadas na Figura 17 (A, B, C) é referente a H-ZSM-5, esse material apresenta uma morfologia de partículas esféricas formados por aglomerados de pequenos cristais de bastões prismáticos conforme relatado anteriormente pela

literatura (Desmurs et al., 2024). Enquanto o NbOPO_4 (Figura D, E, F), apresentou uma morfologia formada por um aglomerado de partículas e distâncias interarticulares irregulares, na qual a junção dessas partículas pode resultar em formações de placas que ficam sobrepostas umas nas outras (Gorza, 2023; Yani et al., 2022).

Figura 17-Micrografias da Zeólita H-ZSM-5 estão representadas nas imagens (A), (B) e (C) com ampliações de 24.4, 21.7 e 46.4 kx. O NbOPO_4 é mostrado nas imagens (D), (E) e (F) com ampliações de 6.24, 5.00 e 8.87 kx e o compósito $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ é ilustrado nas (G), (H) e (I), com ampliações de 16.9, 23.4 e 55.9 kx.



Fonte: Elaborado pelo autor.

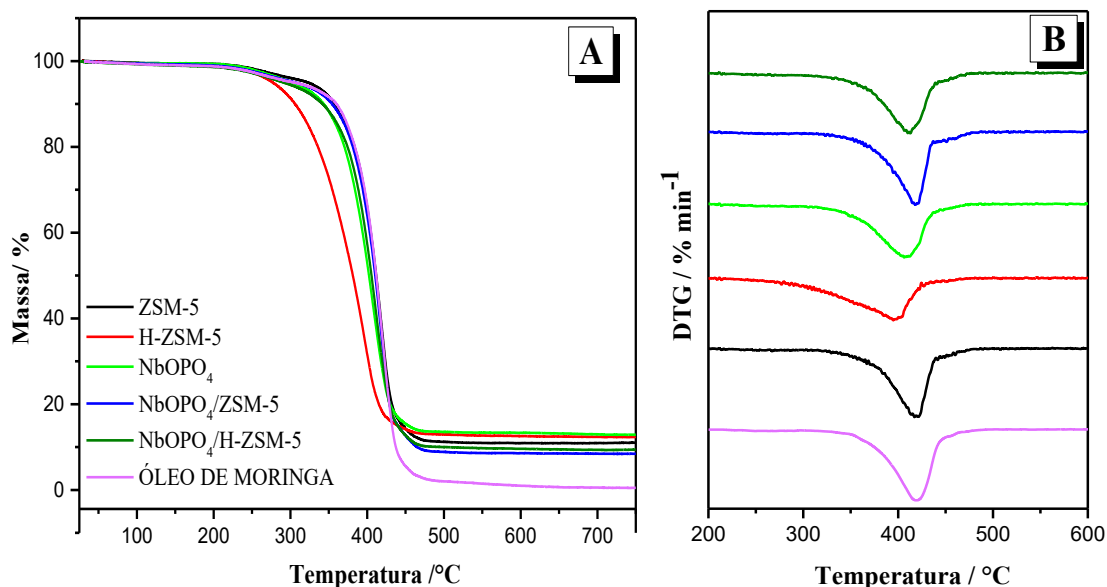
Por sua vez, o compósito $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ (Figura G, H, I) apresentou dois tipos de morfologia: No primeiro caso, o fosfato de nióbio se organiza em um formato esférico, que possivelmente esteja recobrindo a ZSM-5 por completo. Enquanto no segundo caso, o fosfato de nióbio não reveste 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, a qual apresenta uma certa rugosidade/porosidade. Esse tipo de comportamento é possível observar na estrutura apresentada na Figura 9, conforme relatado pela literatura (Wang et al., 2023)

5.5 TESTE CATALÍTICO

Nesta seção, serão abordados os resultados do teste térmico e catalítico do óleo de *Moringa Oleífera Lam* e os catalisadores por meio da análise termogravimétrica (TG/DTG).

Os resultados foram usados para a determinação da temperatura de decomposição do óleo de Moringa, como também para avaliar a atividade catalítica dos catalisadores. A Figura 18 apresenta as curvas de TG/DTG, referindo-se à degradação do óleo de Moringa, assim como a degradação do óleo com os catalisadores.

Figura 18-Curvas de TG/DTG do óleo de Moringa *Oleífera Lam* puro e com os catalisadores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 18, 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. O uso dos catalisadores pode proporcionar uma melhor seletividade para a formação de compostos de menor massa molecular (Camargo et al., 2020; Yang et al., 2019).

O óleo de Moringa, por exemplo, demonstrou uma etapa única de perda de massa na faixa de temperatura de 350 a 478 °C. Essa informação pode estar relacionada com a decomposição e volatilização de misturas óleos saturados e insaturados presentes na composição do óleo (Gunalan et al., 2023; Yang et al., 2022).

Observa-se, que 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 6. Os catalisadores H-ZSM-5, NbOPO₄ e NbOPO₄/H-ZSM-5 apresentaram atividade catalítica superior aos demais, exibindo temperaturas iniciais, finais e máximas inferiores. A temperatura inicial de degradação do óleo, por exemplo, diminui 95 °C quando misturado com a zeólita H-ZSM-5. Tal fato, pode estar relacionado com uma maior acessibilidade promovido por esse catalisador, assim como também uma maior acidez.

Tabela 6-Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição na decomposição termocatalítica do óleo de Moringa e do óleo misturado com os catalisadores.

Óleo/Catalisadores	$T_{INICIAL} / T_{FINAL}$ (°C)	T_{MAX} (°C)	Perda de Massa (%)	Massa residual
MORINGA	350 - 478	420	99,60	0,4
ZSM-5	339 - 472	417	89	11
H-ZSM-5	255 - 433	395	87,6	12,4
NbOPO ₄	321 - 470	407	87,2	12,8
NbOPO ₄ /ZSM-5	333 - 473	418	91,6	8,4
NbOPO ₄ /H-ZSM-5	323 - 465	413	90,6	9,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

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

5. 6 ESTUDO CINÉTICO

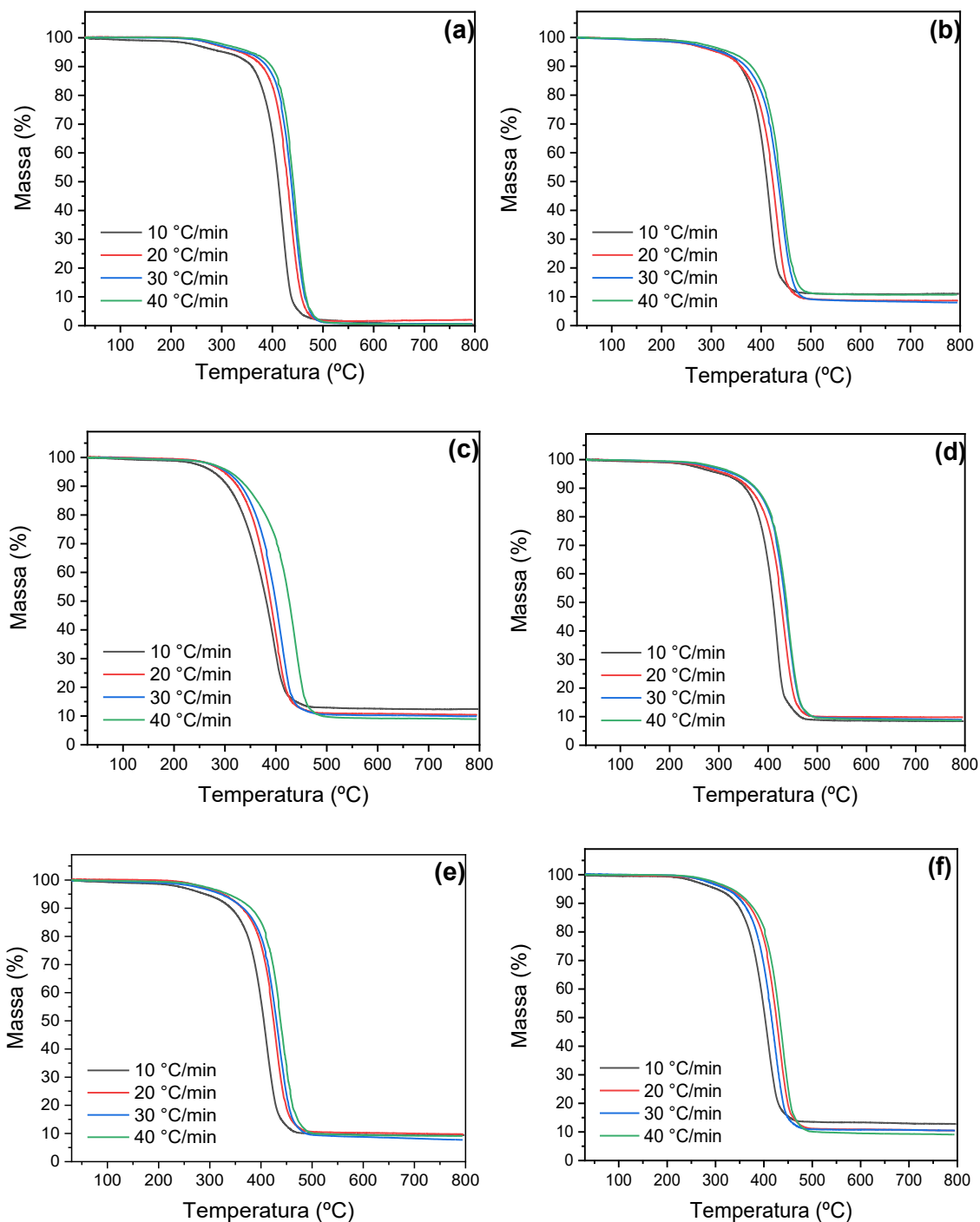
Neste tópico será abordado o estudo cinético realizado por meio dos métodos isoconvencionais de Ozawa Flynn Wall (OFW) e Kissinger Akahira Sunose (KAS) com a finalidade de determinar as energias de ativação do óleo de moringa puro e do óleo misturado com os catalisadores.

5.6.1 OZAWA FLYNN WALL (OFW)

A Figura 18 mostra as curvas TG e DTG para a termodegradação em diferentes taxas de aquecimento do óleo de moringa e termodegradação catalítica usando ZSM-5, H-ZSM-5, NbOPO₄/ZSM-5, NbOPO₄/H-ZSM-5, NbOPO₄, como catalisadores, respectivamente. Todas as curvas de TG mostraram uma única perda de massa tanto no processo de termodegradação quanto no processo de termodegradação catalítica. Além disso, as curvas de TG se deslocam para a direita à medida que a taxa de aquecimento é aumentada, isso ocorre devido ao aumento do tempo de residência em taxas de aquecimento mais altas, fornecendo energia térmica capaz de reduzir o gradiente térmico (Silva et al., 2023).

As curvas de TG permitiram a determinação dos valores de temperatura para cada taxa de conversão, em diferentes taxas de aquecimento. Da mesma forma, há um aumento de temperatura para todos os valores de conversão com o aumento das taxas de aquecimento (Figura 19), sendo necessária uma temperatura maior para atingir a conversão. A termodegradação ocorreu na faixa de temperatura 255 a 478°C atribuída à volatilização e craqueamento dos ácidos graxos que compõem o óleo de moringa (Fu et al., 2021; Omonhinmin et al., 2020). Em todos os processos de termodegradação catalítica a faixa de temperatura foi diminuída, devido ao efeito catalítico dos materiais.

Figura 19-Curvas de TG em diferentes taxas de aquecimento para a termodegradação do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO₄/ZSM-5 (d) NbOPO₄/H-ZSM-5 (e) NbOPO₄ (f) como catalisadores.



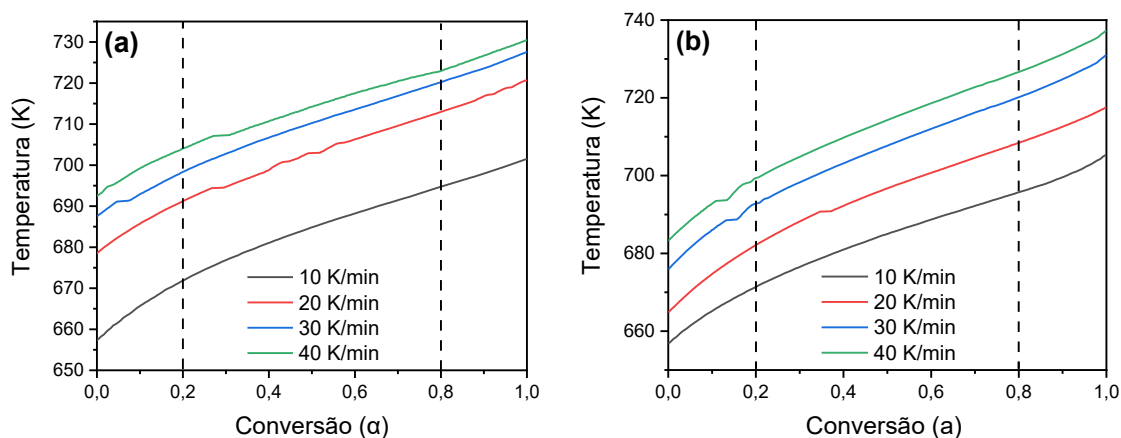
Fonte: Elaborado pelo autor.

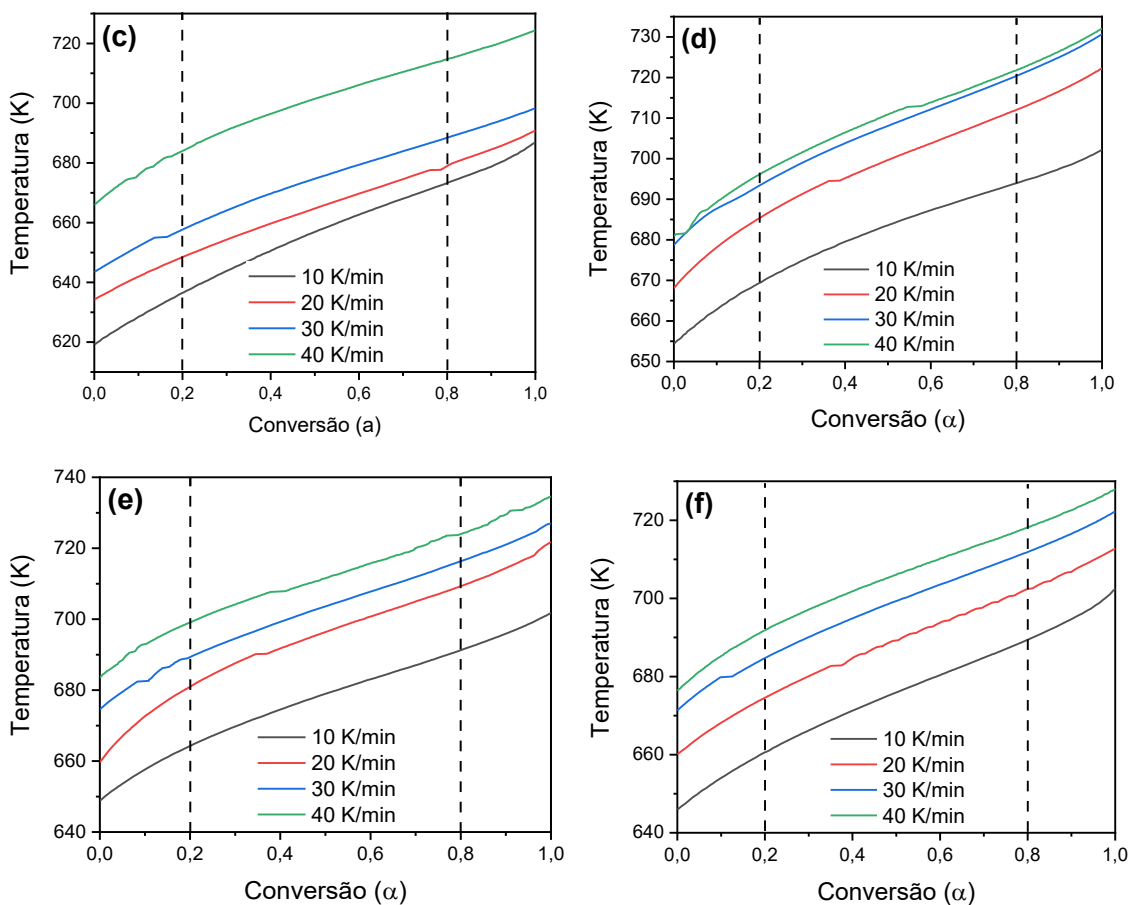
Os eventos térmicos que ocorrem durante a degradação do óleo de moringa estão diretamente relacionados à energia de ativação no craqueamento térmico e catalítico

dos materiais ZSM-5, H-ZSM-5, NbOPO₄/ZSM-5, NbOPO₄/H-ZSM-5 e NbOPO₄. Ao aplicar métodos isoconversionais, a energia de ativação aparente (E_a) pode ser determinada com precisão sem a necessidade de modelos de reação. Esses métodos são recomendados pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC Kinetics Committee) (Vyazovkin et al., 2011).

A E_a obtida usando esses métodos deve cobrir uma faixa de conversão (α) entre 0,05 e 0,95. No entanto, a decomposição térmica do óleo de moringa em níveis de conversão baixos (<20%) e altos (>80%) não é estável (Chen et al., 2015). Portanto, neste estudo, a faixa de conversão foi avaliada entre 0,20 e 0,80, conforme mostrado na Figura 20. De acordo com o modelo Ozawa–Flynn–Wall (OFW), as energias de ativação aparentes (E_a) foram calculadas pela linearização dos dados usando o logaritmo da taxa de aquecimento ($\log \beta$) como uma função da temperatura absoluta inversa (1/T). As energias de ativação aparentes (E_a) foram determinadas em níveis de conversão variando de $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ durante o processo térmico em taxas de aquecimento (β) de 10, 20, 30 e 40 °C min⁻¹.

Figura 20-Curvas de conversão em função da temperatura de degradação térmica do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO₄/ZSM-5 (d) NbOPO₄/H-ZSM-5 (e) NbOPO₄ (f) como catalisadores.

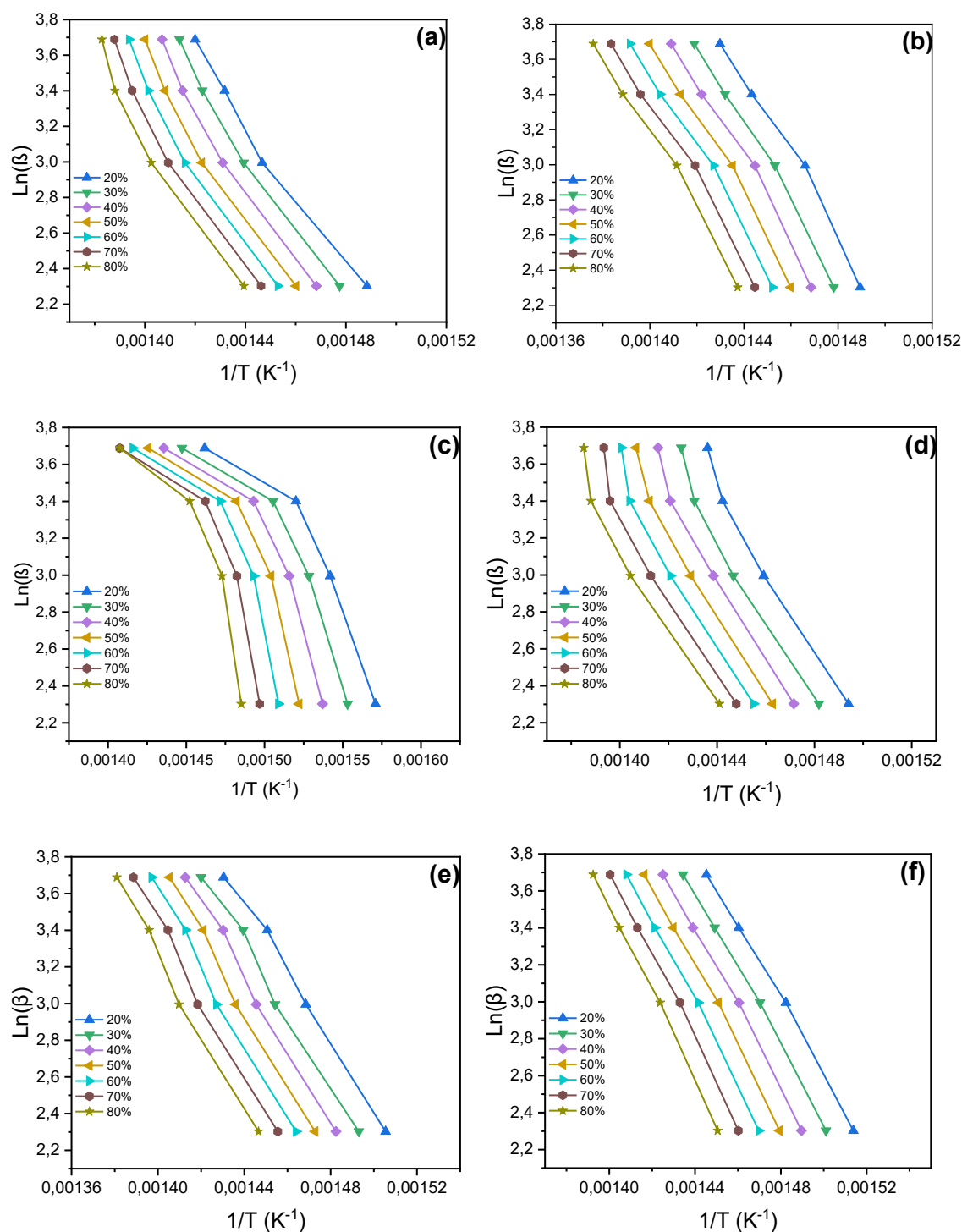




Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de TG permitiram a determinação de valores de temperatura correspondentes a cada nível de conversão (α) em diferentes taxas de aquecimento (β). Uma faixa representativa foi estabelecida nas curvas de TG, onde os valores de α foram calculados para cada valor de β . Posteriormente, um gráfico de $\ln(\beta)$ versus $1/T$ foi construído para cada porcentagem de conversão, seguido pela determinação da inclinação de cada linha, que corresponde a α . Portanto, o método OFW permitiu o cálculo da energia de ativação (E_a) para cada amostra, considerando a degradação térmica em toda a faixa de temperatura. A Figura 21 mostra os gráficos de $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ obtidos para as diferentes amostras.

Figura 21-Logaritmo natural da taxa de aquecimento $\ln(\beta)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) para termodegradação do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) $NbOPO_4$ /ZSM-5 (d) $NbOPO_4$ /H-ZSM-5 (e) $NbOPO_4$ (f) como catalisadores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os coeficientes de correlação linear (R^2) para as retas derivadas dos dados de TG exibem um comportamento paralelo das linhas nos gráficos (Figura 20),

indicando que os valores de energia de ativação foram semelhantes em diferentes taxas de conversão. Isso sugere um único mecanismo de reação conforme também observado no trabalho de (Oliveira et al., 2021). Os coeficientes de correlação linear (R^2) para os pontos obtidos para cada taxa de conversão (α) também foram determinados (Tabela 7). Os valores de R^2 variaram entre 0,9633 - 0,9983 para a maioria das curvas, exceto para a termodegradação catalítica usando o H-ZSM-5 com catalisador, os valores de R^2 variaram entre 0,7710 – 0,8556. O comportamento paralelo das linhas nos gráficos mostrou que os valores de energia de ativação foram semelhantes para diferentes taxas de conversão, indicativo de um único mecanismo de reação (Varma et al., 2022).

Tabela 7-Parâmetros de ajuste linear em função da taxa de conversão.

Taxa de conversão (α)	Coeficientes de correlação linear (R^2)					
	O. moringa	ZSM-5	H-ZSM-5	NbOPO ₄ /ZSM-5	NbOPO ₄ /H-ZSM-5	NbOPO ₄
20%	0,9860	0,9864	0,8556	0,9838	0,9956	0,9980
30%	0,9876	0,9928	0,8358	0,9778	0,9927	0,9983
40%	0,9855	0,9884	0,8184	0,9829	0,9955	0,9973
50%	0,9813	0,9906	0,7965	0,9831	0,9954	0,9972
60%	0,9808	0,9906	0,7804	0,9716	0,9945	0,9979
70%	0,9780	0,9908	0,7710	0,9649	0,9933	0,9976
80%	0,9701	0,9919	0,7909	0,9633	0,9936	0,9982

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme a Tabela 8, as energias de ativação (E_a) para a degradação térmica do óleo de moringa, calculadas usando o método OFW, variaram de 158,0 a 183,5 kJ mol⁻¹ dentro da faixa de conversão de 0,2 a 0,8. A adição dos catalisadores H-ZSM-5, NbOPO₄/H-ZSM-5 foram os que mais reduziram os valores de energia de ativação, indicando que esses catalisadores exibiram atividade em relação à degradação do óleo de moringa.

Para as energias de ativação, a natureza do processo de degradação térmica estão diretamente relacionados com as variações E_a com a conversão (Bhardwaj et al., 2023). Na faixa de conversão $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ na Tabela 8, os valores de E_a crescem progressivamente com a volatilização de compostos leves e pesados. Os compostos leves favorecem rearranjos moleculares em conversões e barreira de energia menor. Enquanto que para os compostos pesados, os rearranjos moleculares só ocorrem com maiores energias para quebrar a barreira energética (Silva et al., 2023).

Tabela 8-Energias de ativação em função da taxa de conversão usando o método OWF.

Taxa de conversão (α)	Energia de ativação, E_a (kJ/mol)					
	O. moringa	ZSM-5	H-ZSM-5	NbOPO ₄ /ZSM-5	NbOPO ₄ /H-ZSM-5	NbOPO ₄
20%	158,0	180,2	95,0	181,3	148,9	159,5
30%	167,7	182,5	95,9	184,3	153,0	164,0
40%	173,1	180,3	98,3	186,6	159,6	168,8
50%	176,4	179,5	101,2	186,3	164,4	172,5
60%	178,9	177,7	103,2	188,3	165,7	176,8
70%	180,6	175,4	106,5	185,9	165,9	182,1
80%	183,5	174,9	123,9	182,0	168,6	187,6

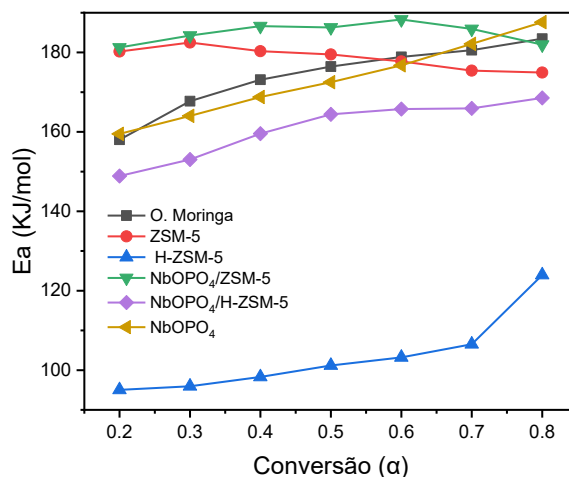
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 22 é representado o comportamento da energia de ativação para o intervalo de conversão estudado. 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, conforme evidenciado pela redução de E_a em comparação à degradação térmica do óleo de moringa.

O catalisador H-ZSM-5 por está na forma protonada, possui maior sítios ácidos de Brønsted, promoveu uma maior atividade, resultando em uma menor energia para os rearranjos moleculares (Almalki et al., 2024; Niu et al., 2024). O que justifica também o melhor desempenho do compósito com a zeólita hierarquizada na forma protonada. O NbOPO₄ apresenta propriedade bifuncionais, com a presença do sítios de Bronsted e Lewis, levando a uma menor energia de ativação comparada ao óleo (Wei et al., 2025).

O efeito sinérgico do compósito entre a zeólita ZSM-5 sódica sem hierarquização aliada com o fosfato de nióbio 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 22-Energia de ativação em função da taxa de conversão para termodegradação do óleo de moringa e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO₄/ZSM-5 (d) NbOPO₄/H-ZSM-5 (e) NbOPO₄ (f) como catalisadores, determinados pelo método Ozawa-Flynn- Wall (OFW).



Fonte: Elaborado pelo autor.

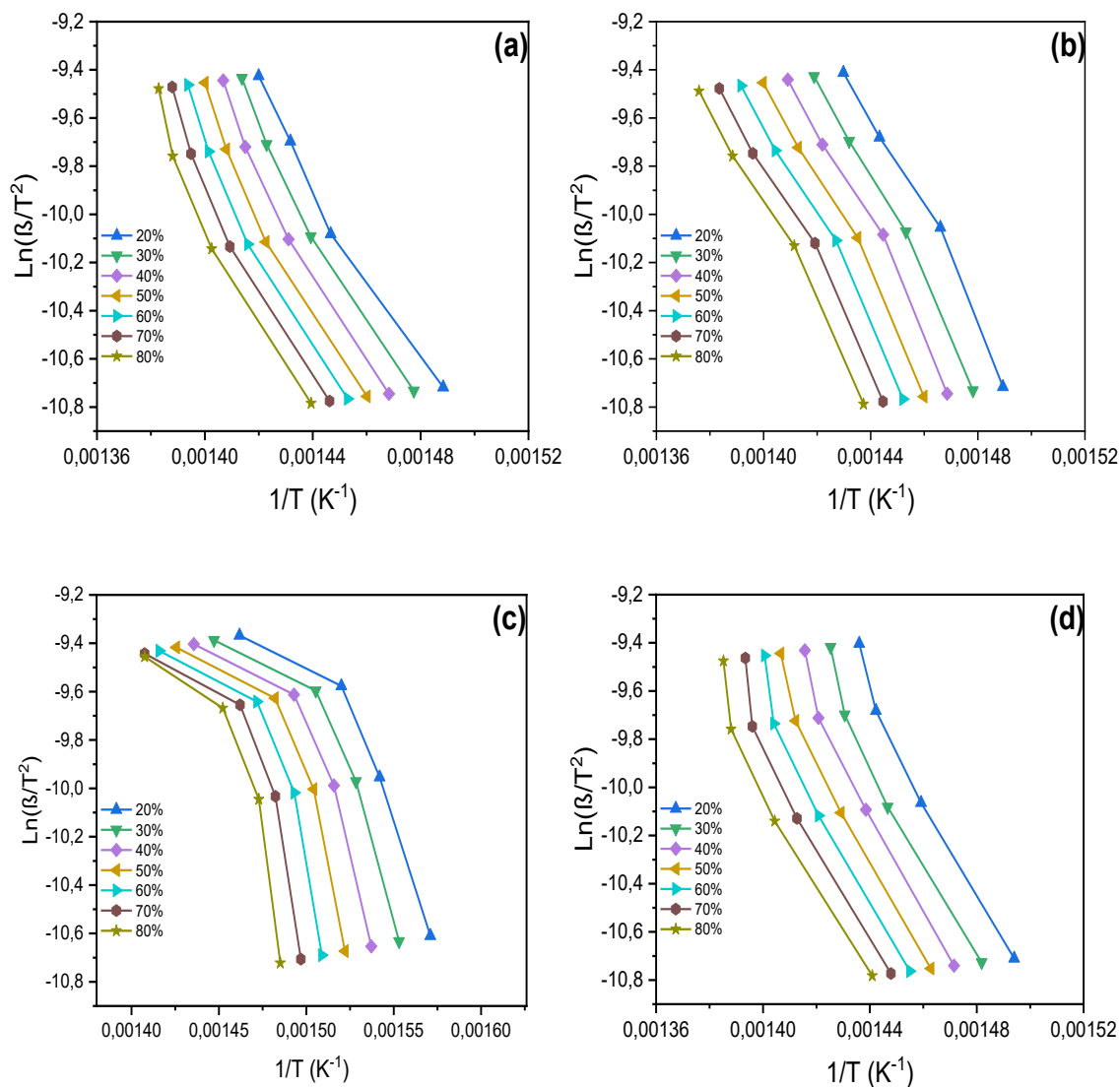
5.6.2 KISSINGER AKAHIRA SUNOSE (KAS)

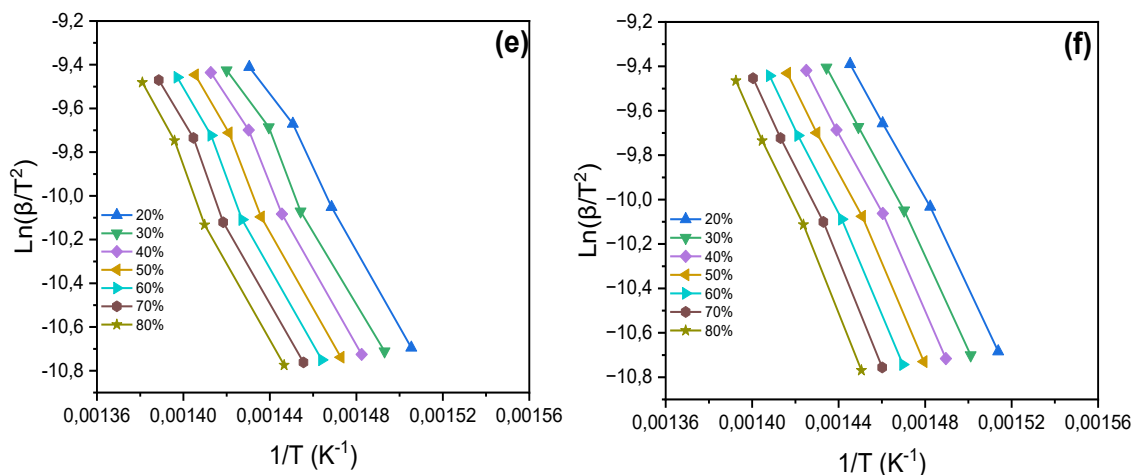
Para aplicar o método cinético de (KAS), também foi necessário coletar os dados de temperatura em função das perdas de massas para as taxas de conversão (α) de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% utilizando os resultados das análises termogravimétricas (TG) conforme foi feito para o método de (OFW). Na figura 19 demonstrado anteriormente, temos as curvas de TG em diferentes taxas de aquecimento para a termodegradação do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO₄/ZSM-5 (d) NbOPO₄/H-ZSM-5 (e) NbOPO₄ (f) como catalisadores.

A partir dos resultados de TG das amostras, foram coletados os valores de temperatura de cada taxa de conversão (α) das diferentes taxas de aquecimento (β). Nesse contexto, utilizando o modelo cinético (KAS), foi determinado os valores das Energias de Ativação (E_a) de cada material, levando em consideração que para todos eles, a degradação térmica ocorreu em toda faixa de temperatura.

A figura 23 a seguir, exibe os gráficos de $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ do óleo de moringa e do óleo misturado com os catalisadores.

Figura 23-Logaritmo natural da taxa de aquecimento $\ln(\beta/T^2)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) para termodegradação do óleo de moringa (a) e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) NbOPO₄/ZSM-5 (d) NbOPO₄/H-ZSM-5 (e) NbOPO₄ (f) como catalisadores.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Os coeficientes de correlação linear (R^2) obtidos das amostras utilizando o método (KAS) apresentaram grau de linearidade confiabilidade bom, sendo semelhantes ao método de (OWF), o que confirma a adequação do modelo aplicado para o óleo de moringa e para o óleo com os catalisadores. Conforme a tabela 9, os valores de R^2 variaram entre 0,95858 - 0,9979 para a maioria das curvas, exceto para a termodegradação catalítica usando o H-ZSM-5 como catalisador, que variou entre 0,73008- 0,9979. Resultado semelhante foi encontrado no modelo cinético de (OWF). Nesse contexto, esses modelos cinéticos podem ser considerados adequados para estudar os processos de degradação térmica e catalítica do óleo de moringa. O comportamento paralelo das linhas nos gráficos mostrou que os valores de energia de ativação foram semelhantes para diferentes taxas de conversão, indicativo de um único mecanismo de reação (Varma et al., 2022).

Tabela 9-Parâmetros de ajuste linear em função da taxa de conversão.

Taxa de conversão (α)	Coeficientes de correlação linear (R^2)					
	O. moringa	ZSM-5	H-ZSM-5	NbOPO ₄ /ZSM-5	NbOPO ₄ /H-ZSM-5	NbOPO ₄
20%	0,98398	0,98451	0,82356	0,9818	0,99490	0,99769
30%	0,98593	0,99183	0,80044	0,97512	0,99155	0,99799
40%	0,98361	0,98684	0,78107	0,98078	0,99477	0,99684
50%	0,97891	0,98923	0,75701	0,98099	0,99474	0,99673
60%	0,97837	0,9892	0,73947	0,96807	0,99367	0,99756
70%	0,97516	0,98948	0,73008	0,96052	0,99232	0,99725
80%	0,96636	0,99071	0,75826	0,95858	0,99275	0,99789

Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando os gráficos $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$, (Figura 23), foi determinado as inclinações dos ajustes lineares, permitindo o cálculo das energias de ativação (E_a) (Tabela 10) utilizando a equação: $E_a = a.R$. As energias de ativação (E_a) para a degradação térmica do óleo de moringa, calculadas usando o método (KAS) foram semelhantes das Energias de Ativação obtidas pelo método (OWF), apresentando variações de 154,8 - 181,2 kJ mol^{-1} para o óleo puro, dentro da faixa de conversão de 0,2 a 0,8. As reduções mais significativas das Energias de Ativação (E_a) ocorreu utilizando os catalisadores H-ZSM-5 e NbOPO₄/H-ZSM o que indica que esses catalisadores apresentaram atividade para a degradação do óleo de moringa.

Tabela 10-Energias de ativação em função da taxa de conversão usando o método KAS.

Taxa de conversão (α)	Energia de ativação, E_a (kJ/mol)					
	O. moringa	ZSM-5	H-ZSM-5	NbOPO ₄ /ZSM-5	NbOPO ₄ /H-ZSM-5	NbOPO ₄
20%	154,8	169,4	89,0	179,4	145,3	156,6
30%	165,0	171,6	89,8	182,4	149,6	161,2
40%	170,6	169,3	92,2	184,8	156,4	166,1
50%	174,0	168,5	95,1	184,4	161,4	170,0
60%	176,5	166,6	97,2	186,4	162,7	174,4
70%	178,2	164,2	100,6	183,9	162,9	180,0
80%	181,2	163,7	118,9	179,7	165,6	185,7

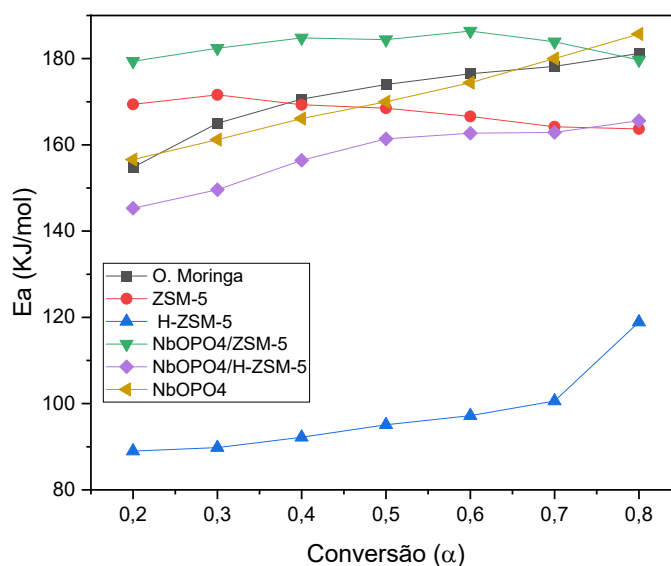
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores das energias de ativação calculados através do modelo cinético (KAS), apresentaram resultados semelhantes aos calculados pelo modelo (OWF), o que tornam os dois métodos adequados para a obtenção das energias de ativação dos materiais.

A Figura 24 apresenta o comportamento da energia de ativação dos materiais. Na degradação termocatalítica do óleo, 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 (OWF), a ZSM-5 apenas se mostrou eficiente a partir da taxa de 40% de conversão por estar na forma sódica, apresentando poucos sítios ácidos, o que resultou em uma maior Energia de Ativação para o material.

O mesmo ocorreu para o composto $\text{NbOPO}_4/\text{ZSM}$ que também não apresentou efetividade, resultando em uma maior energia de ativação quando comparado com o óleo. O NbOPO_4 apresenta propriedade bifuncionais, com a presença do sítios de Bronsted e Lewis, com atividade mais desoxigenante. No entanto, o material só apresentou Energia de Ativação inferior entre 30 – 60% da taxa de conversão quando comparado com a do óleo de moringa (Wei et al., 2025). O catalisador H-ZSM-5 devido estar na forma protonada, apresentou maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted, proporcionando uma maior atividade, e conseqüentemente, uma menor energia para os rearranjos moleculares (Almalki et al. 2023; Niu et al., 2024). O que também justifica o segundo melhor desempenho para o composto $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$

Figura 24-Energia de ativação em função da taxa de conversão para termodegradação do óleo de moringa e termodegradação catalítica usando ZSM-5 (b) H-ZSM-5 (c) $\text{NbOPO}_4/\text{ZSM-5}$ (d) $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ (e) NbOPO_4 (f) como catalisadores, determinados pelo método Kissinger Akahira Sunose (KAS).



Fonte: Elaborado pelo autor.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos na síntese, caracterização e aplicação, foi possível chegar às seguintes conclusões:

A zeólita ZSM-5 foi obtida com êxito, apresentando picos característicos da estrutura MFI. Além disso, o tratamento alcalino utilizando hidróxido de sódio demonstrou ser eficaz na geração de uma porosidade secundária na estrutura da ZSM-5. Ademais, os materiais modificados após as caracterizações se mostraram promissores para a possível formação de estruturas core-shell, sendo necessário fazer análises mais avançadas para confirmar a veracidade do fato.

Com base nos resultados do teste por termogravimetria, 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 composto $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$, proporcionando o craqueamento do óleo em temperaturas mais baixas quando comparados com teste térmico apenas do óleo puro.

Em relação aos modelos cinéticos de Ozawa Flynn Wall (OFW) e Kissinger Akahira Sunose (KAS), foi possível comprovar que os catalisadores H-ZSM-5 e $\text{NbOPO}_4/\text{H-ZSM-5}$ foram os que apresentaram melhor atividade catalítica, diminuindo as energias de ativação da degradação térmica do óleo de moringa. Bem como essa investigação ofereceu insights valiosos sobre o desenvolvimento de compostos de zeólitas utilizando fosfato de nióbio para conversão termoquímica de biomassas.

REFERENCIAS

- Abelló, S., Bonilla, A., & Pérez-Ramírez, J. (2009). Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching. *Applied Catalysis A: General*, 364(1–2), 191–198.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.055>
- Adhikari, S., Murmu, M., & Kim, D. (2022). Core-Shell Engineered WO₃ Architectures: Recent Advances from Design to Applications. *Small*, 18(30).
<https://doi.org/10.1002/sml.202202654>
- Almalki, A. SA., Alhadhrami, A., Alsanie, W. F., Kamarudin, S. K., & Pugazhendhi, A. (2024). Catalytic co-pyrolysis of plastic pyrolyzed and biooil over Ni-modified ZSM-5 hierarchical structures. *Environmental Research*, 240, 117518.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117518>
- Arif, M. (2024). Core-shell systems of crosslinked organic polymers: A critical review. *European Polymer Journal*, 206, 112803.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112803>
- Bai, R., Song, Y., Li, Y., & Yu, J. (2019). Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Trends in Chemistry*, 1(6), 601–611.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.010>
- Bensafi, B., Chouat, N., & Djafri, F. (2023). The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review. *Coordination Chemistry Reviews*, 496, 215397.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215397>
- Bhardwaj, G., Kumar, M., Mishra, P. K., & Upadhyay, S. N. (2023). Kinetic analysis of the slow pyrolysis of paper wastes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(4), 3087–3100. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01363-7>
- Bhushan, S., Jayakrishnan, U., Shree, B., Bhatt, P., Eshkabilov, S., & Simsek, H. (2023). Biological pretreatment for algal biomass feedstock for biofuel production.

Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(3), 109870.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109870>

Boronat, M., & Corma, A. (2015). Factors Controlling the Acidity of Zeolites.

Catalysis Letters, 145(1), 162–172. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1438-7>

Caldeira, V. P. da S. (2013). *Síntese E Caracterização De Zeólita Beta*

Hierarquizada E Materiais Híbridos Micro-mesoporosos Aplicados No Craqueamento De PEAD.

Carlos Henrique Catunda Pinto, Luiz di Souza, Anne Gabriella Dias Santos, Luiz

Gonzaga de Oliveira Matias, Daniele da Silva Oliveira, & Patrick Nunes Farias.

(n.d.). OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE Moringa Oleifera LamE DO

ECODIESEL NA PROPORÇÃO B5, B10, B20 E B3. *Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade*, 1, 2012.

Carlson, T. R., Tompsett, G. A., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2009). Aromatic

Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. *Topics in Catalysis*, 52(3), 241–252. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9160-6>

Chaihad, N., Karnjanakom, S., Abudula, A., & Guan, G. (2022). Zeolite-based

cracking catalysts for bio-oil upgrading: A critical review. *Resources Chemicals and Materials*, 1(2), 167–183. <https://doi.org/10.1016/j.recm.2022.03.002>

Chataut, G., Bhatta, B., Joshi, D., Subedi, K., & Kafle, K. (2023). Greenhouse gases

emission from agricultural soil: A review. *Journal of Agriculture and Food Research*, 11, 100533. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100533>

Chen, H., Cheng, H., Zhou, F., Chen, K., Qiao, K., Lu, X., Ouyang, P., & Fu, J.

(2018). Catalytic fast pyrolysis of rice straw to aromatic compounds over

hierarchical HZSM-5 produced by alkali treatment and metal-modification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 131, 76–84.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.009>

Chen, J. M. (2021). Carbon neutrality: Toward a sustainable future. *The Innovation*,

2(3), 100127. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100127>

- Chen, J., Mu, L., Jiang, B., Yin, H., Song, X., & Li, A. (2015). TG/DSC-FTIR and Py-GC investigation on pyrolysis characteristics of petrochemical wastewater sludge. *Bioresource Technology*, *192*, 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.031>
- Chen, L.-H., Sun, M.-H., Wang, Z., Yang, W., Xie, Z., & Su, B.-L. (2020). Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application. *Chemical Reviews*, *120*(20), 11194–11294. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00016>
- Chen, W.-H., & Felix, C. B. (2024). Thermo-kinetics study of microalgal biomass in oxidative torrefaction followed by machine learning regression and classification approaches. *Energy*, *301*, 131677. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131677>
- Cheng, Q., Shen, B., Liu, J., Sun, H., Wu, D., Jiang, L., Yan, P., Pu, X., Ou, S., & Zhao, J. (2021). Steam-assisted synthesis of SAPO-34@ZSM-5 core-shell zeolite for enhancing the synergies of n-hexane-Methanol Co-Reaction to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, *324*, 111298.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111298>
- Cherwoo, L., Gupta, I., Flora, G., Verma, R., Kapil, M., Arya, S. K., Ravindran, B., Khoo, K. S., Bhatia, S. K., Chang, S. W., Ngamcharussrivichai, C., & Ashokkumar, V. (2023). Biofuels an alternative to traditional fossil fuels: A comprehensive review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, *60*, 103503.
<https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103503>
- Clemente-Castro, S., Palma, A., Ruiz-Montoya, M., Giráldez, I., & Díaz, M. J. (2022). Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *162*, 105457. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105457>
- Costa, R. L., Macedo de Mello Baptista, G., Gomes, H. B., Daniel dos Santos Silva, F., Lins da Rocha Júnior, R., de Araújo Salvador, M., & Herdies, D. L. (2020). Analysis of climate extremes indices over northeast Brazil from 1961 to 2014. *Weather and Climate Extremes*, *28*, 100254.
<https://doi.org/10.1016/j.wace.2020.100254>

da Silva Lima, L., Alvarenga, R. A. F., de Souza Amaral, T., de Tarso Gonçalves Nolli, P., & Dewulf, J. (2022). Life cycle assessment of ferroniobium and niobium oxides: Quantifying the reduction of environmental impacts as a result of production process improvements. *Journal of Cleaner Production*, 348, 131327. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131327>

DAVIS, M. E. (2015). *Mesoporous zeolites: preparation, characterization and applications*. John Wiley & Sons,.

de Oliveira Camargo, M., Castagnari Willimann Pimenta, J. L., de Oliveira Camargo, M., & Arroyo, P. A. (2020). Green diesel production by solvent-free deoxygenation of oleic acid over nickel phosphide bifunctional catalysts: Effect of the support. *Fuel*, 281, 118719. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118719>

Deepika, S., Pandurangan, A., & Tschentscher, R. (2023). Upgradation of Eugenol to ASTM D 1655 standard Bio-Jet(A) fuel range hydrocarbons via hydrodeoxygenation process over Ru-Ni supported KIT-6/HZSM-5. *Fuel*, 335, 127027. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127027>

Derouane, E. G., Determerie, S., Gabelica, Z., & Blom, N. (1981). Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites I. physico-chemical properties of precursors and intermediates. *Applied Catalysis*, 1(3–4), 201–224. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(81\)80007-3](https://doi.org/10.1016/0166-9834(81)80007-3)

Desmurs, L., Cammarano, C., Sachse, A., Gimello, O., Gaillard, T., Barberat, S., Blanquer, S., Hulea, V., & Galarneau, A. (2024). ZSM-5 monolithic microreactors with hierarchical porosity: Maximizing selective production of para-xylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 377, 113201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113201>

Database of Zeolite Structures. International Zeolite Association. Disponível em: www.iza-structure.org/databases/. Acesso em :18/02/2025 às 16:40.

- Ding, Y.-L., Wang, H.-Q., Xiang, M., Yu, P., Li, R.-Q., & Ke, Q.-P. (2020). The Effect of Ni-ZSM-5 Catalysts on Catalytic Pyrolysis and Hydro-Pyrolysis of Biomass. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00790>
- El Bojaddayni, I., Emin Küçük, M., El Ouardi, Y., Jilal, I., El Barkany, S., Moradi, K., Repo, E., Laatikainen, K., & Ouammou, A. (2023). A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress. *Minerals Engineering*, 198, 108086. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108086>
- Fan, Y., Han, Y., Zhu, J., Chen, Y., Cai, Y., & Zhao, W. (2023). Production optimization of refined bio-oil through plasma coupling catalysis and composite zeolite effect of Al-SBA-15/HZSM-5. *Fuel*, 347, 128494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128494>
- Feliczak-Guzik, A. (2018). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030>
- Feng, Z., Liu, X., Wang, Y., & Meng, C. (2021). Recent Advances on Gallium-Modified ZSM-5 for Conversion of Light Hydrocarbons. *Molecules*, 26(8), 2234. <https://doi.org/10.3390/molecules26082234>
- Fu, X., Su, J., Hou, L., Zhu, P., Hou, Y., Zhang, K., Li, H., Liu, X., Jia, C., & Xu, J. (2021). Physicochemical and thermal characteristics of Moringa oleifera seed oil. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4(3), 685–695. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00302-4>
- Galogahi, F. M., Zhu, Y., An, H., & Nguyen, N.-T. (2020). Core-shell microparticles: Generation approaches and applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(4), 417–435. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.09.001>
- Gómez, M., Li, J., & Zeng, X. (2024). Niobium: The unseen element - A comprehensive examination of its evolution, global dynamics, and outlook. *Resources, Conservation and Recycling*, 209, 107744. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107744>

GORZA, GIACOMO. (2023). *Study on tri-component Ru/NbOPO₄/TiO₂ catalyst for the hydrodeoxygenation of depolymerized lignin products into valuable products.*

Grecco, S. de T. F., Rangel, M. do C., & Urquieta-González, E. A. (2013). Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*, 36(1), 131–142.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100023>

Gunalan, S., Thangaiyah, A., Rathnasamy, V. K., Janaki, J. G., Thiyagarajan, A., Kuppusamy, S., & Arunachalam, L. (2023). Microwave-assisted extraction of biomolecules from moringa (*Moringa oleifera* Lam.) leaves var. PKM 1: A optimization study by response surface methodology (RSM). *Kuwait Journal of Science*, 50(3), 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.kjs.2023.01.001>

Han, C., Yang, J., Dong, S., Ma, L., Dai, Q., & Guo, J. (2025). Zeolite preparation from industrial solid waste: Current status, applications, and prospects. *Separation and Purification Technology*, 354, 128957.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128957>

Hasan, M., Abedin, M. Z., Amin, M. Bin, Nekomahmud, Md., & Oláh, J. (2023). Sustainable biofuel economy: A mapping through bibliometric research. *Journal of Environmental Management*, 336, 117644.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117644>

Hasan, Z., Jun, J. W., Kim, C.-U., Jeong, K.-E., Jeong, S.-Y., & Jhung, S. H. (2015). Desilication of ZSM-5 zeolites for mesoporosity development using microwave irradiation. *Materials Research Bulletin*, 61, 469–474.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.058>

Imran, A., Bramer, E., Seshan, K., & Brem, G. (2016). Catalytic Flash Pyrolysis of Biomass Using Different Types of Zeolite and Online Vapor Fractionation. *Energies*, 9(3), 187. <https://doi.org/10.3390/en9030187>

Indira, V., & Abhitha, K. (2023). Mesopore-free synthesis of hierarchical zeolite A for CO₂ capture: Effect of freeze drying on surface structure, porosity and particle size. *Results in Engineering*, 17, 100886.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100886>

- Javaid, A., Munir, N., Abideen, Z., Siddiqui, Z. S., & Yong, J. W. H. (2024). The role of natural and synthetic zeolites as soil amendments for mitigating the negative impacts of abiotic stresses to improve agricultural resilience. *Plant Stress*, *14*, 100627. <https://doi.org/10.1016/j.stress.2024.100627>
- Jayakumar, M., Bizuneh Gebeyehu, K., Deso Abo, L., Wondimu Tadesse, A., Vivekanandan, B., Prabhu Sundramurthy, V., Bacha, W., Ashokkumar, V., & Baskar, G. (2023). A comprehensive outlook on topical processing methods for biofuel production and its thermal applications: Current advances, sustainability and challenges. *Fuel*, *349*, 128690. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128690>
- Jeon, P. R., Moon, J.-H., Ogunsola, N. O., Lee, S. H., Ling, J. L. J., You, S., & Park, Y.-K. (2023). Recent advances and future prospects of thermochemical biofuel conversion processes with machine learning. *Chemical Engineering Journal*, *471*, 144503. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144503>
- Jia, X., Khan, W., Wu, Z., Choi, J., & Yip, A. C. K. (2019). Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. *Advanced Powder Technology*, *30*(3), 467–484. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.12.014>
- Jin, W., Ma, J., Ma, H., Li, X., & Wang, Y. (2018). Hydrothermal synthesis of core-shell ZSM-5/SAPO-34 composite zeolites and catalytic performance in methanol-to-aromatics reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, *267*, 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.004>
- Kadja, G. T. M., Azhari, N. J., Apriadi, F., Novita, T. H., Safira, I. R., & Rasrendra, C. B. (2023). Low-temperature synthesis of three-pore system hierarchical ZSM-5 zeolite for converting palm oil to high octane green gasoline. *Microporous and Mesoporous Materials*, *360*, 112731. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112731>
- Karakilic, P. (2019). *From Amorphous Silica Membranes to Crystalline High-Silica Zeolite Membranes: New Avenues for the Fabrication of Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation Applications* [University of Twente]. <https://doi.org/10.3990/1.9789036549158>

Kashyap, P., Kumar, S., Riar, C. S., Jindal, N., Baniwal, P., Guiné, R. P. F., Correia, P. M. R., Mehra, R., & Kumar, H. (2022). Recent Advances in Drumstick (*Moringa oleifera*) Leaves Bioactive Compounds: Composition, Health Benefits, Bioaccessibility, and Dietary Applications. *Antioxidants*, *11*(2), 402.

<https://doi.org/10.3390/antiox11020402>

Khoo, K. S., Ahmad, I., Chew, K. W., Iwamoto, K., Bhatnagar, A., & Show, P. L. (2023). Enhanced microalgal lipid production for biofuel using different strategies including genetic modification of microalgae: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, *96*, 101071. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101071>

Koohsaryan, E., & Anbia, M. (2016). Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. *Chinese Journal of Catalysis*, *37*(4), 447–467.

[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61038-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61038-5)

Król, M. (2020). Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals*, *10*(7), 622.

<https://doi.org/10.3390/cryst10070622>

KULPRATHIPANJA, S. (2010). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. John Wiley & Sons.

Kumar, M., Selvasekaran, P., Kapoor, S., Barbhai, M. D., Lorenzo, J. M., Saurabh, V., Potkule, J., Changan, S., ElKelish, A., Selim, S., Sayed, A. A. S., Radha, Singh, S., Senapathy, M., Pandiselvam, R., Dey, A., Dhumal, S., Natta, S., Amarowicz, R., & Kennedy, J. F. (2022). *Moringa oleifera* Lam. seed proteins: Extraction, preparation of protein hydrolysates, bioactivities, functional food properties, and industrial application. *Food Hydrocolloids*, *131*, 107791.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107791>

Lee, S., Park, Y., & Choi, M. (2024). Cooperative Interplay of Micropores/Mesopores of Hierarchical Zeolite in Chemical Production. *ACS Catalysis*, *14*(3), 2031–2048. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05170>

Li, M., Hu, Y., Fang, Y., & Tan, T. (2020). Coating mesoporous ZSM-5 by thin microporous Silicalite-1 shell: Formation of core/shell structure, improved hydrothermal stability and outstanding catalytic performance. *Catalysis Today*, *339*, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.041>

- Liang, J., Shan, G., & Sun, Y. (2021). Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110707. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110707>
- Lima, R. B., Neto, M. M. S., Oliveira, D. S., Santos, A. G. D., Souza, L. D., & Caldeira, V. P. S. (2021). Obtainment of hierarchical ZSM-5 zeolites by alkaline treatment for the polyethylene catalytic cracking. *Advanced Powder Technology*, 32(2), 515–523. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.12.030>
- Liu, X., Chen, Z., Lu, S., Xu, B., Cheng, D., Wei, W., Shen, Y., & Ni, B.-J. (2023). Heterogeneous photocatalytic conversion of biomass to biofuels: A review. *Chemical Engineering Journal*, 476, 146794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146794>
- Lopes, O. F., Mendonça, V. R. de, Silva, F. B. F., Paris, E. C., & Ribeiro, C. (2014). NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb₂O₅ AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. *Química Nova*. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>
- Mani, M., Mariyaselvakumar, M., Samikannu, A., Panda, A. B., Konwar, L. J., & Mikkola, J.-P. (2022). Continuous hydrocyclization of aqueous levulinic acid to γ -valerolactone over bi-functional Ru/NbOPO₄/SBA-15 catalyst under mild conditions. *Applied Catalysis A: General*, 643, 118744. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118744>
- Manuel Rêgo Silva, J., Mabel de Moraes Araújo, A., Paulo da Costa Evangelista, J., Ribeiro da Silva, D., Duarte Gondim, A., & Souza de Araujo, A. (2023a). Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters in catalytic pyrolysis process of sunflower oil using Al-MCM-41 and zeolite H-ZSM-5. *Fuel*, 333, 126225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126225>
- Mardiana, S., Azhari, N. J., Ilmi, T., & Kadja, G. T. M. (2022). Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review. *Fuel*, 309, 122119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122119>
- Meng, Q., Duan, A., Xu, C., Zhao, Z., Li, J., Wang, B., Liu, C., Hu, D., Li, H., & Li, Y. (2018). Synthesis of novel hierarchically porous NiMo/ZSM-5-KIT-5 catalysts

and their superior performance in hydrodenitrogenation of quinoline. *Catalysis Science & Technology*, 8(19), 5062–5072. <https://doi.org/10.1039/C8CY01060A>

Moliner, M., Martínez, C., & Corma, A. (2014). Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chemistry of Materials*, 26(1), 246–258. <https://doi.org/10.1021/cm4015095>

Moreira, J. D. B. D., Souza, P. H. C. De, Silva, I. C. D. S., Araújo, R. C. S., Corgozinho, C. N. C., & Rezende, D. B. de. (2022). Uso de compostos de nióbio como catalisadores na produção de biocombustíveis: uma revisão. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 8(1). <https://doi.org/10.18540/jcecvl8iss1pp13417-01-30e>

Moreno, E. L., & Rajagopal, K. (2009). Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, 32(2), 538–542. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>

Mumtaz, F., Irfan, M. F., & Usman, M. R. (2021). Synthesis methods and recent advances in hierarchical zeolites: a brief review. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(9), 2215–2229. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02183-2>

Nagamatsu, S. T., Coutouné, N., José, J., Fiamenghi, M. B., Pereira, G. A. G., Oliveira, J. V. de C., & Carazzolle, M. F. (2021). Ethanol production process driving changes on industrial strains. *FEMS Yeast Research*, 21(1). <https://doi.org/10.1093/femsyr/foaa071>

Naji, S. Z., Tye, C. T., & Abd, A. A. (2021). State of the art of vegetable oil transformation into biofuels using catalytic cracking technology: Recent trends and future perspectives. *Process Biochemistry*, 109, 148–168. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.06.020>

Naqvi, S. R., Khoja, A. H., Ali, I., Naqvi, M., Noor, T., Ahmad, A., Luque, R., & Amin, N. A. S. (2023). Recent progress in catalytic deoxygenation of biomass pyrolysis oil using microporous zeolites for green fuels production. *Fuel*, 333, 126268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126268>

- Niu, Q., Du, X., Li, K., Lu, Q., Prins, W., & Ronsse, F. (2024). Effects of porosity and acidity on deoxygenation and denitrogenation in catalytic pyrolysis of protein-rich microalgae with metal-doped zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 183, 106780. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106780>
- Oliveira, D. S., Lima, R. B., Pergher, S. B. C., & Caldeira, V. P. S. (2023). Hierarchical Zeolite Synthesis by Alkaline Treatment: Advantages and Applications. *Catalysts*, 13(2), 316. <https://doi.org/10.3390/catal13020316>
- Oliveira, J. L. F., Batista, L. M. B., Albuquerque dos Santos, N., Araújo, A. M. M., Fernandes, V. J., Araujo, A. S., Alves, A. P. M., & Gondim, A. D. (2021). Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. *Renewable Energy*, 168, 1377–1387. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.098>
- Omonhinmin, C., Olomukoro, E., Ayoola, A., & Egwim, E. (2020). Utilization of *Moringa oleifera* oil for biodiesel production: A systematic review. *AIMS Energy*, 8(1), 102–121. <https://doi.org/10.3934/energy.2020.1.102>
- PACE, G. G., RENDÓN, A. M., & FUENTES, G. R. (2000). Zeolitas: características, propiedades y aplicación industriales. . *EDIT- Editora Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería*, 351.
- Rade, L. L., Lemos, C. O. T., Barrozo, M. A. de S., Ribas, R. M., Monteiro, R. de S., & Hori, C. E. (2019). Optimization of esterification reaction over niobium phosphate in a packed bed tubular reactor. *Renewable Energy*, 131, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.041>
- Rahimabady, Z., Bagheri – Mohagheghi, M. M., & Shirpay, A. (2022). SiO₂@NiO core/ shell nanoparticles as high-performance anode materials: Synthesis and characterizations of structural, optical and magnetic properties. *Surfaces and Interfaces*, 29, 101801. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101801>
- Rocha, J. D. G. da, Macuvele, D. L. P., Andrade, C. J. de, Riella, H. G., Padoin, N., & Soares, C. (2023). Advances and Environmental Aspects on the Synthesis of Hierarchical Zeolites Revisited: a state-of-the-art description. *Journal of*

Environmental Chemical Engineering, 11(2), 109397.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109397>

Rosa, E., Gonçalves, R., Domingues, M., Almeida, L., Silva, A., & Rocco, J. (2019). DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PERFLUOROPOLIÉTER (PFPE) EMPREGADO COMO LUBRIFICANTE SINTÉTICO. *Química Nova*.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170387>

Samikannu, A., Konwar, L. J., Rajendran, K., Lee, C. C., Shchukarev, A., Virtanen, P., & Mikkola, J.-P. (2020). Highly dispersed NbOPO₄/SBA-15 as a versatile acid catalyst upon production of renewable jet-fuel from bio-based furanics via hydroxyalkylation-alkylation (HAA) and hydrodeoxygenation (HDO) reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 272, 118987.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118987>

Saravanan, A., Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., Vickram, A. S., Karishma, S., Kamalesh, R., & Rangasamy, G. (2023). Techno-economic and environmental sustainability prospects on biochemical conversion of agricultural and algal biomass to biofuels. *Journal of Cleaner Production*, 414, 137749.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137749>

Serrano, D. P., Centi, G., Diddams, P. A., & Čejka, J. (2024). Outlooks for zeolite catalysts in a low-carbon scenario. *Catalysis Today*, 426, 114365.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114365>

Sharbini Kamaluddin, H., Gong, X., Ma, P., Narasimharao, K., Dutta Chowdhury, A., & Mokhtar, M. (2022). Influence of zeolite ZSM-5 synthesis protocols and physicochemical properties in the methanol-to-olefin process. *Materials Today Chemistry*, 26, 101061. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101061>

Shen, T., Zhang, F., Yang, S., Wang, Y., Liu, H., Wang, H., & Hu, J. (2023). Comprehensive study on the pyrolysis process of chestnut processing waste (chestnut shells): Kinetic triplet, thermodynamic, in-situ monitoring of evolved gasses and analysis biochar. *Fuel*, 331, 125944.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125944>

Shenavaei Zare, T., Khoshsima, A., & ZareNezhad, B. (2020). Production of New Surfactant-free Microemulsion Biofuels: Phase Behavior and Nanostructure Identification. *Energy & Fuels*, *34*(4), 4643–4659.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04430>

Souza, M. R. O., Silva, J. M. R., Araujo, M. D. S., Almeida, J. S., Fernandes, V. J., Coriolano, A. C. F., Delgado, R. C. O. B., & Araujo, A. S. (2022a). Kinetic study of distillation and cracking of heavy oil on bimodal meso–macroporous materials of silica and aluminosilicate by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *147*(5), 3647–3658. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10765-8>

Teles, C. A., de Souza, P. M., Rabelo-Neto, R. C., Griffin, M. B., Mukarakate, C., Orton, K. A., Resasco, D. E., & Noronha, F. B. (2018). Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors and model compounds using niobia supported Pd catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *238*, 38–50.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.073>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9–10), 1051–1069.

<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Trachta, M., Bulánek, R., Bludský, O., & Rubeš, M. (2022). Brønsted acidity in zeolites measured by deprotonation energy. *Scientific Reports*, *12*(1), 7301.

<https://doi.org/10.1038/s41598-022-11354-x>

Varma, A. K., Singh, S., Rathore, A. K., Thakur, L. S., Shankar, R., & Mondal, P. (2022). Investigation of kinetic and thermodynamic parameters for pyrolysis of peanut shell using thermogravimetric analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *12*(11), 4877–4888. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00972-y>

Vieira, J. L., Paul, G., Iga, G. D., Cabral, N. M., Bueno, J. M. C., Bisio, C., & Gallo, J. M. R. (2021). Niobium phosphates as bifunctional catalysts for the conversion of biomass-derived monosaccharides. *Applied Catalysis A: General*, *617*, 118099.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118099>

Vinícius Souza de Carvalho. (2017). *Estudoda cinética dapirólise dacana energiada espécie SaccharumrobustumLinnaeus mediante análise termogravimétricaCampinas2017*.

Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>

Wang, H., Liu, E., Zhao, R., Ji, A., Yao, X., Guan, J., & Wu, X. (2022). Kinetic and thermodynamic analysis of pyrolysis of oily cold rolling mill sludge of steel industry under non-isothermal conditions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44(4), 8777–8786. <https://doi.org/10.1080/15567036.2022.2125125>

Wang, Q., Wang, X., Dai, W., Zheng, J., Ma, X., Liu, Y., Zhang, L., Qin, B., Du, Y., Pan, M., Wang, Y., Li, W., Fan, B., Chen, S., & Li, R. (2023). Core-shell SAPO-34@ZSM-5 composite via in situ solid-solid transformation of pre-coating MCM-41 shell and its application in methanol-to-olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 353, 112498. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112498>

Wei, R., Yao, M., Wang, Z., Liu, H., Xia, R., Yang, L., Ma, G., Gao, L., Pan, X., & Xiao, G. (2025). Hydrodeoxygenation of oleic acid over NiCu bimetallic catalysts supported on Mo-modified niobium phosphate. *New Journal of Chemistry*, 49(12), 4849–4859. <https://doi.org/10.1039/D4NJ04885G>

Yang, L., Xing, S., Sun, H., Miao, C., Li, M., Lv, P., Wang, Z., & Yuan, Z. (2019). Citric-acid-induced mesoporous SAPO-11 loaded with highly dispersed nickel for enhanced hydroisomerization of oleic acid to iso-alkanes. *Fuel Processing Technology*, 187, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.01.008>

Yang, M., Tao, L., Kang, X.-R., Li, L.-F., Zhao, C.-C., Wang, Z.-L., Sheng, J., & Tian, Y. (2022). Recent developments in *Moringa oleifera* Lam. polysaccharides: A review of the relationship between extraction methods, structural characteristics and functional activities. *Food Chemistry: X*, 14, 100322. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100322>

Yani, F. T., Husin, H., Darmadi, Muhammad, S., Abnisa, F., Nurhazanah, Nasution, F., & Erdiwansyah. (2022). Palm oil hydrodeoxygenation into green diesel over NiO/NbOPO₄ catalyst: A novel approach of synthesizing NbOPO₄ from NbCl₅. *Journal of Cleaner Production*, 354, 131704.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131704>

Yilmaz, B., & Müller, U. (2009). Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. *Topics in Catalysis*, 52(6–7), 888–895. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9226-0>

Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q., & Walters, K. B. (2018). Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. *Catalysts*, 8(12), 659.

<https://doi.org/10.3390/catal8120659>

Zhang, X., Lei, H., Chen, S., & Wu, J. (2016). Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. *Green Chemistry*, 18(15), 4145–4169. <https://doi.org/10.1039/C6GC00911E>

Zhao, H., Hu, X., Hao, J., Li, N., Zhi, K., He, R., Wang, Y., Zhou, H., & Liu, Q. (2020). An efficient bifunctional Ru-NbOPO₄ catalyst for the hydrodeoxygenation of aromatic ethers, phenols and real bio-oil. *Applied Catalysis A: General*, 591, 117378. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117378>

Zhao, X., Wei, L., Cheng, S., & Julson, J. (2017). Review of Heterogeneous Catalysts for Catalytically Upgrading Vegetable Oils into Hydrocarbon Biofuels. *Catalysts*, 7(3), 83. <https://doi.org/10.3390/catal7030083>

Zheng, X., Zhong, Z., Zhang, B., Du, H., Wang, W., Li, Q., Yang, Y., Qi, R., & Li, Z. (2023). Catalytic pyrolysis of enzymatic hydrolysis lignin by transition-metal modified HZSM-5/MCM-41 core-shell catalyst for the enhancement of monocyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 105849. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105849>

Zouboulis, C. C., Hossini, A. M., Hou, X., Wang, C., Weylandt, K. H., & Pietzner, A. (2023). Effects of Moringa oleifera Seed Oil on Cultured Human Sebocytes In Vitro and Comparison with Other Oil Types. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(12), 10332. <https://doi.org/10.3390/ijms241210332>