

VALORIZAÇÃO DA CASCA DO ABACAXI VIA PIRÓLISE CATALÍTICA SOBRE A ZEÓLITA MCM-22

Mateus da S. Carvalho^{1,2}, Francieli M. Mayer³, Ana Carla S. Boeira³, Dirléia dos Santos Lima⁴, Anderson J. Schwanke³, Fabrício Faixa⁵, Cesário F. das Virgens⁶, Maria do Carmo Rangel^{2,3*}

¹Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais, 45700, Itapetinga-BA.

²Universidade Federal da Bahia, Programa de pós-graduação em Engenharia Química, CEP 40210-630, Salvador-BA.

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química Inorgânica, CEP 91501-970, Porto Alegre-RS.

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, RS, Brazil

⁵Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados - LAPMA, CEP 91501-970, Porto Alegre-RS.

⁶Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, CEP 40301-110, Salvador-BA.

*maria.rangel@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A crescente demanda por alternativas do uso de recursos fósseis tem impulsionado a utilização de resíduos agroindustriais, como as cascas do abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill), na produção de compostos químicos de interesse industrial. Entre as diversas tecnologias disponíveis, a pirólise rápida se apresenta como uma das mais promissoras, especialmente, em presença de catalisadores. Neste trabalho, investigou-se o desempenho de catalisadores de níquel suportado em zeólita MCM-22 na forma ácida, na pirólise da casca do abacaxi e suas frações lignocelulósicas. Os difratogramas de raios-X confirmaram a estrutura MWW e a presença do óxido de níquel na zeólita impregnada. A impregnação elevou a acidez de Lewis (BAS/LAS = 0,4) em comparação à zeólita não impregnada (BAS/LAS = 1,0) bem como a área superficial específica, além da redução no volume de microporos. Os ensaios de pirólise mostraram que HM22 e NiM22 promoveram craqueamento e desoxigenação da biomassa, aumentando a formação de BTEX e fenólicos. A introdução do níquel intensificou as reações de desoxigenação e a produção de aromáticos leves, demonstrando o potencial desses catalisadores na conversão eficiente de biomassa residual.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, Pirólise rápida, Zeólita MCM-22, Desoxigenação, BTEX.

ABSTRACT - The growing demand for alternatives to fossil fuels has driven the use of agro-industrial waste, such as pineapple peels (*Ananas comosus* L. Merrill), in the production of industrially relevant chemical compounds. Among the available technologies, fast pyrolysis stands out as one of the most promising, particularly in the presence of catalysts. In this work, the performance of nickel-supported catalysts on acidic MCM-22 zeolite was investigated in the pyrolysis of pineapple peels and their lignocellulosic fractions. X-ray diffractograms confirmed the MWW structure and the presence of nickel oxide in the impregnated zeolite. Impregnation increased Lewis acidity (BAS/LAS = 0.4) compared to the non-impregnated zeolite (BAS/LAS = 1.0), as well as the specific surface area, while reducing micropore volume. Pyrolysis tests showed that HM22 and NiM22 promoted biomass cracking and deoxygenation, increasing the formation of BTEX and phenolic compounds. The introduction of nickel intensified deoxygenation reactions and the production of light aromatics, demonstrating the potential of these catalysts for efficient residual biomass conversion.

Keywords: Lignocellulosic biomass, Fast pyrolysis, MCM-22 zeolite, Deoxygenation, BTEX

Introdução

O impacto ambiental causado pelo rápido avanço tecnológico e industrial tem evidenciado a necessidade de formas mais sustentáveis de geração de energia (1,2). Para mitigar parte dos efeitos da ação antrópica e alcançar metas de desenvolvimento sustentável, a ONU estabeleceu dezessete objetivos a serem alcançados pela humanidade como um apelo global para erradicar a pobreza, proteger o planeta e garantir que, até 2030, todos desfrutem de paz e prosperidade (3). Entre eles, os objetivos 7 (energia

acessível e limpa), 9 (indústria, inovação e infraestrutura) e 11 (cidades e comunidades sustentáveis) incentivam a adoção de práticas da economia circular e padrões de consumo mais sustentáveis.

A pirólise de resíduos lignocelulósicos representa uma abordagem promissora dentro dos princípios da economia circular, especialmente, no contexto brasileiro, onde o agronegócio figura entre os principais setores econômicos (4,5). Essa estratégia contribui significativamente para a gestão sustentável dos resíduos agrícolas, ao mesmo tempo que promove o uso mais eficiente dos recursos naturais. O

abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill), uma fruta tropical amplamente cultivada, é um exemplo de produto agroindustrial cujo consumo e processamento geram grandes volumes de resíduos, uma vez que apenas cerca de 60% do seu peso total corresponde à porção comestível (6). Entre os principais resíduos gerados, destacam-se a coroa, a casca, as extremidades e o miolo central, os quais apresentam potencial para a produção de compostos químicos de interesse industrial (7,8).

Contudo, devido à complexidade estrutural da biomassa lignocelulósica, o bio-óleo bruto obtido da pirólise é uma mistura de mais de trezentos compostos químicos, apresentando propriedades indesejáveis, exigindo processamento subsequente para o seu aprimoramento (9,10). Diversos catalisadores têm sido empregados para otimizar o processo de pirólise, visando minimizar as etapas adicionais de aprimoramento. Entre eles, destaca-se o MCM-22 (Mobil Composition of Matter number 22), dada suas propriedades estruturais, sistema de poros bidimensionais, supercavidades tridimensionais e canais. Além disso, a zeólita MCM-22 apresenta excepcional estabilidade térmica e forte acidez, tornando-se altamente eficiente para processos de craqueamento catalítico e síntese de produtos químicos de alto valor (11,12). Estudos anteriores demonstraram o potencial da MCM-22 em processos de pirólise catalítica. Hernando *et al.* (13) utilizaram a MCM-22 com diferentes razões Si/Al na pirólise da palha úmida obtendo o bio-óleo rico em compostos aromáticos oxigenados. De forma complementar, Naqvi *et al.* (14) reportaram que a MCM-22 promoveu reações de descarbonilação e descarboxilação durante a pirólise da casca do arroz. Apesar desses avanços, uma revisão abrangente da literatura revela que a aplicação da MCM-22 na pirólise de resíduos lignocelulósicos ainda é relativamente pouco explorada e até a presente data nenhum trabalho investigou a MCM-22 impregnada com níquel para a pirólise de resíduos do abacaxi.

Neste estudo, a zeólita MCM-22 impregnada com níquel, foi avaliada na pirólise catalítica da casca de abacaxi e suas frações lignocelulósicas, visando a obtenção de produtos de alto valor agregado.

Experimental

Obtenção e caracterização das biomassas.

As amostras de abacaxi foram adquiridas em mercados locais de Dias D'Ávila, Bahia, Brasil. Para remover impurezas provenientes do cultivo, transporte e armazenamento, as cascas foram cuidadosamente lavadas em água corrente. Em seguida, foram trituradas e secas em estufa a 105 °C por 24 h (amostra CA).

As frações lignocelulósicas foram obtidas a partir da amostra CA, utilizando uma metodologia adaptada de (6,15). Para isso, adicionou-se acetona (1:10 m/v) agitando-

se por 3 h à temperatura ambiente. Em seguida, o sobrenadante foi seco em estufa a 60 °C, resultando na fração rica em lignina (CA_pL). O resíduo sólido remanescente foi tratado com solução de hidróxido de sódio a 2% (m/m), na proporção 1:5 (m/v), sob agitação por 3 h a 60 °C. A mistura foi filtrada e o sólido obtido foi lavado com água destilada, obtendo-se a fração rica em celulose (CA_pC). O filtrado foi acidificado com uma solução de ácido clorídrico 1 mol/L até pH entre 5,5 e 6,0 e, posteriormente lavado com etanol PA para a obtenção da fração rica em hemicelulose (CA_pH) (16). A fração isenta de extrativos (CA_pS) foi obtida a partir da amostra CA, utilizando extração *soxhlet* com os solventes: Etanol / Tolueno (1/2), utilizando 5,0 gramas de matéria prima isenta de umidade e 225 ml do respectivo solvente, sob média de três ciclos de sifonagem por hora, durante 8 horas. Todas as amostras foram secas em estufa a 60 °C por 48 h e armazenadas em dessecador.

A biomassa e as frações lignocelulósicas foram caracterizadas quanto ao teor de umidade e o teor de cinzas. Além disso, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e análise elementar (CHN).

Preparação e caracterização do catalisador

A MCM-22 foi sintetizada utilizando metodologia adaptada de Zhou *et al.* (17). A composição molar teórica do gel foi: 0,50 Hexametilenoimina / 0,20 Al₂O₃ / SiO₂ / 0,03 Na₂O / 44,83 H₂O. O gel foi cristalizado em autoclaves a 150 °C sob rotação de 60 rpm por sete dias. O sólido resultante foi filtrado, seco a 90 °C e calcinado a 580 °C, obtendo-se a estrutura tridimensional da MCM-22 (amostra M22). A forma ácida da zeólita (HM22) foi obtida por troca iônica com uma solução de nitrato de amônio 1 mol/L, seguida de calcinação a 500 °C. Em seguida a zeólita ácida foi impregnada com uma solução aquosa de nitrato de níquel (II) hexahidratado (1 mol/L), para obter um sólido com 3% em massa de níquel. Neste procedimento, o sólido foi disperso na solução e mantido sob agitação por 2 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o sólido foi seco a 90 °C e calcinado a 500 °C, originando a amostra NiM22. As zeólitas geradas foram caracterizadas por DRX, medidas de acidez por adsorção de piridina, redução termoprogramada com hidrogênio (H₂-TPR) e medidas de porosidade e da área superficial específicas por adsorção-desorção de nitrogênio. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). O volume de microporos (V_{micro}) foi calculado pelo método *t-plot*.

Avaliação catalítica

Os catalisadores foram avaliados na pirólise rápida dos resíduos da biomassa e frações lignocelulósicas em um micropirrolisador EGA/Py-3030D (Frontier Laboratories Ltd.), acoplado a um sistema GC/qMS (QP2010-Ultra,

Shimadzu). Os ensaios de pirólise não catalítica também foram realizados para fins de comparação. Em cada experimento, utilizou-se uma razão catalisador/biomassa de aproximadamente 1:1. A pirólise foi conduzida a 600 °C por 15 s sob fluxo (100 mL min⁻¹) de hélio (99,999%). Os vapores condensáveis foram transferidos para o injetor aquecido a 280 °C operando no modo *split* (1:30). O GC/qMS foi equipado com uma coluna capilar SH-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm; 5% difenil / 95% dimetilpolisiloxano). Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os compostos foram identificados com base nos índices de retenção e espectros de massas. A área percentual relativa de cada pico (%) foi determinada a partir da área cromatográfica total do cromatograma para avaliação semiquantitativa.

Resultados e Discussão

Os resultados de análise composicional e elementar mostram que a amostra CA possui teor mais elevado de hemicelulose (31,32%) e teor mais baixo de lignina (2,65%), se comparado com a casca de outras biomassas (18). A Tabela 1 sumariza os resultados da composição química.

Tabela 1. Análise elementar (CHN) e composicional (celulose, hemicelulose, lignina e outros) da amostra CA.

Teor (%)	
C	46,7
H	5,7
N	1,1
Celulose	66,63
Hemicelulose	25,48
Lignina	2,85
Outros	5,04

O espectro de FTIR (Figura 1) das amostras apresentou um padrão característico de materiais lignocelulósicos, com bandas em aproximadamente 3311 cm⁻¹ associadas aos grupos -OH, relacionadas majoritariamente à lignina e celulose. Além disso, nota-se a deformação da ligação C – H de grupos alquil, alifáticos e aromáticos em 2926 cm⁻¹ e 1372 cm⁻¹, além do sinal em aproximadamente 1036 cm⁻¹ correspondente ao grupo carbonila (– C – O) (19).

As curvas termogravimétricas das amostras (não mostrado) exibiram um perfil típico de biomassas

lignocelulósicas, caracterizado por três estágios distintos de decomposição térmica: perda de umidade, degradação da hemicelulose e celulose, e, por fim, decomposição da lignina.

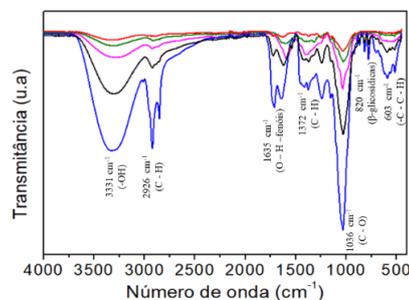


Figura 1. a) Espectro de FTIR para as amostras (■) CA; (■) CA_pC; (■) CA_pH; (■) CA_pL; (■) CA_pS.

As curvas termogravimétricas das frações lignocelulósicas apresentaram perfis semelhantes ao da amostra CA, indicando que, o fracionamento não foi totalmente eficiente, resultando em resíduos de componentes em todas as amostras. A principal etapa de decomposição, refere-se à degradação dos constituintes lignocelulósicos entre 228,5 °C e 403,9 °C, mais intensa na amostra CA, que exibe taxa máxima de conversão de 0,38%/°C a 323,3 °C, com perda de massa total de 65,2%. Nessa faixa, destacam-se a degradação da hemicelulose (200–260 °C) (20), da celulose (240–350 °C) e da lignina (280–500 °C), cuja decomposição ocorre de forma mais lenta e prolongada (21).

A análise de DRX (Figura 2a-e) da amostra CA apresenta um pico em torno de 22° associado à celulose I cristalina, correspondendo ao plano (002), a forma predominante na celulose natural. A presença do pico em aproximadamente 22° nas curvas de DRX para as frações lignocelulósicas indicam que o fracionamento não promoveu a separação completa dos componentes da matriz lignocelulósica. A amostra CA_pC em celulose, conforme esperado, apresentou maior cristalinidade em relação as demais frações (CA_pH e CA_pL). Os picos em aproximadamente 32°, 34° e 39° na amostra CA_pH, rica em hemicelulose, podem ser atribuídos à presença de cloreto de sódio (JCPDS Card No. 05-0628) (22) indicando que a etapa de precipitação e lavagem com etanol não removeu completamente essas espécies do material. Além disso, observou-se que a remoção dos extrativos não impactou significativamente a cristalinidade do material, resultando em um perfil de DRX muito similar ao da amostra CA.

A Tabela 2 apresenta as propriedades texturais das amostras HM22 e NiM22, evidenciando alterações significativas após a impregnação com níquel. A NiM22 apresentou um aumento moderado da área superficial

específica, porém com drástica redução no volume de microporos, indicando o bloqueio de poroso pelo níquel. Esses dados indicam que o processo de impregnação altera a acessibilidade dos microporos com impacto direto na textura do material

Tabela 2. Propriedades texturais das zeólitas HM22 e NiM22.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	S _E (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	D _p (nm)
HM22	153,68	84,26	1,00	0,95	25,94
NiM22	204,23	100,93	0,05	0,83	17,53

Os difratogramas dos catalisadores (Figura 3a-b) evidenciaram os picos 6,6°, 7,1°, 24,9° e 26,5°, associados aos planos cristalográficos (002), (100), (220) e (310) que são característicos de materiais com topologia MWW. O difratograma da amostra NiM22 evidenciou também a presença de picos em 2θ= 38,0°, 43,3° e 61,7° que são atribuídos aos planos (111), (200) e (220) do óxido de níquel [Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) No. 73-1519] (23,24).

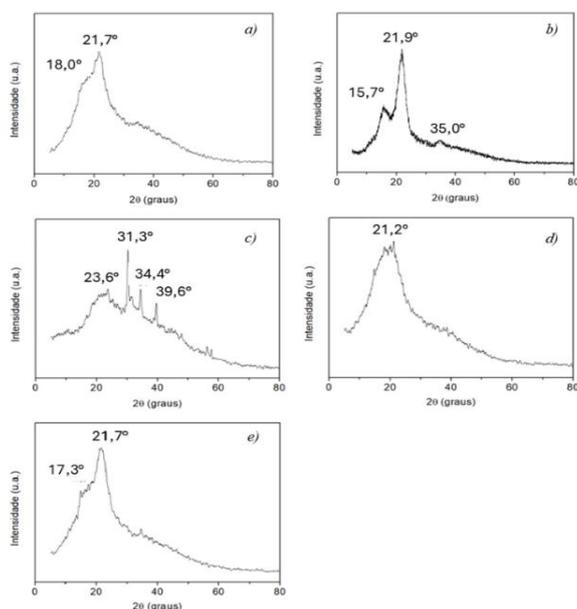


Figura 2. DRX da: **a)** casca do abacaxi in natura (CA) e de suas frações lignocelulósicas: celulose **b)** (CA_{pC}), **c)** hemicelulose (CA_{pH}), lignina **d)** (CA_{pL}) e **e)** sem extrativos.

As isotermas de adsorção (Figura 3c) das amostras HM22 e NiM22 revelam perfis característicos do tipo I, típicos de materiais microporosos. Nota-se um aumento significativo na quantidade adsorvida em altas pressões relativas, acompanhado por uma discreta histerese do tipo H3, atribuída à presença de mesoporos formados pelo

espaçamento interlamelar característico da estrutura MCM-22.

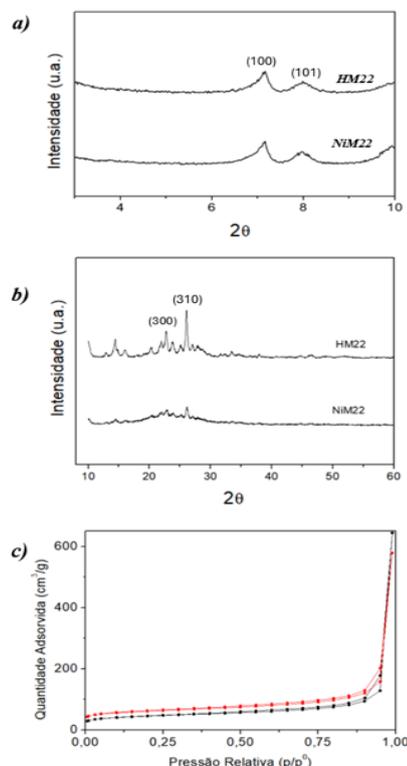


Figura 3. Curvas de difração de raios-X em **a)** ângulo baixo e **b)** ângulo alto das amostras HM22 e NiM22. **b)** Isotherma de adsorção de nitrogênio das HM22 e NiM22

A determinação dos sítios ácidos de Brønsted (BAS) e Lewis (LAS) revelou que a adição de níquel resultou em um aumento expressivo da acidez total. A amostra NiM22 apresentou $1,94 \times 10^{-3}$ mol/g de piridina adsorvida, valor superior ao observado para a amostra HM22, que foi de $7,96 \times 10^{-4}$ mol/g. A razão BAS/LAS também foi afetada pela introdução do metal: enquanto a amostra HM22 apresentou uma razão de 1,00, indicando proporções equivalentes de sítios Brønsted e Lewis, a amostra NiM22 apresentou uma razão de 0,40, sugerindo um predomínio de sítios de Lewis. Esse comportamento pode ser atribuído à incorporação de níquel na estrutura do material, tanto na forma catiônica (Ni²⁺) quanto como óxido de níquel (NiO), o que contribuiu para o aumento da densidade de sítios ácidos de Lewis (25).

A curva de redução à temperatura programada (Figura 4) da amostra NiM22 apresenta três regiões distintas: um ombro em temperatura mais baixa, dois picos bem definidos abaixo de 400 °C e um último pico em temperatura mais elevada. Esse perfil indica a presença de diferentes tipos de interações entre o níquel e o suporte. A primeira, observada entre 175,50 °C e 276,02 °C, está associada à redução do nitrato de níquel (II) residual, que não foi completamente

decomposto durante a etapa de calcinação. A segunda região, entre 276,02 °C e 350,86°C, apresenta dois picos sobrepostos, os quais indicam a redução de óxido de níquel (NiO) a níquel metálico (Ni⁰). A terceira região, compreendida entre 350,86 °C e 544,96°C, está relacionada à redução de espécies de níquel em interação mais forte com o suporte, exigindo temperaturas mais elevadas para sua redução. Diferentemente da amostra NiM22 que apresentou um elevado consumo de hidrogênio (124,61 ml) a amostra HM22 não apresentou nenhum sinal de consumo de hidrogênio, conforme esperado.

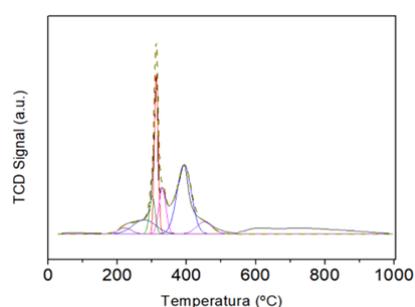


Figura 4. Consumo de hidrogênio durante a redução programada por temperatura para NiM22

Visando a determinar o consumo de hidrogênio em cada pico, a curva de redução à temperatura programada foi decomposta (Figura 4). A Tabela 3 sumariza os picos encontrados em cada região da curva de redução termoprogramada, bem como os respectivos consumos de hidrogênio. Observa-se que a maior parte das espécies de níquel está em interação de moderada a forte com o suporte.

Tabela 3. Consumo de hidrogênio para os picos encontrados a partir da deconvolução da curva de redução termoprogramada da amostra NiM22

Região da curva	Picos	VH ₂ (ml)	Total* (ml)
I	1	3,70	18,41
	2	14,71	
II	3	9,76	52,32
	4	27,82	
	5	14,74	
III	6	45,36	53,88
	7	8,52	

*Total de hidrogênio consumido (ml) em cada região

A Figura 5 mostra os resultados da avaliação dos catalisadores e da pirólise térmica das biomassas. No último caso (Figura 5a), observou-se predominância de compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e fenóis, oriundos da decomposição térmica dos principais constituintes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. A geração desses produtos está diretamente relacionada à ruptura de ligações típicas desses polímeros naturais, tais como ligações éter, éster e glicosídicas (26).

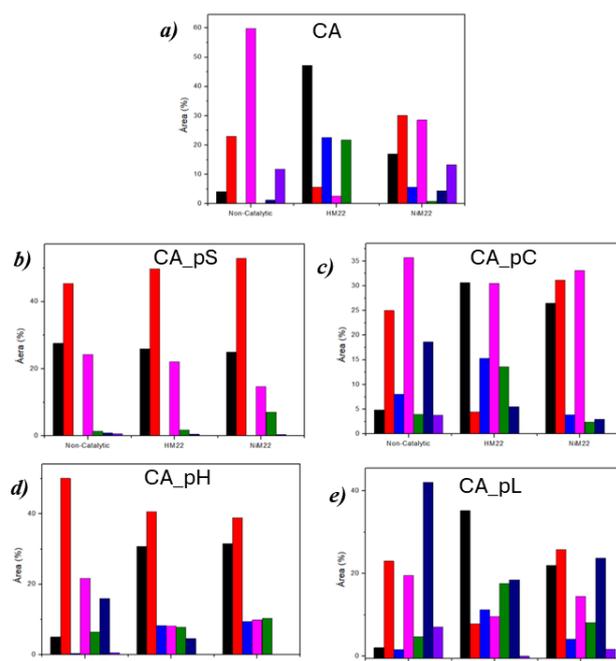


Figura 5. Perfil de distribuição das classes de substâncias (■) BTEX, (■) compostos fenólicos, (■) PAH, (■) compostos oxigenados, (■) outros aromáticos, (■) ácidos graxos e (■) outros formadas durante a pirólise térmica e catalítica sobre os catalisadores obtidos das amostras a) CA, b) CA_pS, c) CA_pC, d) CA_pH e e) CA_pL.

A introdução do catalisador HM22 resultou em uma expressiva redução na formação de compostos oxigenados de maior massa molecular, concomitantemente ao aumento da geração de fenóis leves e hidrocarbonetos monoaromáticos, como tolueno e xileno. Esse resultado pode ser atribuído à ação sinérgica da acidez da matriz zeolítica e da funcionalização metálica com níquel, que catalisa reações como descarboxilação ($R-CHO \rightarrow R-H + CO$), descarboxilação ($R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$) e hidrogenação parcial de ligações insaturadas (4,27). Essas transformações contribuem significativamente para a redução do teor de oxigênio nos produtos, em comparação à pirólise não catalítica.

Apesar da extração dos componentes lignocelulósicos não ter sido completamente eficiente, a análise das pseudo frações lignocelulósicas revelou perfis distintos da amostra

CA, evidenciando a influência de cada biopolímero na composição dos produtos formados. O perfil de distribuição dos produtos da pirólise da pseudocelulose (CA_pC) é caracterizado pela formação e posterior fragmentação de anidro-oligossacarídeos, além da geração de produtos de desidratação. Diversos estudos indicam que a despolimerização da celulose gera anidro-oligossacarídeos não voláteis, os quais, por reações retroaldólicas e ruptura de ligações glicosídicas, podem originar compostos carbonilados como 2,3-pentanediona (28). Outro caminho reacional leva à formação de furfural por meio da desidratação de pentoses liberadas da estrutura glicosídica. A presença de catecol (2-metoxifenol), por sua vez, sugere que reações de ciclização, abertura e rearomatização de anéis furânicos ou intermediários derivados de oligossacarídeos contribuíram para a formação de compostos aromáticos hidroxilados. A pirólise térmica da amostra CA_pH, no entanto, favoreceu a formação de compostos fenólicos e oxigenados, enquanto os ácidos graxos apresentam maior teor na pirólise térmica da CA_pL. A fração CA_pS, que representa a biomassa sem os extrativos, apresentou um perfil de decomposição menos complexo, caracterizado por um aumento relativo na formação de compostos fenólicos, bem como por uma redução na produção de compostos oxigenados. Essa diferença sugere que os extrativos influenciam significativamente a composição dos produtos obtidos na pirólise da biomassa, alterando a distribuição e o rendimento dos compostos voláteis.

A atuação dos catalisadores HM22 e NiM22, de modo geral, favoreceu reações de desoxigenação promovendo a formação de BTEX, e redução dos ácidos graxos. A HM22 mostrou um desempenho superior na geração de BTEX e outros compostos aromáticos, com destaque para sua capacidade de promover a desoxigenação e a aromatização das frações, especialmente na amostra CA e CA_pL. Em contraste, o NiM22 apresentou uma maior tendência à formação de compostos fenólicos, resultando em menor produção de BTEX, mas com maior diversidade de produtos aromáticos.

Conclusões

As biomassas derivadas da casca de abacaxi (CA) e suas frações lignocelulósicas, apresentaram espectros FTIR e perfis de decomposição térmica característicos de materiais lignocelulósicos, indicando que o fracionamento não foi totalmente eficaz na separação de celulose, hemicelulose e lignina. Entre os catalisadores, HM22 exibiu estrutura cristalina definida e acidez equilibrada entre sítios de Brønsted e Lewis, enquanto a introdução de níquel em NiM22 resultou em aumento da acidez total, com predomínio de sítios de Lewis. Em presença dos catalisadores, a produção de compostos aromáticos do tipo

BTEX em todas as amostras aumentou, revelando atividade de craqueamento e desoxigenação. Desta maneira, a HM22 mostrou-se mais eficaz em reações de aromatização e desoxigenação, gerando BTEX, enquanto NiM22 se destacou pela produção de compostos fenólicos.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

1. Q.L. Zhu *et al.*, *Sci. Total Environ.* 2021, 790, 148100.
2. M. Carvalho *et al.*, *Catal. Res.* 2022, 2, 1–20.
3. N.T. Miranda *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 149, 111394.
4. M.C. Rangel *et al.*, *Biomass* 2023, 3, 31–63.
5. F.M. Mayer *et al.*, *Catal. Today* 2025, 449, 115560.
6. A. Phosanam *et al.*, *Curr. Res. Food Sci.* 2023, 7, 100526.
7. W.M. Hikal *et al.*, *Open J. Ecol.* 2021, 11, 610–634.
8. A. Roda; M. Lambri, *Int. J. Food Sci. Technol.* 2019, 54, 1009–1017.
9. M.C. Rangel *et al.*, *Adv. Chem. Res.* 2022, 1, 119–168.
10. F.M. Mayer *et al.*, *Waste Biomass Valorization* 2022, 13, 1717–1729.
11. J.F. Gomes *et al.*, *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 178–188.
12. A. Schwanke; S. Pergher, *Appl. Sci.* 2018, 8, 2114.
13. H. Hernando *et al.*, *Catal. Today* 2018, 304, 30–38.
14. S.R. Naqvi *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2015, 114, 32–39.
15. Y. Zhang *et al.*, *Bioresour.* 2021, 16, 7205–7219.
16. H. Cheng *et al.*, *Cellulose Chem. Technol.* 2017, 51, 695–704.
17. Y. Zhou *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 8211–8222.
18. A.R. Muthusamy *et al.*, *Biomass Convers. Biorefin.* 2022, DOI:10.1007/s13399-022-02922-1.
19. M. Aqil *et al.*, *World J. Environ. Eng.* 2015, 3, 95–110.
20. M. Hu *et al.*, *Energy Convers. Manag.* 2016, 118, 1–11.
21. M.S. Carvalho; C.F. Virgens, *Microchem. J.* 2018, 143, 273–280.
22. X.Y. Chen *et al.*, *Powder Technol.* 2013, 246, 201–209.
23. S.K. Saraswat; K.K. Pant, *J. Environ. Chem. Eng.* 2013, 1, 746–754.
24. R. Amin *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41, 12869–12879.
25. S. Taghavi *et al.*, *Catal. Lett.* 2023, 153, 2674–2692.
26. R.E. Guedes; A.S. Luna; A.R. Torres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2018, 129, 134–149.
27. R. Kumar *et al.*, *Bioresour. Technol.* 2019, 279, 404–409.