

Conversão catalítica por meio da pirólise do óleo de fritura utilizando catalisadores de gama alumina impregnados com níquel e cobalto

Gabriella Sousa de Melo Queiroz^{1*}, Maria Clara de Melo Rodrigues¹, Aruzza Mabel de Moraes Araújo¹, Elisama Vieira dos Santos², Amanda Duarte Gondim¹

*gabriella290593@hotmail.com. ¹Laboratório de Análises Ambientais Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078970, Natal RN. ²Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078970, Natal RN.

Resumo/Abstract

RESUMO - O óleo de fritura mostra-se uma matéria-prima promissora para a produção de combustíveis renováveis via pirólise catalítica. Realizar estudos cinéticos que permitam otimizar as variáveis do processo e selecionar os catalisadores mais adequados é fundamental. Neste trabalho, avaliou-se a viabilidade do uso do óleo de fritura na presença de catalisadores de gama-alumina impregnados com níquel e cobalto. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação por umidade incipiente e caracterizados por difração de raios-X (DRX) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os estudos térmico e cinético foram conduzidos por meio de Análise Termogravimétrica (TGA) em taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹, na faixa de temperatura de 30 a 600 °C e concentração de catalisador de 30% (m/m). Os resultados de DRX e ICP-OES confirmaram a preservação da estrutura cristalina da gama-alumina e a presença dos metais níquel e cobalto. O estudo cinético demonstrou atividade catalítica relevante, a energia de ativação foi reduzida de 189,3 kJ/mol para o óleo de fritura puro para 136,8 kJ/mol na presença do catalisador bimetálico CoNi/γ-Al₂O₃.

Palavras-chave: óleo de fritura, SAF, pirólise catalítica, gama alumina, estudo cinético.

ABSTRACT - The wasted frying oil is a promising raw material for the production of renewable fuels via catalytic pyrolysis. It is essential to perform kinetic studies to optimize the process variables and select the most suitable catalysts. In this work, the feasibility of using frying oil in the presence of nickel and cobalt impregnated gamma-alumina catalysts was evaluated. The catalysts were synthesized by the incipient moisture impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Thermal and kinetic studies were conducted by thermogravimetric analysis (TGA) at heating rates of 10, 20, 30 and 40 °C.min⁻¹, in the temperature range of 30 to 600 °C and catalyst concentration of 30% (w/w). The XRD and ICP-OES results confirmed the preservation of the gamma-alumina crystal structure and the presence of nickel and cobalt metals. The kinetic study demonstrated relevant catalytic activity, the activation energy was reduced from 189.3 kJ/mol for pure frying oil to 136.8 kJ/mol in the presence of the bimetallic catalyst CoNi/γ-Al₂O₃.

Keywords: Waste frying oil, SAF, catalytic pyrolysis, gamma alumina, kinetic studies.

Introdução

O setor de aviação é responsável por cerca de 2% de todas as emissões antrópicas mundiais de CO_2 (1). Nesse contexto, a transição dos combustíveis fósseis para combustíveis sustentáveis de aviação (SAF), é uma estratégia eficiente visando reduzir as emissões de CO_2 e outros Gases do Efeito Estufa (GEE) provenientes do setor de aviação (2, 3). Os combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) consistem em combustíveis produzidos a partir de biomassa que apresentam composição química e desempenho semelhantes aos combustíveis fósseis (2). Nessa conjuntura, uma matéria prima que se destaca visando a produção dos SAFs é o óleo de cozinha residual também chamado de óleo de fritura, pois trata-se de um bio-resíduo de baixo custo e fácil disponibilidade com grande potencial para o desenvolvimento de combustível de transporte melhorado para a indústria da aviação (4). Esse óleo de fritura deve ser convertido em combustíveis sustentáveis de aviação através de processos avançados possibilitando a formação de hidrocarbonetos totalmente compatíveis com os sistemas das aeronaves já existentes (5). Existem várias rotas para a produção dos SAFs, dentre elas o processo Fisher-Tropsch convencional (FT), querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch usando aromáticos (FT/A) e álcoois (TKA), hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), *alcohol to jet* (ATJ) e pirólise (6). Entre esses métodos de conversão, a pirólise se destaca como uma abordagem direta, porém eficaz, visando a produção de bio-óleo a partir de biomassa. Nesse processo, a biomassa é degradada termicamente em uma atmosfera inerte em altas temperaturas (normalmente entre 400 °C e 600 °C) (7). O produto da pirólise, bio-óleo, apresenta elevada acidez, viscosidade e corrosividade. Uma forma de otimizar esse processo é através do uso de catalisadores apropriados. Um catalisador que se destaca é a gama alumina em função do seu baixo custo e excelente estabilidade térmica e hidrotérmica (4). A incorporação de metais como níquel e cobalto nesses materiais possibilita elevar suas propriedades ácidas e aumentar a seletividade dos produtos. Antes de realizar o processo de pirólise, é essencial realizar um estudo cinético da matéria prima. Os resultados do estudo cinético auxiliam a ajustar as variáveis do processo e a selecionar catalisadores adequados (8). Diante dessa conjuntura, o presente trabalho visa avaliar a conversão termocatalítica do óleo de fritura na presença dos catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e do catalisador bimetálico $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ através de estudos térmico e cinético.

Experimental

Síntese e caracterização dos catalisadores

Os três catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados por impregnação incipiente usando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte. Sais de nitrato hexahidratado de Co [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e Ni [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] foram empregados como precursores de Co e Ni, respectivamente, e etanol como solvente. O processo consistiu em gotejar a solução alcóolica contendo o sal precursor sobre o suporte até que ele ficasse completamente umedecido. Esse processo foi realizado em uma chapa aquecedora a 80 °C para auxiliar na evaporação do etanol. A etapa seguinte consistiu na calcinação dos materiais a 550 °C por 6 horas na presença de ar. Os catalisadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Estudo Térmico e Cinético

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em 4 razões de aquecimento (10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹) na faixa de temperatura de 30 a 600 °C, atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 100 mL/min, massa de amostra de 10 mg e cadinho de alumina. A análise foi realizada em um equipamento DTG-60H da marca Shimadzu. Para os ensaios catalíticos foram utilizados 30% dos catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ em relação a massa de óleo (m/m). Com o objetivo de auxiliar na discussão dos resultados, a amostra de óleo de fritura, óleo de fritura com $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, óleo de fritura com $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e óleo de fritura com $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, foram codificadas como WFO, WFO + $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, WFO + $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e WFO + $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. A energia de ativação (E_a) foi então calculada empregando os dados obtidos por TGA nas quatro razões de aquecimento nos modelos de cinética livre Ozawa-Flynn-Wall (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

A Figura 1 a seguir traz o fluxograma representativo da etapa experimental.

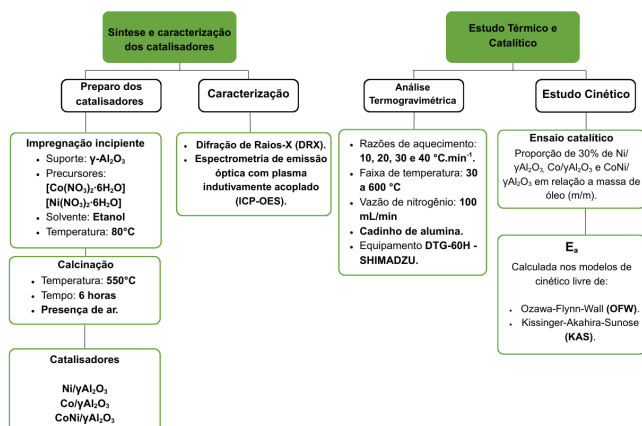


Figura 1. Fluxograma representativo da etapa experimental

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A Figura 2 traz o difratograma para as amostras γ - Al_2O_3 , $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ na faixa de 10 a 90°. Para a amostra de γ - Al_2O_3 é possível identificar os picos de difração em 2 θ iguais a 36°, 45° e 66° referentes aos planos cristalinos de (311), (400) e (440) característicos da estrutura da gama alumina (9). Desse modo, confirmou-se a formação do material de estrutura cúbica γ - Al_2O_3 (JCPDS nº 10-0425, 29-0063 e 29-1486). Para a amostra de $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, o difratograma exibiu os picos de difração em 2 θ iguais a 37°, 43°, 45°, 63° e 66° referentes aos planos cristalinos de (311), (200), (400), (220) e (440). A presença das reflexões em 2 θ iguais a 45° e 66° podem sugerir a formação do aluminato de níquel (NiAl_2O_4) segundo JCPDF nº 78-0552 (9, 10, 11). Para a amostra de $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, o difratograma exibiu os picos de difração em 2 θ iguais a 19°, 31°, 36°, 44°, 59° e 65° referentes aos planos cristalinos de (111), (220), (311), (400), (511) e (440). A presença dessas reflexões comprova a formação do espinélio cristalizado de Co_3O_4 com o grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (JCPDS nº 78-1970) (12, 13, 14). Para a amostra de $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, o gráfico exibe os picos de difração em 2 θ iguais a 19°, 31°, 36°, 44°, 59°, e 65°, referentes aos planos cristalinos de (111), (220), (311), (400), (511) e (440), comprovando a presença do Co_3O_4 . Os picos de difração correspondentes ao NiO e NiAl_2O_4 não foram visualizados em função, provavelmente, da formação da estrutura cristalina de NiCo_2O_4 (JCPDS nº 02-1074) (12, 15). A análise de DRX confirma a inserção dos metais e a manutenção da estrutura da gama alumina através das reflexões características da γ - Al_2O_3 e dos

óxidos metálicos de níquel e cobalto. Os resultados de ICP-OES para as amostras, corroboram com aqueles encontrados através do DRX e confirmam a presença dos metais níquel e cobalto na estrutura da gama alumina. Os teores de metais obtidos foram de 15, 20, e 5 de cobalto e 1,5% de níquel para as amostras de $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

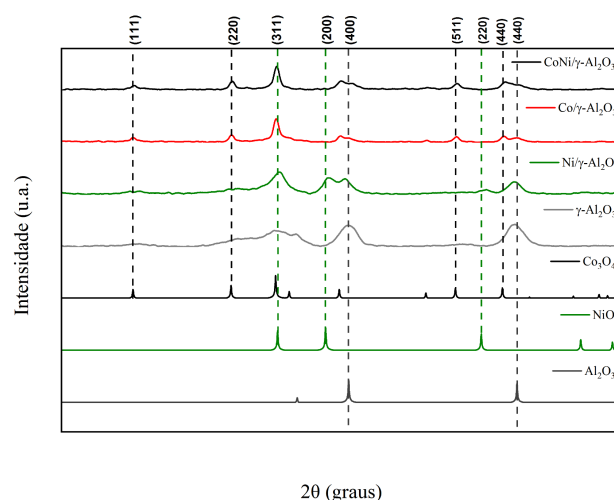


Figura 2. Difratograma na faixa de 10-90° das amostras γ - Al_2O_3 , $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoNi}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Estudo Térmico e Cinético

A Figura 3 traz o perfil de decomposição térmica do óleo de fritura e do óleo de fritura com os catalisadores nas quatro razões de aquecimento (10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹). O perfil de decomposição térmica para o óleo foi semelhante para as diferentes taxas de aquecimento. A principal perda de massa ocorreu na faixa de 350-500 °C e é referente a decomposição térmica/desvolatilização de triglicerídeos saturados e insaturados (16, 17). O óleo de fritura apresenta mais de 90% de decomposição até a temperatura de 500 °C, sugerindo que o óleo se decompõe e é convertido em compostos voláteis que então sofrem condensação e formam produtos líquidos que apresentam potencial para serem empregados como combustíveis renováveis (18). É possível observar que o aumento na taxa de aquecimento não modificou o padrão da curva de fissuração do óleo de fritura, no entanto, a decomposição foi deslocada para temperaturas mais elevadas, isso porque altas taxas de aquecimento resultam em uma transferência de calor ineficiente (19). A adição dos catalisadores alterou a faixa de temperatura de degradação para temperaturas mais baixas, sugerindo que os catalisadores foram efetivos na conversão do óleo de fritura. Entre os catalisadores, o

CoNi/ γ -Al₂O₃ foi o mais efetivo para conversão do óleo de fritura pois a presença do segundo metal auxilia na redução do ponto de condensação de substâncias voláteis (20, 21). A Tabela 1 traz as faixas de temperatura, perdas de massa e resíduos para a degradação térmica do óleo de fritura e do óleo de fritura com os catalisadores.

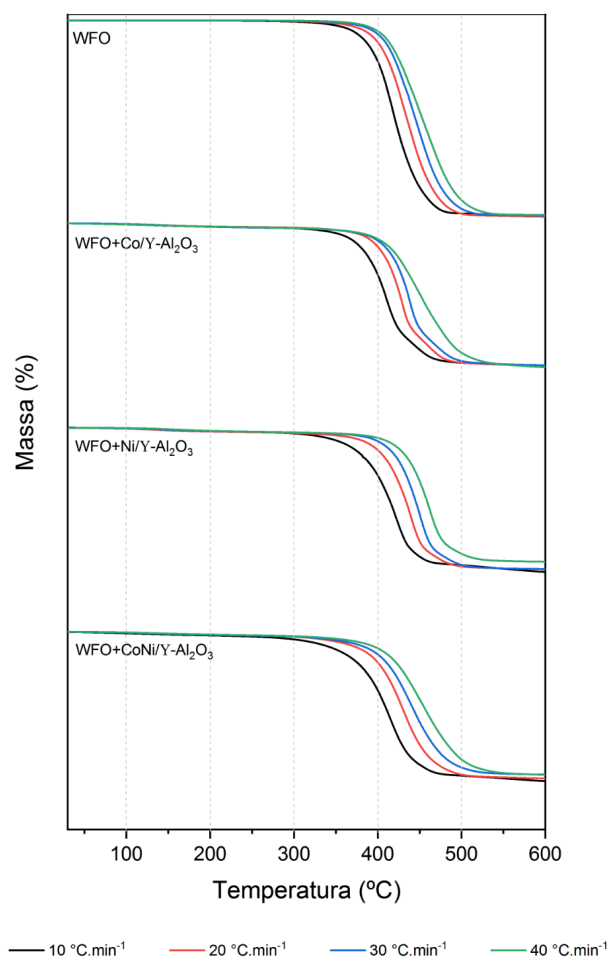


Figura 3. Curvas termogravimétricas nas razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹ para as amostras a) WFO; b) WFO + Co/ γ -Al₂O₃; (c) WFO + Ni/ γ -Al₂O₃; (d) WFO + CoNi/ γ -Al₂O₃, respectivamente

Tabela 1. Faixa de temperatura, perda de massa e resíduos obtidos pelas curvas termogravimétricas nas razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹ para as amostras a) WFO; b) WFO + Co/ γ -Al₂O₃; (c) WFO + Ni/ γ -Al₂O₃; (d) WFO + CoNi/ γ -Al₂O₃

Amostra	Taxa (°C.min ⁻¹)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
WFO	10	376-446	75,8	17,3
	20	392-465	78,2	14,1
	30	399-475	78,4	15,2
	40	405-485	76	16,9
WFO + Ni/ γ Al ₂ O ₃	10	366-433	48,5	42
	20	394-450	47,9	42,6
	30	410-460	48	42,7
	40	422-477	47,8	42,7
WFO + Co/ γ Al ₂ O ₃	10	385-449	49	35,7
	20	406-464	49,1	35,9
	30	415-474	49	35,8
	40	420-494	49,1	35,8
WFO + CoNi/ γ Al ₂ O ₃	10	362-444	50,3	34
	20	389-466	54,7	34,1
	30	401-486	54,2	33,8
	40	412-504	54	34,2

Os dados obtidos através da análise de TGA nas quatro taxas de aquecimento (10, 20, 30, 40 °C.min⁻¹) possibilitaram a realização do estudo cinético. Este, por sua vez, pode ser empregado para auxiliar na escolha do melhor projeto visando atingir as condições desejadas de craqueamento térmico do óleo de fritura (22). O estudo cinético pode ser realizado por métodos isoconversionais ou não isoconversionais. Os métodos isoconversionais

apresentam como vantagem a simplicidade e a possibilidade de serem utilizados em reações complexas nas quais a energia de ativação varia com a conversão (22). Neste trabalho, os modelos isoconversionais utilizados foram o Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (FWO). A Figura 4 traz os gráficos de energia de ativação (E_a) pelo grau de conversão para os modelos FWO e KAS.

Para todas as amostras com catalisador, houve uma redução no valor da energia de ativação (E_a), com destaque para a amostra contendo o catalisador bimetálico CoNi/ γ -Al₂O₃. Na taxa de conversão de 0,5, o valor da E_a calculada através do método KAS para o processo térmico foi de 189,3 kJ/mol, para a amostra com Co/ γ -Al₂O₃ foi de 145,8 kJ/mol, para a amostra com Ni/ γ -Al₂O₃ foi de 142,1 kJ/mol e para a amostra de CoNi/ γ -Al₂O₃ foi de 136,8 kJ/mol. Os resultados indicaram que a acidez dos catalisadores possibilitou a conversão das macromoléculas da biomassa para moléculas menores por meio de reações de desoxigenação e de craqueamento. Desse modo, impulsionando a liberação de substâncias voláteis (21). O menor valor de energia de ativação para a amostra com catalisador bimetálico CoNi/ γ -Al₂O₃ frente aos catalisadores monometálicos ocorre em função do efeito sinérgico dos metais de transição níquel e cobalto. A desativação dos catalisadores de maneira geral está associada à formação de coque (22). Conforme observado, à medida que a reação progride, a amostra de óleo de fritura com o catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ apresenta um aumento em seus valores de energia de ativação. Para a amostra com Co/ γ -Al₂O₃, esse aumento é observado a partir de 80% de conversão. Esse aumento na energia de ativação ocorre em função da deposição de coque nesses materiais monometálicos (23). Por outro lado, a sinergia entre os dois metais de transição níquel e cobalto resultam em uma maior dispersão de suas fases ativas, sítios mais ativos, maior reatividade e resistência a formação de coque, e portanto, maior resistência a desativação (24, 25). Como resultado desse efeito sinérgico entre os metais, a amostra de catalisador bimetálico apresenta menor energia de ativação frente as demais. Comparando os gráficos de E_a para os modelos FWO e KAS, é possível observar o mesmo perfil das curvas para os dois modelos com pequenas variações nos valores numéricos de energia de ativação. Estas variações ocorrem em função das aproximações utilizadas para solucionar a integral da temperatura dos modelos cinéticos (26). A Tabela 2 apresenta os valores de energia de ativação (E_a) para os métodos FWO e KAS em 50% de conversão para todas as amostras.

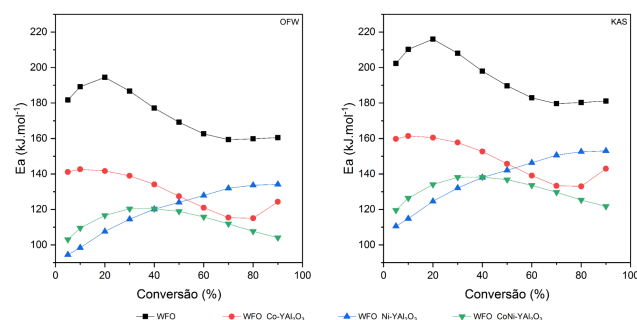


Figura 4. Gráficos comparativos entre as curvas de energia de ativação aparente para cada grau de conversão obtidas pelos métodos FWO e KAS para as amostras a) WFO; b) WFO + Co/ γ -Al₂O₃; c) WFO + Ni/ γ -Al₂O₃; d) WFO + CoNi/ γ -Al₂O₃

Tabela 2. Valores de energia de ativação para os métodos FWO e KAS em 50% de conversão para as amostras de a) WFO; b) WFO + Co/ γ -Al₂O₃; c) WFO + Ni/ γ -Al₂O₃; d) WFO + CoNi/ γ -Al₂O₃

Amostra	Ea FWO (KJ/mol)	Ea KAS (KJ/mol)
WFO	169,1	189,3
WFO + Co/ γ Al ₂ O ₃	127,4	145,8
WFO + Ni/ γ Al ₂ O ₃	123,9	142,1
WFO + CoNi/ γ Al ₂ O ₃	118,9	136,8

Conclusões

Ao final dos ensaios é possível concluir que o óleo de fritura e os catalisadores de gama alumina impregnados com níquel e cobalto apresentam potencial para serem empregados na produção de combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs). Os resultados encontrados para os catalisadores, através das análises de DRX e ICP-OES, comprovaram a manutenção da estrutura característica da gama alumina bem como a presença dos metais níquel e cobalto para as amostras impregnadas. Ademais, através do estudo térmico e cinético, comprovou-se a eficiência dos catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, Co/ γ -Al₂O₃ e CoNi/ γ -Al₂O₃ na conversão catalítica do óleo de fritura, tendo em vista que a energia de ativação foi reduzida de 189,3 kJ/mol para a amostra de óleo de fritura sem catalisador para 145,8 kJ/mol, 142,1 kJ/mol e 136,8 kJ/mol, para o óleo com Co/ γ -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e CoNi/ γ -Al₂O₃, respectivamente.

Agradecimentos

CNPq, Nupprar-Labprobio.

Referências

1. E. Buffon.; N. R Stradiotto, *Sensors And Actuators B: Chemical*. **2019**, 287, 371-379.
2. M. A. Ershov; V. D. Savelenko; N. O. Burov; U. A. Makhova.; D. Y. Mukhina; D. R. Aleksanyan.; V. M. Kapustin.; M. M. Lobashova; A. V. Sereda; T. M. Abdellatief, *Energy*. **2023**, 280, 128156.
3. C. M. Primo; E. Buffon.; N. R Stradiotto, *Fuel*. **2021**, 302, 121180.
4. V. Verma; A. Mishra; M. Anand; S. A. Farooqui; A. K. Sinha, *Fuel*, **2023**, 333, 126348.
5. D. Chiaramonti; M. Prussi; BUFFI, M.; D. Tacconi *Applied Energy*, **2014**, 136, 767-774.
6. M. F. Falone; BUFFON, E.; N. R. Stradiotto, *Journal Of Solid State Electrochemistry*, **2020**, 24, 8, 1743-1750.
7. T. Nandakumar; U. Dwivedi; P. M. Ramar; K. K. Pant; S. Kumar, *Biomass Conversion And Biorefinery*, **2025**.
8. R. K. Mishra; B. Gariya; P. Savvasere; D. Dhir; P. Kumar; K. Mohanty, *Acs Omega*. **2024**, 9, 25779-25792.
9. R. F. El-Baki; A. Q. Abdullah; A. Hakamy; A. M. Abd-Elnaiem, *Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials*. **2023**, 33, 3760-3778.
10. G. V. Oliveira; V. Macedo; E. A. Urquieta-González; Z. M. Magriotis; C. A. Pereira, *Catalysis Today*. **2024**, 114991.
11. A. Liu; S. Praserthdam; S. Phatanasri, *Catalysis Today*. **2020**, 358, 37-44.
12. J. Sun; H. Wang; Y. Li; M. Zhao, *Journal of Porous Materials*. **2021**, 28, 1-6.
13. A. S. Al-Fatesh; R. Chava; G. Almutairi; A. H. Fakeeha; A. A. Ibrahim; A. I. Alromach; A. E. Abasaed; J. K. Abu-Dahrieh, *Molecular Catalysis*. **2023**, 549, 113528.
14. M. Kondeboina.; S. S. Enumula.; K. S. Reddy; P. Challa.; S. R. R. Kamaraju, *Fuel*. **2021**, 285, 119094.
15. S. Gupta; S. Tiwari; V. K. Arghode.; G. Deo, *Energy & Fuels*. **2024**, 38, 11022-11036.
16. J. A. Melo; M. S. Sá; A. Moral; F. Bimbela; L. M. Gandía; A. Wisniewski, *Nanomaterials*. **2021**, 11, 1659.
17. P. Sharma; M. Usman; E. Salama; M. Redina; N. Thakur; X. Li, *Waste Management*. **2021**, 136, 219-229.
18. W. A. Mahari; S. H. Kee; S. Y. Foong; T. S. Amelia; K. M. Bhubalan; Y. Man; C. H. Yang, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*. **2022**, 153, 111790.
19. R. R. Subagyo; W. Masdalifa; S. Aminah; R. A. Nugroho; M. Mollah; V. L. Allo; R. Gunawan, *Acs Omega*. **2021**, 6, 32032-32042.
20. T. K. Dada; M. A. Islam; A. X. Duan, *Journal Of The Energy Institute*, **2022**, 104, 89-97.
21. Y. Zheng; J. Wang; D. Li; C. Liu; Y. Lu; X. Lin; Z. Zheng, *International Journal Of Hydrogen Energy*. **2021**, 46, 27922-27940.
22. Q. Guo; X. He; J. Geng; J. Pan; Y. Xue; N. Xu; B. Chi; J. Pu. T *Chemical Engineering Journal*. **2024**, 494, 153248-153258.
23. J. S. Bitters; T. He; E. Nestler; S. D. Senanayake; J. G. Chen.; C. Zhang, *Journal Of Energy Chemistry*. **2022**, 68, 124-142.
24. Y. Tian; X. Ma; X. Chen; C. Zhang, *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*. **2022**, 164, 105539-105548.
25. N. A. K. Aramoun; J. Zeaiter; W. Kwapinski; J. J. Leahy.; M. N. Ahmad, *Fuel*. **2021**, 300, 120950-120961.
26. B. Jitumoni; S. A. Dixit; P. R. Pradeep; K. Ravindra; S. K. Das.; J. Christopher; M. Sau; G. S. Kapur; S. S. Ramakumar, *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, **2023**, 148, 3439-3456.