



Tổng hợp vật liệu carbon từ vỏ măng cụt chức năng hóa bằng acid Brønsted để chuyển hóa carbohydrate thành 5-hydroxymethylfurfural

Brønsted Acid- Functionalized Carbon from Mangosteen Peel for Catalytic Conversion of Carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural

Mai Ngoc Thi Le^{1,3}, Trinh Hao Nguyen^{1,2,3}, Lap Chi Tran^{1,3}, Tien Truong Nguyen^{1,3},
 Hao Quoc Chu Huynh^{1,3}, Phuong Hoang Tran^{1,3,*}

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

² Khoa Khoa học Liên ngành, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³ Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

* Email: thphuong@hcmus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 21/09/2025

Accepted: 11/12/2025

Published: 30/12/2025

Keywords:

5-hydroxymethylfurfural;
 fructose; carbon;
 carbon-based solid acid

ABSTRACT

A low-cost and efficient solid Brønsted acid catalyst was successfully synthesized by sulfonating a carbon substrate derived from mangosteen peel, denoted as PC-SO₃H. This bio-based carbon material, after functionalization with –SO₃H groups, was employed as a heterogeneous catalyst for the conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF), an important platform compound in the production of furan-based derivatives. The reaction was conducted at 120 °C for 2 hours, yielding an HMF selectivity of up to 71.6%. In addition, reaction parameters were investigated to evaluate their influence on conversion efficiency and product selectivity. The study results demonstrated that PC-SO₃H not only exhibited high catalytic performance but also showed promising potential for practical application in biomass-based chemical synthesis processes due to its reusability. Based on experimental data and catalyst characterization techniques, including FTIR, Raman, SEM-EDX, a reaction mechanism was proposed for the dehydration of fructose catalyzed by PC-SO₃H.

Giới thiệu chung

Trước những thách thức môi trường và nhu cầu về tài nguyên bền vững, thế giới đang có xu hướng chuyển giao sang sử dụng năng lượng tái tạo [1]. Trong số đó, sinh khối được quan tâm nhờ trữ lượng dồi dào, chi phí hợp lý và khả năng tái tạo. Thành phần chính của sinh khối là các đường đơn, có thể làm tiền chất cho hóa chất và nhiên liệu sinh học [2]. Fructose là một loại đường đơn trong tự nhiên, có ưu điểm không chỉ có

trữ lượng lớn mà còn cho thấy hoạt tính cao, qua đó được coi là cơ chất tiềm năng cho quá trình tái chế hóa học [3]. Đặc biệt, fructose thường được ứng dụng trong quá trình tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural (HMF) – một dẫn xuất quan trọng từ gốc sinh khối. HMF có thể làm chất nền để tổng hợp các hợp chất có giá trị cao hay các polymer gốc furan [4]. Hợp chất này còn có thể được chuyển thành các nhiên liệu sinh học như ethyl levulinate, 5-ethoxymethylfurfural, và 2,5-dimethylfuran (DMF), cũng như các hóa chất công

ngành thiết yếu như levulinic acid, furfuryl alcohol, 2,5-diformylfuran (DFF) và 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) [4, 5]. Do đó, phương pháp tổng hợp HMF từ đường đã được nghiên cứu rộng rãi vì các lợi ích kinh tế của nó, từ đó có thể thấy rằng nghiên cứu chế tạo vật liệu carbon từ vỏ quả mãng cụt và chức năng hóa bằng chlorosulfonic acid làm xúc tác cho phản ứng chuyển hóa fructose thành HMF là một trong những quy trình xanh và nghiên cứu tiềm năng [6]. Việc ứng dụng các xúc tác dị thể vào quy trình biến đổi đường thành HMF là được đánh giá là một hướng đi mới và bền vững [7]. Các hợp chất này bao gồm vật liệu chứa carbon, vật liệu xốp, hoặc khung cơ-kim (MOFs) có tính acid đơn chức hoặc acid đa chức năng [7, 8]. Wang và cộng sự đã giới thiệu một loại acid rắn trên bề mặt carbon (LDMC- $\text{Al}_{0.2}\text{-SO}_{0.5-300}$), hiệu suất hình thành HMF khá tốt, được ghi nhận khoảng 66,1% tại 170 °C trong 1 giờ [9].

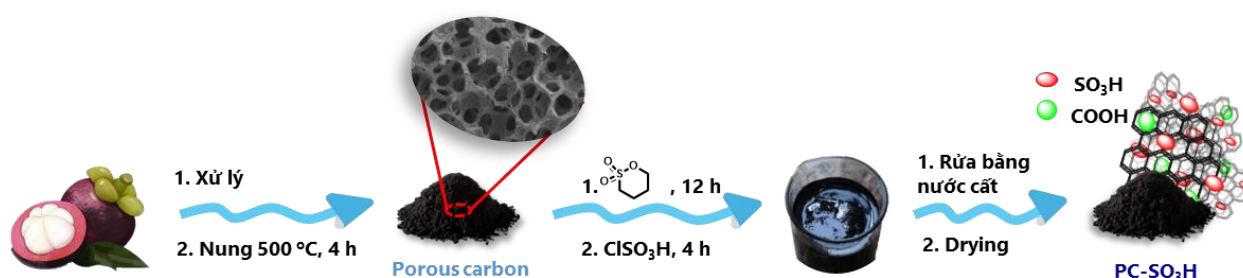
Gần đây, vật liệu carbon được xem là vật liệu đầy hứa hẹn nhờ cấu trúc và tính chất của nó. Trong bài báo này, chúng tôi nhấn mạnh một trong những đặc tính quan trọng khả năng xúc tác phản ứng khử nước của fructose để tạo thành HMF [10]. Vật liệu carbon được sử dụng trong các thí nghiệm này nhờ ưu thế vượt trội so với các xúc tác khác [10, 11]. Deshan và cộng sự đã tiến hành các thí nghiệm và kết luận rằng, dưới điều kiện nhiệt khắc nghiệt, vật liệu carbon biến tính bề mặt có thể thay thế hoàn hảo cho các xúc tác acid Brønsted hoặc tính base nhờ tính kinh tế, khả năng tổng hợp thuận lợi và độ ổn định hóa học cao [12]. Đặc điểm nổi bật của nó là diện tích bề mặt riêng lớn với cấu trúc xốp ba chiều, cho phép liên kết và phân bố nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ trên bề mặt, đây là yếu tố then chốt trong phản ứng khử nước fructose để tạo HMF.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển một loại xúc tác carbon được điều chế từ nguồn phế phẩm nông nghiệp là vỏ mãng cụt. Vật liệu carbon có nguồn gốc sinh học này, sau khi được chức hóa với các nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$, đã được sử dụng làm xúc tác dị thể cho quá trình chuyển hóa fructose thành HMF một hợp chất nền quan trọng trong sản xuất các dẫn xuất furan có giá trị cao. Các phương pháp phân tích cấu trúc hiện đại như FTIR, Raman, EDX, ảnh SEM được sử dụng để xác định cấu trúc của chất xúc tác. Hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua các yếu tố như ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng, khối lượng chất xúc tác, thể tích dung môi và dung môi phản ứng nhằm chọn ra điều kiện thích hợp cho phản ứng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Điều chế vật liệu $\text{PC-SO}_3\text{H}$

Vỏ mãng cụt được sấy khô, nghiền mịn và sàng để thu được nguyên liệu có kích thước đồng nhất. Cân 2 g sinh khối trộn với 200 mg KOH, sau đó tiến hành nhiệt phân ở 500 °C trong 4 giờ dưới môi trường khí trơ, thu được vật liệu carbon (PC). Tiếp theo, 1 g PC được phân tán trong hỗn hợp gồm 1,4-butane sultone (1,5 mmol) và toluen (15 mL), khuấy liên tục và đun hồi lưu ở 110 °C trong 12 giờ. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, cho thêm 2 mL chlorosulfonic acid (ClSO_3H) và tiếp tục khuấy thêm 4 giờ. Sản phẩm rắn màu đen được rửa nhiều lần với nước khử ion cho đến khi pH trung tính, sau đó sấy ở 80 °C trong 12 giờ. Vật liệu cuối cùng được ký hiệu là $\text{PC-SO}_3\text{H}$ (Sơ đồ 1). Đối với các loại xúc tác tương tự, thay chlorosulfonic acid bằng HCl, H_2SO_4 , TsOH và HNO_3 ta thu được xúc tác PC-HCl , $\text{PC-H}_2\text{SO}_4$, PC-TsOH và PC-HNO_3 .



Sơ đồ 1: Quy trình tổng hợp xúc tác $\text{PC-SO}_3\text{H}$

Quy trình điều chế HMF sử dụng xúc tác $\text{PC-SO}_3\text{H}$

Trong thí nghiệm điển hình, fructose (1 mmol, 180 mg), xúc tác $\text{PC-SO}_3\text{H}$ (15 mg) và dung môi (3 mL) được cho vào bình phản ứng đặt trên bếp có khuấy từ. Nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của loại acid, nhiệt độ (100,

120, 140 °C), thể tích dung môi (1–7 mL) và lượng xúc tác (5–30 mg). Tại các khoảng thời gian xác định (10, 30, 60, 120, 180 và 240 phút), các mẫu được trích, cân, pha loãng bằng nước cất, rồi lọc qua màng 0.45 μm vào các vial 1.5 mL. Sau đó, mẫu được phân tích bằng HPLC (Agilent 1200 Infinity) trang bị đầu dò đa bước

sóng ở 285 nm. Phân tích HPLC được thực hiện trên cột InertSustain C18 (5 μ m, 4,6 \times 150 mm) với pha động H₂O (0,1% TFA)/methanol (8:2), tốc độ dòng 0.7 mL/phút, thể tích tiêm 10 μ L. Hiệu suất HMF được tính theo công thức sau:

$$\text{Hiệu suất HMF (\%)} = \frac{\text{Số mol HMF sinh ra} \times 100}{\text{số mol Fructose ban đầu}}$$

Kết quả và thảo luận

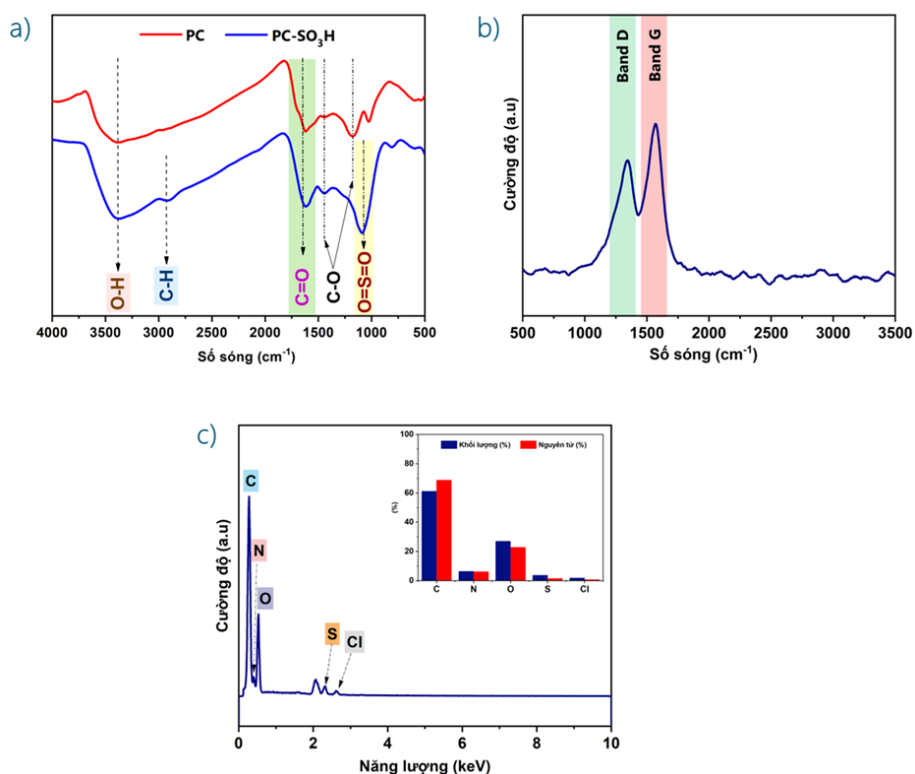
Đặc trưng xúc tác

Phổ FTIR được sử dụng để xác định cấu trúc của các nhóm chức có trên bề mặt xúc tác PC-SO₃H (Hình 1.a). Tín hiệu hấp thụ tại khoảng 3000-3600 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo giãn -OH, chỉ ra sự hiện diện của các nhóm -OH trên bề mặt mẫu. Một dải kéo giãn Csp³ yếu được quan sát thấy giữa 2850-3000 cm⁻¹ được quy kết cho các nhóm methylene (-CH₂-), cho thấy 1,4-butane sultone đã được ghép thành công vào khung carbon (chất mang carbon) [13]. Tín hiệu hấp thụ mạnh trong khoảng 1250-1000 cm⁻¹, được quy kết cho các dao động kéo giãn của S=O của nhóm -SO₃H [14].

Hơn nữa, cả PC và PC-SO₃H đều thể hiện các dải hấp thụ tương ứng với sự kéo dài C-O với tín hiệu hấp thụ khoảng 1250-1500 cm⁻¹ và dao động C=O được ghi nhận tại vùng tín hiệu khoảng 1500-1750 cm⁻¹ [13].

Phổ Raman của xúc tác PC-SO₃H (Hình 1.b) cho thấy hai dải đặc trưng của cấu trúc carbon vô định hình trong đó dải D xuất hiện tại khoảng 1350 cm⁻¹, liên quan đến dao động thở của vòng sp² bị khuyết tật và dải G tại 1580 cm⁻¹, biểu thị dao động kéo dài của liên kết C=C trong mạng graphitic carbon [15]. Tỷ số cường độ I_D/I_G đạt khoảng 0,75, cho thấy mức độ khuyết tật cao, đặc trưng cho vật liệu carbon đã được biến tính.

Kết quả phổ EDX của xúc tác PC-SO₃H (Hình 1.c) cho thấy sự hiện diện chủ yếu của các nguyên tố C, O, N, Cl và S (Hình 3). Nguyên tố carbon chiếm tỉ lệ cao nhất (khoảng 68%), phản ánh bản chất nền carbon của vật liệu. Oxygen xuất hiện với hàm lượng đáng kể (khoảng 22,8%), liên quan đến các nhóm chức oxid hóa như -OH, C=O hoặc O-SO₃H trên bề mặt. Sự xuất hiện của lưu huỳnh chiếm khoảng 3,36% theo khối lượng, chứng minh quá trình sulfonat hóa đã diễn ra thành công, các nhóm -SO₃H được gắn vào (bề mặt chất mang).

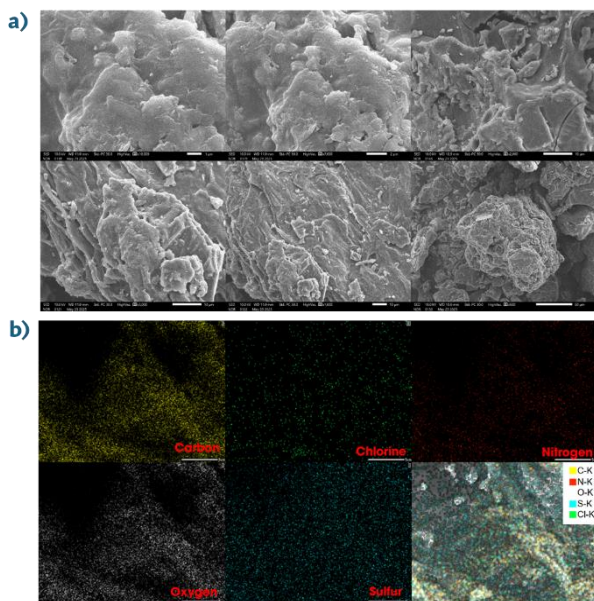


Hình 1: Phổ FTIR (a), phổ Raman (b) và phổ EDX của xúc tác PC-SO₃H

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của xúc tác PC-SO₃H (Hình 2.a) cho thấy bề mặt vật liệu có cấu trúc xốp, đặc trưng của carbon vô định hình sau quá trình sulfonat hóa. Các hạt carbon có hình dạng gần cầu

hoặc mảnh vụn, liên kết tạo mạng lưới lỏng lẻo với nhiều lỗ xốp và khe rãnh, góp phần gia tăng diện tích bề mặt tiếp xúc. Sự hiện diện của các vùng nhẵn và gồ ghề chứng tỏ bề mặt ban đầu đã bị phá vỡ một phần

do tác động của quá trình xử lý hóa học, đồng thời tạo điều kiện cho sự phân tán đồng đều các nhóm $-SO_3H$ trên bề mặt.



Hình 2: Ảnh SEM (a) và EDX-mapping (b) của xúc tác PC- SO_3H

Ngoài ra, kết quả EDX-mapping (Hình 2.b) cho thấy các nguyên tố C, O, N, Cl và S được phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt vật liệu, góp phần khẳng định các nhóm $-SO_3H$ gắn đều trên khung carbon, tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng chuyển hóa sinh khối.

Hoạt tính xúc tác PC- SO_3H trong chuyển hóa fructose thành HMF

Ảnh hưởng của loại acid

Việc đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu carbon biến tính với các nhóm acid khác nhau cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hiệu suất tạo HMF, qua đó khẳng định vai trò quan trọng của bản chất và độ mạnh acid trong phản ứng khử nước từ fructose. Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của loại axit được thực hiện với các xúc tác đã được acid hóa bằng các loại acid khác nhau gồm HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , $ClSO_3H$, TsOH. Phản ứng được tiến hành với fructose (1.0 mmol) và xúc tác (15 mg) trong DMSO (3 mL) ở 120 °C trong 120 phút. Như thể hiện ở Hình 3a, xúc tác PC biến tính bằng $ClSO_3H$ cho hiệu suất HMF cao nhất (đạt khoảng 73%), cho thấy sự hiện diện của nhóm sulfonic chloride đã gia tăng đáng kể tính acid Brønsted và nâng cao hiệu quả xúc tác. Các acid vô cơ như HNO_3 và HCl cũng cho thấy khả năng xúc tác ở mức trung bình, với hiệu suất HMF lần lượt là 58% và 52%, trong khi H_2SO_4 chỉ đạt khoảng 42%. Đối với acid hữu cơ, xúc tác PC biến tính bằng TsOH cho hiệu suất HMF thấp (đạt khoảng

42%). Nguyên nhân có thể bắt nguồn từ tính acid chưa đủ mạnh hoặc cản trở lập thể quanh nhóm sulfonic, làm hạn chế sự tiếp cận của phân tử fructose tới tâm hoạt tính [16, 17]. Nhìn chung, PC được biến tính bằng $ClSO_3H$ được xác định là xúc tác phù hợp và được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo trong quá trình tổng hợp HMF.

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

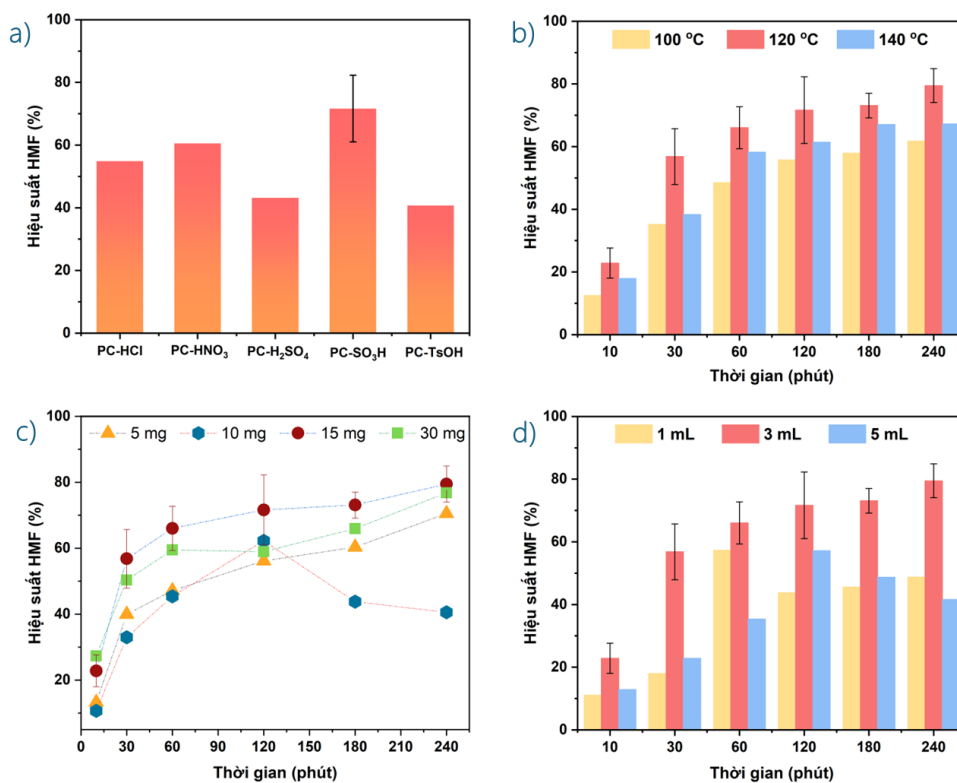
Nhiệt độ phản ứng đóng vai trò quan trọng trong phản ứng tổng hợp HMF. Quá trình chuyển hóa fructose thành HMF trải qua giai đoạn khử ba phân tử nước, thường tốn nhiều năng lượng và thời gian. Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ được tiến hành ở 100 °C, 120 °C và 140 °C với fructose (1,0 mmol) và PC- SO_3H (15 mg) trong DMSO (3 mL). Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất HMF trong 240 phút phản ứng được thể hiện ở Hình 3b. Kết quả cho thấy, khi tăng nhiệt độ từ 100 °C lên 120 °C, hiệu suất HMF tăng đáng kể tại tất cả các thời điểm. Cụ thể, tại 240 phút, hiệu suất đạt cao nhất khoảng 62% ở 100 °C và 79% ở 120 °C. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 140 °C, mặc dù hiệu suất ban đầu cao hơn 100 °C, song nhìn chung thấp hơn so với 120 °C, đặc biệt khi thời gian phản ứng được kéo dài (≥ 120 phút). Nguyên nhân có thể do ở nhiệt độ cao, HMF dễ bị phân hủy hoặc tham gia các phản ứng phụ như tái hydrate hóa thành levulinic acid và formic acid, hoặc trùng ngưng tạo humin [18, 19]. Từ các kết quả trên, có thể xác định 120°C là nhiệt độ phản ứng tối ưu, vừa đảm bảo hiệu suất hình thành HMF cao, vừa hạn chế sự suy giảm sản phẩm do các phản ứng phụ không mong muốn.

Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác

Khối lượng xúc tác đóng vai trò quan trọng quá trình chuyển hóa carbohydrate thành HMF, ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, đến hiệu suất và độ chọn lọc sản phẩm. Trong thí nghiệm này, chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến phản ứng tổng hợp HMF. Hình 3.c trình bày ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến quá trình tổng hợp HMF từ fructose (1 mmol) trong dung môi DMSO (3 mL) ở 120°C trong 240 phút, với các khối lượng xúc tác 5 mg, 10 mg, 15 mg và 30 mg. Kết quả cho thấy tại 10 phút, cả bốn phản ứng đều ghi nhận sự hình thành HMF. Đáng chú ý, ở khối lượng 15 mg xúc tác, hiệu suất HMF đạt 79,4% cao hơn so với 30 mg trong các thời điểm phản ứng. Đối với 30 mg xúc tác, hiệu suất ban đầu tăng nhanh nhưng giảm nhẹ (0,6%) tại 120 phút so với 60 phút, do một phần HMF bị trùng hợp hoặc phân hủy thành sản phẩm phụ khi mật độ tâm acid dư thừa

[20]. Ngược lại, khi sử dụng khối lượng xúc tác 5 mg và 10 mg, phản ứng cho hiệu suất thấp đáng kể. Khi khảo sát 10 mg, có thể thấy sau 120 phút lại có sự hụt hiệu suất cao hơn các khối lượng còn lại. Điều này có thể đến từ sự phân hủy của HMF do lượng nước sinh ra mà không bị giữ lại trên bề mặt xúc tác gây ra sự tái

hydrate HMF và tạo thành các humins làm giảm hiệu suất phản ứng. Như vậy, 15 mg được xác định là khối lượng xúc tác tối ưu, vừa đảm bảo hiệu suất chuyển hóa fructose cao vừa hạn chế các phản ứng phụ không mong muốn như tái hydrate hóa tạo levulinic acid và formic acid.



Hình 3: Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành HMF. Ảnh hưởng của loại acid trong quá trình acid hóa (a), ảnh hưởng của nhiệt độ (b), ảnh hưởng của khối lượng xúc tác (c) và ảnh hưởng của thể tích DMSO (d).

Ảnh hưởng của thể tích dung môi phản ứng

Trong nhiều báo cáo trước đây, DMSO đã được chứng minh là dung môi hữu cơ hiệu quả trong quá trình chuyển hóa fructose thành HMF [21, 22]. Cùng với đó, tốc độ phản ứng trong pha lỏng sử dụng xúc tác rắn thường bị ảnh hưởng rất nhiều bởi lượng dung môi sử dụng do quá trình truyền khối [21]. Do đó, ảnh hưởng của thể tích dung môi DMSO (1 mL, 3 mL và 5 mL) đã được nghiên cứu trong khoảng thời gian phản ứng 240 phút ở 120 °C với fructose (1 mmol) và PC-SO₃H (15 mg). Kết quả cho thấy, hiệu suất HMF tăng rõ rệt khi tăng thể tích dung môi từ 1 mL lên 3 mL, nhưng giảm đáng kể khi tiếp tục tăng lên 5 mL. Với 1 mL DMSO, hiệu suất đạt 11,1% tại 10 phút, đạt cao nhất 57,3% tại 60 phút, sau đó giảm xuống còn 48,8%. Khi sử dụng 5 mL, phản ứng cho xu hướng tương tự với 1 mL, đạt 12,9% tại 30 phút, đạt tối đa 57,2% tại 120

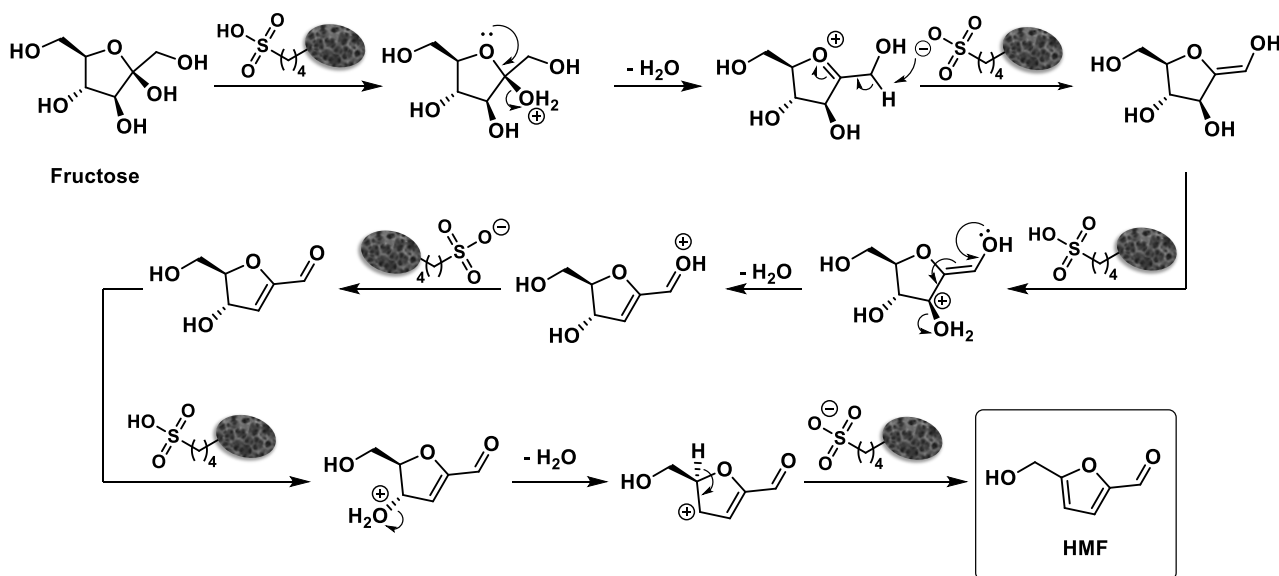
phút, rồi giảm xuống 41,6% tại 240 phút. Đáng chú ý, với 3 mL dung môi DMSO, phản ứng tổng hợp HMF cho thấy hiệu suất HMF cao hơn so với 1 mL và 5 mL, hiệu suất HMF đạt 25,4% sau 10 phút và đạt cao nhất 79,2% tại 240 phút. Xu hướng tăng đều này khác biệt so với hai thí nghiệm còn lại, có thể do sự hạn chế phân hủy hoặc tái hydrate hóa của HMF. Từ các kết quả trên, có thể xác định 3 mL là thể tích dung môi DMSO tối ưu cho phản ứng tổng hợp HMF.

Phác thảo cơ chế

Cơ chế khử nước fructose thành HMF dưới xúc tác PC-SO₃H được diễn ra thông qua quá trình proton hóa và loại nước tuần tự dưới tác động của các tâm acid Brønsted trên bề mặt xúc tác [23]. Đầu tiên, nhóm -SO₃H proton hóa nhóm hydroxyl của fructose, làm tăng tính ái điện tử và tạo điều kiện cho sự tách nước. Các giai đoạn khử nước liên tiếp này dẫn đến sự hình

thành vòng furan ổn định về mặt cộng hưởng, đồng thời loại bỏ ba phân tử H₂O. Cuối cùng, sản phẩm HMF được tạo thành, mang cấu trúc furan với hai nhóm chức hydroxymethyl và hydroxyl. Như vậy, sự

hiện diện của tâm acid Brønsted trên PC-SO₃H đóng vai trò then chốt trong việc thúc đẩy quá trình khử nước và ổn định các trung gian phản ứng, hình thành chọn lọc HMF từ fructose.



Sơ đồ 2: Cơ chế phản ứng đề nghị tạo thành HMF từ fructose sử dụng xúc tác PC-SO₃H

Kết luận

Trong nghiên cứu này, xúc tác PC-SO₃H được tổng hợp thành công từ vỏ măng cụt, một nguồn sinh khối tái tạo, thông qua quy trình nhiệt phân kết hợp sulfon hóa, tạo ra vật liệu carbon giàu tâm acid Brønsted. Các đặc tính cấu trúc và hóa học của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp hiện đại như FTIR, Raman, SEM và EDX, qua đó xác nhận sự hình thành của các nhóm -SO₃H phân bố đồng đều trên bề mặt carbon. Khi ứng dụng trong phản ứng chuyển hóa fructose thành HMF, PC-SO₃H đạt hiệu suất 78,6% trong điều kiện phản ứng gồm 180 mg fructose, 15 mg xúc tác, 3 mL DMSO tại nhiệt độ 120 °C trong 240 phút, vượt trội so với nhiều hệ xúc tác khác. Hơn nữa, trong cùng điều kiện phản ứng, hiệu suất HMF đạt 71,6% tại 120 phút. Mặc dù hiệu suất phản ứng thấp hơn khoảng 7% so với tại 240 phút nhưng thời gian phản ứng được rút ngắn đáng kể. Kết quả này cho thấy PC-SO₃H là một xúc tác acid rắn tiềm năng, hiệu quả và thân thiện môi trường cho quá trình sản xuất HMF từ sinh khối.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2023.29.

Tài liệu tham khảo

1. M. Kabir, U.E. Habiba, W. Khan, A. Shah, S. Rahim, P.R.D.I. Rios-Escalante, Z.-U.-R. Farooqi, L. Ali, M. Shafiq, J. King Saud Univ. Sci., 35 (2023) 102693. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102693>
2. R.S. Riseh, M.G. Vazvani, M. Hassanisaadi, V.K. Thakur, Ind. Crops Prod., 208 (2024) 117904. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117904>
3. L.T. Mika, E. Cséfalvay, Á. Németh, Chem. Rev., 118 (2018) 505–613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
4. C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, F. Mauriello, Chem. Soc. Rev., 49 (2020) 4273–4306. <https://doi.org/10.1039/D0CS00041H>
5. Z. Jiang, Y. Zeng, D. Hu, R. Guo, K. Yan, R. Luque, Green Chem., 25 (2023) 871–892. <https://doi.org/10.1039/D2GC03444A>
6. M.G. Davidson, S. Elgie, S. Parsons, T.J. Young, Green Chem., 23 (2021) 3154–3171. <https://doi.org/10.1039/D1GC00721A>
7. R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, Chem. Rev., 113 (2013) 1499–1597. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>
8. M. Masteri-Farahani, M. Ghahremani, M. Niakan, Energy Fuels, 39 (2025) 15225–15241. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c01511>

9. S. Wang, M. Zhang, D. Guo, J. Feng, H. Pan, *Fuel*, 363 (2024) 130991. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.130991>
10. Y. Wei, C. Li, C. Zhu, Y. Zhang, Z. Zhu, Y. Chen, X. Li, Y. Yan, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 138 (2022) 104439. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104439>
11. D. Gao, F. Han, G.I.N. Waterhouse, Y. Li, L. Zhang, *Biomass Conv. Bioref.*, 14 (2024) 13707–13719. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03512-y>
12. A.D.K. Deshan, L. Moghaddam, L. Atanda, H. Wang, J.P. Bartley, W.O.S. Doherty, D.W. Rackemann, *ACS Omega*, 8 (2023) 40442–40455. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05060>
13. V. Nejadshafiee, M.R. Islami, *Mater. Sci. Eng. C*, 101 (2019) 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.081>
14. K. Nakajima, M. Hara, *ACS Catal.*, 2 (2012) 1296–1304. <https://doi.org/10.1021/cs300103k>
15. W. Chen, X. Zhou, S. Shi, N. Thiphuong, M. Chen, *RSC Adv.*, 7 (2017) 7392–7400. <https://doi.org/10.1039/C6RA26010A>
16. G. Chen, Q. Sun, J. Xu, L. Zheng, J. Rong, B. Zong, *ACS Omega*, 6 (2021) 6798–6809. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05857>
17. S. Zhang, Z. Zheng, C. Zhao, L. Zhang, *ACS Omega*, 2 (2017) 6123–6130. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00771>
18. M. Sayed, N. Warlin, C. Hulteberg, I. Munslow, S. Lundmark, O. Pajalic, P. Tunå, B. Zhang, S.-H. Pyo, R. Hatti-Kaul, *Green Chem.*, 22 (2020) 5402–5413. <https://doi.org/10.1039/D0GC01422B>
19. L. Ricciardi, W. Verboom, J.-P. Lange, J. Huskens, *Sustain. Energy Fuels*, 6 (2022) 11–28. <https://doi.org/10.1039/D1SE01572A>
20. S. Körner, J. Albert, C. Held, *Front. Chem.*, 7 (2019) 661. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00661>
21. H. Kimura, M. Nakahara, N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. A*, 117 (2013) 2102–2113. <https://doi.org/10.1021/jp312002h>
22. L.-K. Ren, L.-F. Zhu, T. Qi, J.-Q. Tang, H.-Q. Yang, C.-W. Hu, *ACS Catal.*, 7 (2017) 2199–2212. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01802>
23. J. Wang, L. Zhu, Y. Wang, H. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 92 (2017) 1454–1463. <https://doi.org/10.1002/jctb.5144>