

Catalisador Heterogêneo à Base de Biomassa de Carço de Azeitona para a Produção Sustentável de Solketal

Lucas da Silva Tavares*, Aline Catarina Martellet Trindade, Luis Henrique Hirt Tito, Guilherme Luiz Dotto, Nina Gonçalves Salau

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química, Avenida Roraima, 1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil. *e-mail: lucastavares1970@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores sólidos ácidos foram sintetizados a partir de biomassa residual de caroço de azeitona. Após moagem e peneiramento da biomassa ($D \leq 300 \mu\text{m}$), foi realizada a pirólise a 600°C , obtendo-se o biochar B1. Este foi sulfonado com H_2SO_4 concentrado por 4 horas nas temperaturas de 100°C e 200°C , originando os catalisadores B1_S100 e B1_S200. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, TGA/DTG, MEV/EDS e análise de densidade ácida. A reação de cetalização do glicerol com acetona foi realizada a 25°C , em batelada, utilizando etanol como cosolvente e catalisador na proporção de 1% em relação à massa de glicerol. A conversão e seletividade dos produtos foram avaliadas por cromatografia gasosa. O catalisador B1_S200 apresentou o melhor desempenho, com 55,0% de conversão e 86,28% de seletividade ao solketal. O aumento da temperatura de sulfonação resultou em maior densidade ácida, melhorando a eficiência catalítica. Os catalisadores também demonstraram boa estabilidade térmica, sendo promissores para aplicações sustentáveis.

Palavras-chave: Sulfonação, Pirólise, Catalisador heterogêneo, Solketal.

ABSTRACT - Solid acidic catalysts were synthesized from olive stones biomass waste. After grinding and sieving the biomass ($D \leq 300 \mu\text{m}$), pyrolysis was performed at 600°C , resulting in the biochar B1. This was sulfonated with concentrated H_2SO_4 for 4 hours at temperatures of 100°C and 200°C , producing the catalysts B1_S100 and B1_S200. The samples were characterized by XRD, FTIR, TGA/DTG, SEM/EDS, and acid density analysis. The glycerol-acetone ketalization reaction was carried out at 25°C , in batch, using ethanol as a cosolvent and 1% of catalyst by weight of glycerol. Conversion and selectivity of the products were evaluated by gas chromatography. The B1_S200 catalyst showed the best performance, with 55.0% conversion and 86.28% selectivity to solketal. The increase in sulfonation temperature resulted in higher acid density, improving catalytic efficiency. The catalysts also demonstrated good thermal stability, making them promising for sustainable applications.

Keywords: Sulfonation, Pyrolysis, Heterogeneous catalyst, Solketal

Introdução

O Rio Grande do Sul é o principal produtor de azeite do Brasil, respondendo por 70% da produção nacional. A extração do óleo gera grande volume de resíduos; o rendimento varia entre 12,3% e 22,4%, a depender da variedade (1). O caroço da azeitona, um desses resíduos, é uma biomassa lignocelulósica com alto teor de lignina (>26%) (2–4), o que dificulta sua conversão, apesar da presença significativa de celulose.

A pirólise surge como uma alternativa para valorizar esse material, gerando biochar, bio-óleo e gás de síntese com alto teor de H_2 (5), por meio do aquecimento da biomassa em atmosfera inerte (ex.: N_2). Podendo ser classificada pelo tipo (6), a pirólise rápida opera com aquecimento elevado ($\sim 600^\circ\text{C/s}$) e curto tempo de residência, favorecendo a produção de bio-óleo (7); já a pirólise lenta prioriza o biochar, com taxas de aquecimento $\sim 10^\circ\text{C/min}$ e maior tempo de residência (8). O biochar pode ser funcionalizado via sulfonação, processo simples e de baixo custo que incorpora grupos sulfônicos por meio do contato com H_2SO_4

concentrado, tornando-o um catalisador heterogêneo ácido (9).

No contexto de conversão catalítica, o glicerol — subproduto da produção de biodiesel — se destaca por seu potencial de substituir derivados do petróleo, por meio de seus produtos convertidos (10), sendo precursor de diversos produtos. As principais reações envolvendo glicerol incluem eterificação (11), esterificação (12) e cetalização (13). Esta última permite a síntese de solketal, via reação do glicerol com a acetona, resultando em um aditivo com propriedades antioxidantes, capaz de aumentar a octanagem e reduzir a formação de gomas, especialmente útil em gasolinas de menor qualidade como as obtidas pelo craqueamento catalítico (14). Em misturas com diesel e biodiesel, o solketal também contribui para a redução do consumo de combustíveis fósseis e emissões de gases nocivos (15). Segundo Royon, 2011 (16), a síntese de solketal sem catalisador requer condições severas ($T > 267^\circ\text{C}$) e ainda assim gera baixa conversão (<30%). Já catalisadores carbonáceos sulfonados, como os obtidos por

pirólise de pneus, apresentam alta conversão e seletividade para Solketal (17). Biomassas lignocelulósicas residuais também têm mostrado potencial; o biochar sulfonado de caroço de azeitona alcançou 74% de conversão na eterificação do glicerol com álcool tert-butilico (18), demonstrando sua viabilidade para outras reações envolvendo glicerol.

A sulfonação valoriza o biochar ao incorporar grupos funcionais que lhe conferem propriedades catalíticas. Este trabalho visa sintetizar um catalisador heterogêneo a partir do caroço de azeitona via pirólise e sulfonação, seguido de caracterização e avaliação catalítica na cetalização do glicerol.

Experimental

Materiais.

Os caroços de oliva foram fornecidos por uma indústria processadora de azeite do Rio Grande do Sul, Brasil. Glicerol (99,5%, Vetec, Brasil, CAS N° 56-81-5), ácido sulfúrico (98%, Dinâmica, Brasil, CAS N° 7664-93-9), acetona (99,5%, Dinâmica, Brasil, CAS N° 67-64-1), acetonitrila (99,99%, Supelco, EUA, CAS N° 75-05-8) e 1-butanol (ACS Científica, Brasil, CAS N° 71-36-3). Etanol (99,5%, Neon, Brasil, CAS N° 64-17-5).

Síntese dos Catalisadores

A biomassa proveniente dos caroços de azeitona apresentando tamanho de partícula de aproximadamente 3 mm foi submetida a um processo de moagem, seguido de peneiramento, visando à obtenção de uma fração com tamanho de partícula $D \leq 300 \mu\text{m}$, a qual foi designada como CAR_1. A biomassa, CAR_1 foi submetida ao processo de pirólise, resultando na formação do biochar designando como B1. As condições experimentais adotadas para a pirólise incluíram temperatura de 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de nitrogênio de 10 mL/min, durante 1 hora. O biochar obtido foi posteriormente sulfonado com ácido sulfúrico concentrado (98%), na proporção de 10:1 (mL/g). O processo de sulfonação foi conduzido por 4 horas, sendo avaliadas as temperaturas de 100 °C e 200 °C. Após o tratamento, os materiais foram lavados com água deionizada até que o pH do filtrado atingisse a neutralidade, e então foram secos em estufa a 100 °C por 24 horas. Os catalisadores resultantes foram nomeados de acordo com a temperatura de sulfonação: B1_S100, B1_S200. A letra “S” indica que o biochar foi sulfonado, enquanto que o número refere-se à temperatura utilizada no processo.

Caracterização dos materiais

Os difratogramas de pó por DRX foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) e fonte de energia de 30 kV e 10 mA. Os difratogramas foram obtidos em ângulos entre

5 e 80° com passo de 0,03° por 0,5 s. A análise por FTIR foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21, operando na faixa de 500 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} . A morfologia dos sólidos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – JSM-6360, Jeol, Estados Unidos), com aumento de até 2000×. A análise elementar de superfície foi realizada por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) (JSM-6360). A estabilidade térmica dos materiais foi feita por análise termogravimétrica (TGA/DTG) aquecendo o material da temperatura ambiente até 650 °C a uma taxa de 10 °C/min (TGA-Q500 V3.17 Build 265, Estados Unidos). A densidade de sítios ácidos foi determinada por titulação adaptado de (19). Para isso, 55 mg de cada amostra foi dispersa em 10 mL de solução de NaCl 2 M e submetida à agitação ultrassônica por 60 minutos à temperatura ambiente. A suspensão foi então filtrada e titulada com NaOH 0,01 M, utilizando fenolftaleína como indicador. A Equação 1 ilustra o cálculo utilizado para mensurar a densidade ácida.

$$A = \frac{M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{catalisador}}} \quad (1)$$

Onde A é a densidade ácida do catalisador ($\text{mmol H}^+/\text{g}_{\text{cat}}$); M_{NaOH} é a concentração molar da solução de NaOH (mmol/mL); V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto na titulação (mL) e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador (g).

Testes Catalíticos

As reações de cetalização do glicerol com acetona foram conduzidas em um sistema em batelada. O sistema consistia em um balão de fundo redondo de três bocas, com volume de 250 mL, imerso em um banho de glicerina, sob agitação magnética e com controle de temperatura. Um condensador foi acoplado ao sistema para evitar perdas de reagentes por evaporação. Com o objetivo de melhorar a miscibilidade entre o glicerol e a acetona, testou-se etanol como cossolvente (20). Nos experimentos, os reagentes e o solvente foram adicionados ao reator e aquecidos até a temperatura de reação. Após atingir a temperatura de 25 °C (temperatura reacional), o catalisador foi adicionado ao sistema, iniciando-se a reação. Durante o processo, amostras da mistura reacional foram coletadas a cada 10 minutos, durante um período total de 2 horas. As amostras foram imediatamente filtradas para separação do catalisador antes da análise. A reação de cetalização foi realizada na proporção molar de 3:1:1 (acetona: glicerol: etanol) e a reação é ilustrada figura 1. Ensaios catalíticos foram realizados com 1% de catalisador, em massa, com base na massa de glicerol.

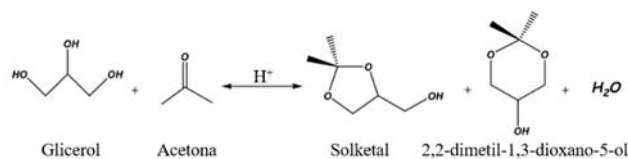


Figura 1. Esquema de reação para produção do solketal

Quantificação de Produtos Reacionais

Os produtos da reação foram quantificados utilizando um cromatógrafo gasoso GC-2010 Plus, equipado com um detector de ionização em chama (FID). Foi utilizada uma coluna RTX-WAX (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Para o método cromatográfico, a temperatura do injetor foi ajustada para 240 °C e a do detector FID para 250 °C. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste na coluna, com uma vazão de 1,47 mL·min⁻¹. Aplicou-se o método de injeção por divisão (split) com uma razão de divisão de 1:60. Aproximadamente 30 mg da amostra foram diluídos em 1000 μL de solvente (acetonitrila) e transferidos para um frasco, ao qual foram adicionados 200 μL de uma solução padrão de 1-butanol diluído em acetonitrila com concentração de 100000 mg·L⁻¹. DL-1,2-Isopropilidenoglicerol (97%, Sigma Aldrich) foi utilizado como padrão para o solketal. Para a programação de temperatura, a temperatura inicial do forno foi ajustada para 35 °C e mantida por 5 minutos. Em seguida, foi elevada até 240 °C a uma taxa de aquecimento de 15 °C·min⁻¹ e mantida por 5 minutos. Os produtos da reação foram quantificados de acordo com a Equação 2.

$$x_i = \frac{A_i \cdot m_{IS}}{A_{IS} \cdot m_{amostra}} \cdot \frac{1}{RFF_{i/IS}} \quad (2)$$

Na Equação 2, x_i representa a fração mássica (g/g_{amostra}), A_i corresponde à área do pico cromatográfico (u.A), m_{IS} é a massa do padrão interno (mg), A_{IS} representa a área do pico cromatográfico do padrão interno (u.A) e $m_{amostra}$ é a massa da amostra (mg). O termo $RFF_{i/IS}$ refere-se ao fator de resposta relativo do componente i , que, neste caso, corresponde ao Solketal e ao 2,2-dimetil-1,3-dioxano-5-ol.

A Equação 3 mostra a conversão do glicerol, onde n_G° é o número de mols de glicerol no tempo inicial, e n_G é o número de mols de glicerol no tempo final.

$$X_G(\%) = \frac{n_G^\circ - n_G}{n_G^\circ} \cdot 100 \quad (3)$$

A seletividade é calculada de acordo com a Equação 4, onde n_{solk} representa o número de mols de solketal, e n_{DMDOH} é o número de mols de 2,2-dimetil-1,3-dioxano-5-ol.

$$S(\%) = \frac{n_i}{n_{solk} + n_{DMDOH}} \cdot 100 \quad (4)$$

Resultados e Discussão

Verificou-se na Figura 2 o comportamento de materiais carbonosos altamente desordenados, sugerindo que o processo de sulfonação não alterou a cristalinidade dos sólidos. Resultados semelhantes, foram encontrados por (18) que indexou os picos amplos como planos (002) e (100) do grafite para os biochar provenientes do caroço de azeitona que foram sulfonados a 100°C.

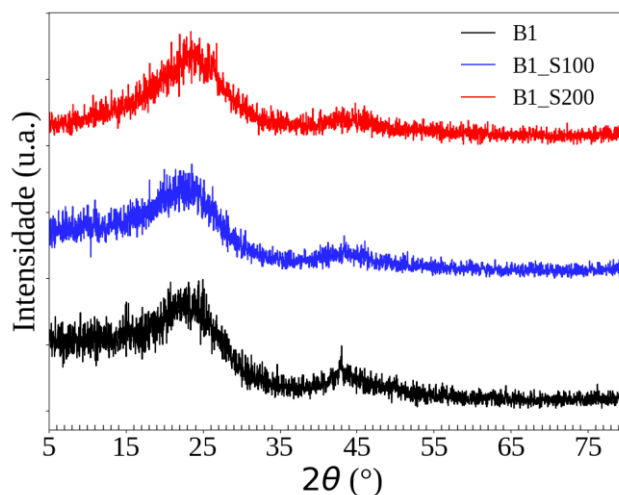


Figura 2. Análise de difração de raios X (DRX).

Análise de FTIR

O espectro de FTIR é apresentado na Figura 3, abrangendo o biochar obtido via pirólise, bem como os produtos dos processos de sulfonação conduzidos a 100 °C e 200 °C. As bandas observadas na região em torno de 3444 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de alongamento das ligações O–H, indicando a presença de grupos hidroxila na estrutura do material (21). As bandas localizadas em 2919 cm⁻¹ e 2856 cm⁻¹ são características dos modos de alongamento do grupo CH₂ (22). A banda centrada em 1571 cm⁻¹ está relacionada às vibrações de alongamento das ligações C=C no anel aromático (23). Observa-se um aumento em sua intensidade na amostra B1 após o processo de sulfonação, sugerindo possíveis alterações na estrutura aromática do biochar promovidas pelo tratamento a 100 °C e 200 °C. As bandas em 1165 cm⁻¹ e 1158 cm⁻¹ correspondem às vibrações de alongamento assimétricas e simétricas, respectivamente, do grupo funcional O=S=O (24,25), evidenciando a presença de grupos sulfônicos e confirmando a efetividade do processo de funcionalização por sulfonação. Na região em torno de 583 cm⁻¹, observa-se uma banda atribuída à deformação da ligação S–O (26), com

sua intensidade sendo mais pronunciada na amostra sulfonada a 200 °C, reforçando a eficiência da incorporação de grupos sulfônicos sob essa condição térmica. A amostra B1_S100 também apresenta esse pico, embora com menor intensidade, sugerindo que a sulfonação a 100 °C foi menos intensa.

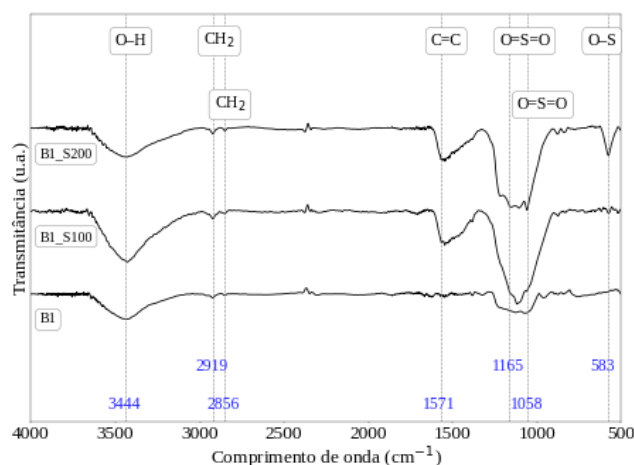


Figura 3. Espectro de infravermelho (FTIR) do biochar e catalisadores

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 apresenta as imagens de MEV para o biochar e catalisadores nas ampliações de 500× (Figuras A-C) e 2000× (Figuras D-F). As imagens apresentadas sugerem poucas mudanças na morfologia quando comparados B1 e B1_S100, entretanto, para o B1_S200 (Figuras 4C e 4F) nota-se pequenas mudanças estruturais ocasionados pelo ácido sulfúrico, um agente oxidante e corrosivo (9). Além disso, observa-se também ausência de formas geométricas ou padrões definidos, tipicamente de materiais amorfos como foi observado também no DRX (Figura 2).

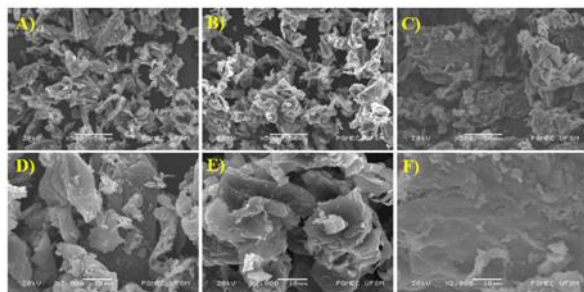


Figura 4. Imagens de MEV dos catalisadores B1, B1_S100 e B1_S200 em diferentes ampliações: (A) B1 (500×); (B) B1_S100 (500×); (C) B1_S200 (2000×); (D) B1 (2000×); (E) B1_S100 (2000×); (F) B1_S200 (2000×).

Análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

Na Figura 5 são apresentadas as análises de EDS dos catalisadores e dos biochar. Observa-se nas Figuras 5A-C que o carbono é o elemento majoritário em todas as amostras. Nota-se um aumento no teor de oxigênio após o processo de sulfonação (Figuras 5B e 5C), o que pode indicar a formação de grupos oxigenados, uma vez que o ácido sulfúrico concentrado utilizado é um agente oxidante poderoso (9). Além disso, o percentual de enxofre aumentou após a sulfonação, sugerindo a incorporação bem-sucedida de grupos sulfônicos nas estruturas carbonizadas. Observa-se ainda que, com o aumento da temperatura de sulfonação (Figura 5C, amostra B1_S200), houve uma diminuição quando comparada com a sulfonação a 100°C (Figura 5B) entretanto, esta acompanhada de um alto desvio padrão o que pode indicar heterogeneidade na funcionalização. Além disso, a presença de pontos vermelhos na imagem sugere regiões onde o material apresentou comportamento refratário ao processo de sulfonação, ou seja, resistiu à modificação química promovida pelo ácido.

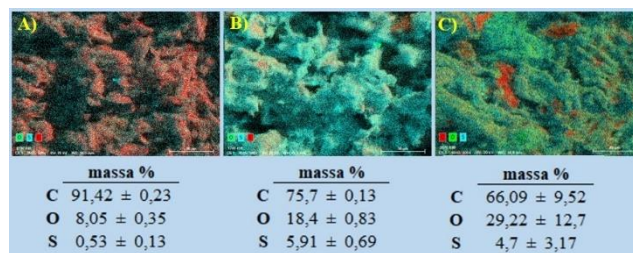


Figura 5. Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) dos catalisadores: (A) B1; (B) B1_S100; (C) B1_S200

Análise TGA/DTG

As curvas das análises termogravimétricas apresentadas na Figura 6 indicam o comportamento térmico dos catalisadores em função da temperatura. Na amostra B1 (Figura 6A), o primeiro evento de perda mássica foi de 3,3%, enquanto nos catalisadores B1_S100 e B1_S200 as perdas foram de 7,7% e 6,03%, respectivamente (Figuras 6B-C). Essa primeira etapa de perda mássica, observada na faixa de 25 °C a aproximadamente 105 °C, corresponde à liberação de água adsorvida (27). Nas amostras sulfonadas, B1_S100 e B1_S200, observa-se um segundo evento térmico, com perdas mássicas de 5,49% e 14%, respectivamente (Figuras 6B-C), com pico térmico a 247 °C para B1_S100 (Figura 6B) e a 272 °C para B1_S200 (Figura 6c). Essa etapa, que ocorre entre 200 °C e 300 °C, está associada à decomposição dos grupos sulfônicos (28). A maior perda mássica da amostra sulfonada a 200 °C sugere uma maior quantidade de grupos sulfônicos em comparação àquela sulfonada a 100 °C. Com base na faixa de temperatura analisada, conclui-se que os catalisadores são termicamente estáveis a temperaturas menores que 200°C.

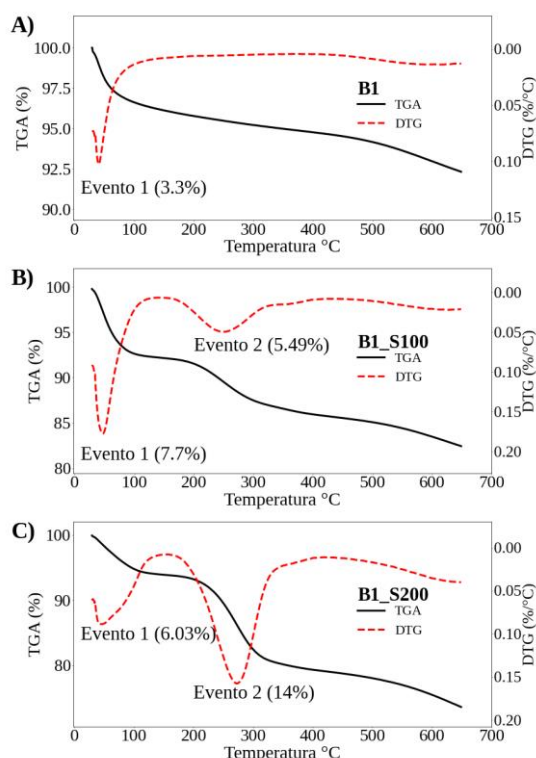


Figura 6. Análises de TGA e DTG dos catalisadores: (A) B1; (B) B1_S100; (C) B1_S200.

Densidade Ácida

Para fins comparativos, a densidade ácida encontrada para o catalisador a 100°C é próximo a encontrada por (29) que avaliou condições similares de sulfonação para o biochar de caroço de azeitona. A densidade ácida dos catalisadores aumentou com a elevação da temperatura de sulfonação, conforme também reportado por (30). Especificamente, as densidades ácidas de B1_S100 e B1_S200 foram de 0,09 e 0,48 mmol H⁺ g⁻¹, respectivamente. Além disso, a maior perda de massa atribuída a grupos sulfônicos, observada na Figura 6C, está intimamente relacionada ao valor de densidade ácida obtido para o catalisador B1_S200.

Testes Catalíticos

Os resultados das reações de cetalização do glicerol estão apresentados na Tabela 1, enquanto o perfil cinético é mostrado na Figura 7. Após duas horas de reação, não foi observada conversão de glicerol com o biochar B1. Para os catalisadores B1_S100 e B1_S200, as conversões obtidas foram de 25,96% e 55,03%, respectivamente, com seletividades para o solketal de 78,85% e 86,28%.

Tabela 1: Conversão e seletividade da reação.

Catalisador	A (mmol H ⁺ /g _{cat})	X _G (%)	S (%)
B1	0,01	0	-
B1_S100	0,09	25,96	78,85
B1_S200	0,48	55,03	86,28
Biochar sulfonado*	0,12	NA	NA

* dado obtido por (29); NA (não avaliado)

A Figura 7 mostrou que o catalisador mais ácido (B1_S200) em 10 minutos conseguiu atingir conversões maiores que o catalisador B1_S100 em duas horas. Dessa forma, um catalisador mais eficiente e promissor é sintetizado na temperatura de 200°C. O aumento na densidade ácida com a temperatura refletiu diretamente em maiores conversões e seletividades. O catalisador mais ácido também foi identificado pelas análises de TGA/DTG com a perda de grupos sulfônicos proporcional a temperatura de sulfonação. Além disso, os resultados de EDS mostraram uma adição de S e de O na superfície do biochar. Tal efeito sugere que os grupos sulfônicos foram aderidos na superfície, o que é comprovado quando se compara o resultado do biochar (B1) na Tabela 1, em que a reação não ocorre, enquanto que nos catalisadores B1_S100 e B1_S200 sim. Os resultados de FTIR também corroboraram para o resultado reacional, visto que indicaram a presença dos grupos sulfônicos após o processo de sulfonação e para a temperatura de 200 °C (Figura 3) os picos ficaram mais nítidos em relação à sulfonação em 100°C.

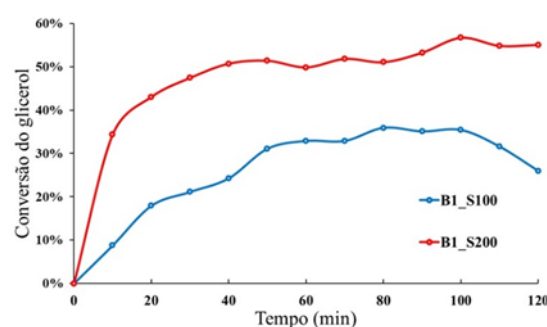


Figura 7. Conversão do glicerol (25 °C, 1% catalisador; 3:1:1 acetona: glicerol: etanol).

Conclusões

Catalisadores heterogêneos foram sintetizados a partir de biomassa residual e devidamente caracterizados por meio das técnicas de DRX, FTIR, TGA/DTG, MEV/EDS e densidade ácida por titulação ácido-base. Essas análises permitiram correlacionar a eficiência do processo de sulfonação com o desempenho catalítico observado nas

reações de cetalização. Dentre os catalisadores testados, o B1_S200 destacou-se, apresentando os melhores resultados de conversão (55,03%) e seletividade (86,28%). Constatou-se que o aumento da temperatura de sulfonação influenciou positivamente a densidade ácida e, consequentemente, a atividade catalítica, indicando que temperaturas mais elevadas favorecem a incorporação eficaz de grupos sulfônicos na matriz carbonosa do biochar, resultando em sítios ativos mais estáveis e funcionais. A análise termogravimétrica demonstrou que os catalisadores sulfonados apresentam boa estabilidade térmica, o que reforça seu potencial de aplicação em condições reacionais típicas. Assim, a otimização da temperatura de sulfonação revela-se essencial para o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos mais eficientes e robustos. Adicionalmente, a eficiência do processo pode ser ainda mais aprimorada em termos de conversão e seletividade, mediante a otimização de variáveis operacionais, como a temperatura da reação e a dosagem do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Formação de Recursos Humanos em Processamento de Petróleo e Biocombustíveis ANP-PRH 52.1; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas. Os autores também agradecem ao Lab3D+ do Curso de Engenharia Mecânica da UFSM pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Referências

1. S. Gómez-González; J. Ruiz-Jiménez; M. D. Luque de Castro, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *88*, 1737–1745.
2. M. Matos; M. F. Barreiro; A. Gandini, *Ind. Crops Prod.* **2010**, *32*, 7–12.
3. C. Padilla-Rascón; F. Carvalheiro; L. C. Duarte; L. B. Roseiro; E. Ruiz; E. Castro, *Ind. Crops Prod.* **2022**, *187*, 115157.
4. A. Heredia-Moreno; R. Guillén-Bejarano; J. Fernández-Bolaños; M. Rivas-Moreno, *Biomass* **1987**, *14*, 143–148.
5. P. Bartocci; M. D'Amico; N. Moriconi; G. Bidini; F. Fantozzi, *Energy Procedia* **2015**, *82*, 374–380.
6. H. Tan; C. T. Lee; P. Y. Ong; K. Y. Wong; C. P. C. Bong; C. Li; et al., *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2021**, *1051*, 012075.
7. X. Miao; Q. Wu, *J. Biotechnol.* **2004**, *110*, 85–93.
8. D. Pandey; A. Daverey; K. Arunachalam, *J. Clean. Prod.* **2020**, *255*, 120267.
9. A. P. da L. Corrêa; P. M. M. da Silva; M. A. Gonçalves; R. R. C. Bastos; G. N. da Rocha Filho; L. R. V. da Conceição, *Arab J. Chem.* **2023**, *16*, 104964.
10. N. Rahmat; A. Z. Abdullah; A. R. Mohamed, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 987–1000.
11. J. F. Izquierdo; M. Montiel; I. Palés; P. R. Outón; M. Galán; L. Jutglar; et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 6717–6724.
12. S. Zhu; Y. Zhu; X. Gao; T. Mo; Y. Zhu; Y. Li, *Bioresour. Technol.* **2013**, *130*, 45–51.
13. I. Fatimah; I. Sahroni; G. Fadillah; M. M. Musawwa; T. M. I. Mahlia; O. Muraza, *Energies* **2019**, *12*, 2872.
14. C. J. A. Mota; C. X. A. da Silva; N. J. Rosenbach; J. Costa; F. da Silva, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2733–2736.
15. P. Sharma; M. P. Le; A. Chhillar; Z. Said; B. Deepanraj; D. N. Cao; et al., *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2022**, *52*, 102343.
16. D. Royon; S. Locatelli; E. E. Gonzo, *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *58*, 88–92.
17. J. Kowalska-Kuś; A. Malaika; A. Held; A. Jankowska; E. Janiszewska; M. Zieliński; et al., *Molecules* **2024**, *29*, 4102.
18. R. Estevez; L. Aguado-Deblas; V. Montes; A. Caballero; F. M. Bautista, *Mol. Catal.* **2020**, *488*, 110921.
19. S. Dechakhumwat; P. Hongmanorom; C. Thunyaratchatanon; S. M. Smith; S. Boonyuen; A. Luengnaruemitchai, *Renew. Energy* **2020**, *148*, 897–906.
20. M. N. Moreira; R. P. V. Faria; A. M. Ribeiro; A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17746–17759.
21. Z. He; Y. Jiang; Y. Li; J. Zhu; H. Zhou; W. Meng; et al., *Carbon* **2018**, *127*, 297–304.
22. C. Zhou; Y. Chen; X. Xing; L. Chen; C. Liu; L. Chao; et al., *Renew. Energy* **2024**, *225*, 120339.
23. J. Wang; B. Chen; B. Xing, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 3798–3808.
24. U. R. Thuppati; C. Choi; H. Machida; K. Norinaga, *Carbon Resour. Convers.* **2021**, *4*, 111–121.
25. R. Pravin; G. Baskar, *Bioresour. Technol.* **2024**, *395*, 130351.
26. G. M. Wu; S. J. Lin; C. C. Yang, *J. Membr. Sci.* **2006**, *284*, 120–127.
27. T. A. L. Silva; A. C. da Silva; D. Pasquini, *Catalysts* **2023**, *13*, 1372.
28. A. S. Yusuff; Y. Gu, *Arab J. Chem.* **2024**, *17*, 105892.
29. B. İnan; A. T. Koçer; D. B. Özçimen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2023**, *173*, 106095.
30. A. P. da Luz Corrêa; R. R. C. Bastos; G. N. da Rocha Filho; J. R. Zamian; L. R. V. da Conceição, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 20245–20256.