

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 24/11/2025.

JOÃO CARLOS ALVES MACEDO

**Produção de catalisadores bimetálicos suportados em biochar
para obtenção de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico
usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique
Rosa

Araraquara

2024

M141p

Macedo, João Carlos Alves

Produção de catalisadores bimetálicos suportados em biochar para obtenção de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio / João Carlos Alves Macedo. -- Araraquara, 2024

116 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: André Henrique Rosa

1. Suportes de catalisadores. 2. Biocarvão. 3. Lactonas. 4. Biomassa vegetal. 5. Ácido fórmico. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A síntese de compostos amplamente empregados nas indústrias cosmética, farmacêutica, têxtil e alimentícia, derivados de resíduos de biomassa, tem recebido considerável atenção devido à relevância da transição de uma economia fundamentada em fontes não renováveis para uma de base renovável. Este estudo representa uma potencial estratégia no avanço de catalisadores heterogêneos, visando superar as limitações presentes nos catalisadores existentes, tais como suscetibilidade ao envenenamento, lixiviação de metais e estabilidade térmica. O objetivo principal consiste na aplicação e elaboração de um protocolo eficaz para converter derivados de biomassa em produtos de valor agregado. Este trabalho almeja contribuir de maneira significativa para pesquisas que abordam a utilização integral da biomassa, apresentando-se como uma alternativa promissora. Destaca-se o papel desempenhado no desenvolvimento e aplicação de protocolos que propiciem a transição para uma economia fundamentada em princípios verdes.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The synthesis of compounds widely employed in the cosmetic, pharmaceutical, textile, and food industries, derived from biomass residues, has garnered considerable attention due to the significance of transitioning from an economy based on non-renewable sources to one rooted in renewable foundations. This study represents a potential strategy in advancing heterogeneous catalysts, aiming to overcome limitations inherent in existing catalysts, such as susceptibility to poisoning, leaching of metals, and thermal stability. The primary objective is the application and development of an effective protocol for converting biomass derivatives into value-added products. This work aims to contribute significantly to research addressing the comprehensive utilization of biomass, presenting itself as a promising alternative. Emphasis is placed on the role played in the development and application of protocols that facilitate the transition to an economy based on green principles

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Produção de catalisadores bimetálicos suportados em biochar para obtenção de - valerolactona a partir de ácido levulínico usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio"

AUTOR: JOÃO CARLOS ALVES MACEDO

ORIENTADOR: ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Química, pela Comissão Examinadora:



Documento assinado digitalmente
ANDRÉ HENRIQUE ROSA
Data: 24/05/2024 11:12:25-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP

Prof. Dr. FABIO MINORU YAMAJI (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Ambientais / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - Sorocaba

Profa. Dra. KELLY JOHANA DUSSAN MEDINA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP - Sorocaba

Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 24 de maio de 2024

DADOS CURRICULARES

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2020 - 2024 Doutorado em Química.
Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Área de concentração: Química Analítica
Título: Produção de catalisadores bimetálicos suportados em biochar para obtenção de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio
Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa
- 2022- atual Doutorado en Ciencia y Tecnología Agraria y Alimentaria
Universidad de Lleida, Lleida, Espanha.
Título: Extraction and characterization of dissolved organic matter from distinct soil, riverine and mouth regions with relevance for nutrient and contaminant bioavailability
Orientador: Prof. Dr. Pablo Lodeiro Fernandez
- 2018 - 2020 Mestre em Química.
Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Área de concentração: Química Analítica, Título: Aumento da adsorção de crômio, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato
Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa
- 2012 - 2017 Graduação em Química.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil
- 2013 - 2015 Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade de Coimbra, UC, Coimbra - Portugal, período sanduíche

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Universidad de Lleida – Lleida, Espanha

2022 – atual Vínculo: Personal Investigador predoctoral (PDI)

Escola Estadual Guiomar Camolesi Souza

2022 – 2022 Vínculo: Servidor público temporário

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq

2020 – 2022 Vínculo: Bolsista de doutorado

Escola Estadual Monteiro Lobato

2013 - 2013 Vínculo: Servidor público temporário

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

2013 – 2015 Vínculo: Bolsista

2018 – 2020 Vínculo: Bolsista de mestrado

Escola Estadual Monteiro Lobato

2013 - 2013 Vínculo: Servidor público

Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

2014 - 2014 Vínculo: Estagiário

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Workshop de curta duração “Cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC” (Carga horária: 6h) na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2014.

ESTÁGIOS E BOLSAS AUXÍLIO

1. Ajuda para a contratação de pessoal em formação no período de 2022 - 2025 da Agência de Gestión de Ayudas Universitarias y de Investigación (AGAUR – GenCat)
2. Bolsa de doutorado no período de 2020 a 2022 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

3. Bolsa de mestrado no período de 2018 a 2020 da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
4. Bolsa PLI (Programa de Licenciaturas Internacionais/CAPES) no período de 2013 a 2015, com graduação sanduíche na Universidade de Coimbra (Portugal) e realização de estágio laboratorial (“Síntese de Pirróis N-Aril substituídos para estudos de captura de CO₂”) sob orientação do Prof. Dr. Abílio Sobral.
5. Bolsa PIBID (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência/CAPES) no período de 2016 a 2018 com projeto sob orientação da Prof. Dr. João Batista Santos Jr.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados em periódicos

BURGOS MELO, HANSEL DAVID; DE SOUZA-ARAUJO, JULIANA; BENAVIDES GARZÓN, LAURA GERALDINE; **MACEDO, JOÃO CARLOS**; CARDOSO, RAFAEL; MANCINI, Sandro Donnini; HARRAD, STUART; Rosa, André Henrique. Concentrations and legislative aspects of PBDEs in plastic of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 906, p. 167349, 2024.

GÓMEZ-HERRERA, SANTIAGO; SANTACRUZ-SALAS, ANGIE P.; **ALVES MACEDO, JOÃO CARLOS**; BELTRÁN, JAVIER A.; PAZ, JUAN D.; MORALES, DIANA C.; ROSERO, JAMES A.; Rosa, André H. Ecotoxicological assessment of hospital wastewater: analysis of regression models. *International Journal of Environmental Studies*, v. 1, p. 1-19, 2022.

FRASCARELI, D.; CARDOSO-SILVA, S.; GONTIJO, E.S.J.; SILVEIRA, D.; **MACEDO, J. A.**; GUANDIQUE, M; CARLOS, V. M.; FRIESE, K.; ROSA, A. H. Benthic fluxes in a subtropical reservoir estimated by pore-water diffusion calculation. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 233, p. 104-118, 2022.

MACEDO, JOÃO CARLOS ALVES; GONTIJO, ERIK SARTORI JEUNON; HERRERA, SANTIAGO GÓMEZ ; RANGEL, ELIDIANE CIPRIANO ; KOMATSU, DANIEL ; LANDERS, RICHARD ; ROSA, ANDRÉ HENRIQUE. Organosulphur-

modified biochar: An effective green adsorbent for removing metal species in aquatic systems. *Surfaces and Interfaces*, v. 22, p. 100822, 2021.

DE ANDRADE, MINÉIA; MONTEIRO, ADNÍVIA; GONTIJO, ERIK; BUENO, CAROLINA; **MACEDO, JOÃO**; RANGEL, ELIDIANE; MELO, DARLLENE; MONTERO, JOSÉ; ROSA, ANDRÉ. Combined Analytical Py-GC/MS, SEM, FTIR and ¹³C NMR for Investigating the Removal of Trace Metals from Aqueous Solutions by Biochar. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, p. 1518-1530, 2020

MACEDO, JOÃO CARLOS ALVES; OLIVEIRA, LUCIANA CAMARGO DE; BOTERO, WANDER GUSTAVO; CARMO, JANAINA BRAGA DO. Absorção de CO₂ por extratos de clorofila: perspectiva de aplicações tecnológicas. *Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 16, p. 70-79, 2020.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

MACEDO, JOÃO CARLOS ALVES; et al. Acid-base properties of dissolved organic matter extracted from the Ebro River. In: ASLO 2023 Aquatic Sciences Meeting, 2023, Palma de Mallorca – ES.

MACEDO, JOÃO CARLOS ALVES; et al. Organosulfuração de biochar de bagaço de cana de açúcar para remoção de espécies metálicas de soluções aquosas. In: XIV LASE LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON AC ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY, 2019, Bento Gonçalves -RS. XIV Simpósio Latino-Americano de Química Analítica Ambiental, 2019. p. 291.

CARDOSO, B. A. A.; MORAIS, G. H.; BETTIM, H. C. M.; **MACEDO, J. C. A.**; et al. Os focos de aprendizagem docente: uma ferramenta para analisar as percepções do supervisor no PIBID no papel de coformador. In: IX Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química, 2017, Sertãozinho. Anais do IX EPPEQ - IFSP campus Sertãozinho - 2017, 2017.

MACEDO, J. C. A.; et al. Síntese de Pirróis N-Aril substituídos para estudos de captura de CO₂. In: XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, 2015, Coimbra. Livros de Resumo - XXIV Encontro Nacional da

Sociedade Portuguesa de Química, 2015

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E CONFERÊNCIAS

ASLO 2023 Aquatic Sciences Meeting, 2023, Palma de Mallorca – ES –
Apresentação de Pôster

Simpósio de pesquisa e inovação de materiais funcionais: Aumento da adsorção de cromo, cádmio, chumbo e níquel para biochars modificados com adição de grupos isotiocianatos. 2019. (Pôster)

XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Avaliador dos trabalhos apresentados. 2020

IX Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química: o foco da aprendizagem docente: uma ferramenta para analisar as percepções do supervisor do PIBID na função de coformador. 2017. (Pôster)

XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química: Síntese de pirróis substituídos por grupos aromáticos em azoto para estudos de captura de CO₂. 2015. (Pôster).

X Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica e IV Congresso de Pós-Graduação do IFSP. Avaliador de trabalhos acadêmicos apresentados no X Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica e no IV Congresso de Pós-Graduação do IFSP. 2019

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por ter concedido-me o dom da vida, mantendo-me sempre saudável e fortalecendo-me para superar as dificuldades encontradas ao longo do caminho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Processo: 141088/2020-6, pelo benefício da bolsa de doutorado no período de 2020-2022.

Agradeço ao Instituto de Química Unesp Araraquara e à Unesp Sorocaba, pelo seu corpo docente, pela direção e administração que me permitiram obter o título de Doutor em Química.

Agradeço ao orientador e professor Dr. André Henrique Rosa pelo seu empenho e apoio no desenvolvimento deste projeto, bem como pelo apoio que lhe foi oferecido durante o período limitado de tempo, bem como pelas correções e incentivos recebidos.

Ao Prof. Dr. Daniel Komatsu, pelas análises de FTIR e TGA, que contribuíram para a compreensão do material estudado.

A Prof^a Dr^a Elidiane Cipriano Rangel, pela análise de MEV e EDS no LAPTEC – Unesp Sorocaba, contribuindo para as análises de morfologia e composição.

Ao Prof. Dr. Richard Landers, pelas análises de XPS realizadas no Grupo de Física de Superfícies do Departamento de Física Aplicada - Instituto de Física "Gleb Wataghin", contribuindo para o entendimento da superfície dos materiais em desenvolvimento neste trabalho.

Ao Parque Tecnológico de Sorocaba pela estrutura, permitindo a realização da parte experimental deste trabalho durante a pandemia do COVID.

A minha mãe por estar presente em todos os momentos da minha existência, sempre me apoiando e me tornando a pessoa/profissional que sou hoje. Sempre esteve ao meu lado, escutando minhas queixas, alegrias e orientando-me para me tornar uma pessoa semelhante a ela, com princípios e determinação.

Ao meu irmão Jonathan, que é o meu eterno companheiro e amigo, e à sua esposa Aline, que sempre o cuida e está ao seu lado.

Ao meu afilhado Pietro, minha sobrinha Melissa e Beatriz, que deixaram a produção desse trabalho mais inspiradora.

Aos meus avós maternos, Benedito Carlos Alves (in memoriam) e Vera Lucia Alves (in memoriam), e à minha avó, Maria Josefa da Silva (in memoriam), que me ajudaram a ser quem sou hoje e, apesar de não estarem presentes, sempre farão parte das minhas conquistas.

Ao meu futuro marido Gustavo Mendes Pollis, meu companheiro de todas as horas, pelo amor e pelo apoio em todos os momentos, sempre me incentivando e me confortando nas horas mais difíceis.

Agradeço à minha família Tamara, Lucas, Wellington, Cláudia, Carol, Tiago e Pamela, que são minhas referências de vida.

Aos meus amigos Ana Paula, Isabela, Laíza, Renata Pelegrini, Carol Maia, Karina, Thalita, Marcela, Lauren e Adnivia, além do meu amigo William Max, que são extremamente especiais para mim, sempre presentes e atentos em todos os momentos da minha vida.

Agradeço aos meus amigos do GEA Cláudia, Dani, Paola e David pelo apoio, risadas e amizade incondicionais que me proporcionaram.

Aos meus amigos do Grupo de Investigación Ambiental da Universidade de Lleida, que foram uma grande rede de apoio durante a minha trajetória na Espanha.

A todos os meus amigos da pós-graduação, que sempre estiveram ao meu lado, proporcionando momentos de alegria e aprendizado, tornando-se amigos para sempre.

Obrigado a todos por participarem desta etapa da minha vida, me fazendo crescer, pessoalmente e profissionalmente.

*Voy a reír, voy a bailar
Vivir mi vida, la la la la
Voy a reír, voy a gozar
Vivir mi vida, la la la la*

*A veces llega la lluvia
Para limpiar las heridas
A veces solo una gota
Puede vencer la sequía*

*Y para qué llorar, pa' qué
Si duele una pena, se olvida
Y para qué sufrir, pa' qué
Si así es la vida, hay que vivirla, la la la*

Vivir mi vida - Marc Anthony

RESUMO

A substituição de recursos fósseis por matérias-primas renováveis derivadas de resíduos lignocelulósicos agrícolas e industriais é extremamente benéfica, uma vez que são abundantes e de baixo custo econômico. Muitos estudos relacionados a produção da conversão de ácido levulínico em γ -valerolactona na presença de ácido fórmico como fonte de H_2 estão sendo desenvolvidos. γ -valerolactona é uma substância que atualmente vem apresentando grandes aplicações como agente aromatizante, aditivo de combustível e solvente verde de baixa toxicidade. No entanto, a transição para uma economia de base verde só será bem-sucedida se for acompanhada de conquistas tecnológicas significativas, como novos catalisadores heterogêneos. Entre os catalisadores heterogêneos, os catalisadores bimetálicos suportados têm sido apontados como uma escolha interessante para hidrogenação do ácido levulínico à γ -valerolactona. O objetivo principal deste trabalho foi a preparação e o estudo de novos catalisadores heterogêneos bimetálicos suportados em biochar para uso em reação de hidrogenação seletiva do ácido levulínico para obtenção de γ -valerolactona. Foram preparados biochar provenientes do bagaço de cana de açúcar, brutos e modificados com Fe/Ru e Ca/Ru via “gelificação-pirólise”, proveniente do bagaço de cana-de-açúcar. A caracterização dos materiais sintetizados foi realizada utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP -OES). Os produtos obtidos foram quantificados por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG/MS). Os principais resultados mostraram que a modificação do biochar no método de gelificação com alginato suportou de forma satisfatória as partículas de Ru/Fe e Ru/Ca na superfície do biochar à temperatura pirolise de 500°C e teor de Ru à 3% (m/m). Na conversão de ácido levulínico a γ -valerolactona, a aplicação do material BC₅₀₀Fe/3%Ru apresentou um rendimento de 73,0 $\pm$ 9,2% (m/m) em condições experimentais de 0,5 g, 180°C por 3 horas enquanto o material BC₅₀₀Ca/3%Ru apresentou um rendimento de 53,0 $\pm$ 2,6% (m/m) em condições experimentais de 0,35 g, 165°C por 3h30 min. Ambos os sistemas contendo 0,004 mol de LA, 0,008 mol de FA e 10 mL de água. A presença de ferro ou cálcio na superfície do biochar contribuíram tanto para aumento da adsorção de ácido levulínico como no aumento da concentração de sítios superficiais básicos. O trabalho apresentou resultados promissores quanto ao desenvolvimento de novos catalisadores para obtenção γ -valerolactona a partir da conversão do ácido levulínico na presença de ácido fórmico em meio aquoso.

Palavras-chaves: catalisador bimetálico; biocarvão; γ -valerolactona; ácido levulínico; ácido fórmico

ABSTRACT

The replacement of fossil resources with renewable raw materials using agricultural and industrial lignocellulosic residues is of great value due to their abundance and low economic cost. Numerous studies are being conducted to produce and convert levulinic acid into γ -valerolactone, utilizing formic acid as a source of H_2 . γ -valerolactone is a substance that is currently showing major applications as a flavoring agent, fuel additive and low-toxicity green solvent. However, the transition to a bio-based economy will only be successful if it is accompanied by significant technological achievements, such as new heterogeneous catalysts. Among heterogeneous catalysts, supported bimetallic catalysts have been identified as an interesting choice for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. The primary focus of this research was the preparation and investigation of novel heterogeneous bimetallic catalysts supported on biochar, specifically designed for catalyzing the selective hydrogenation reaction of levulinic acid into γ -valerolactone. Raw biochar and biochar modified with Fe/Ru and Ca/Ru via "gelation-pyrolysis" were prepared, coming from sugarcane bagasse. The synthesized materials were characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), microscopy scanning electronics with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). The products obtained were quantified by gas chromatography coupled to mass spectroscopy (GC/MS). The main results showed that the modification of biochar in the alginate gelation method satisfactorily supported the Ru/Fe and Ru/Ca particles on the biochar surface at pyrolysis temperature 500°C and 3% Ru. In the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone, the application of the material BC₅₀₀Fe/3%Ru showed a yield of $73.0 \pm 9.2\%$ (w/w) under experimental conditions of 0.5 g, 180°C for 3 hours, while the material BC₅₀₀Ca/3%Ru showed a yield of $53.0 \pm 2.6\%$ (w/w) under experimental conditions of 0.35 g, 165°C for 3h30min. Both systems containing 4 mmol of LA, 8 mmol of FA and 10 mL of water. The presence of iron or calcium on the surface of the biochar contributed to both an increase in the adsorption of levulinic acid and an increase in the concentration of basic surface sites. This work shows promising results for the development of new catalysts to obtain γ -valerolactone from the conversion of levulinic acid in the presence of formic acid in an aqueous medium.

Keywords: bimetallic catalyst; biochar; valerolactone; levulinic acid; formic acid

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Emissões anuais de CO ₂ no mundo nos anos de 1850 – 2018 por combustíveis fósseis	24
Figura 2. Representação esquemática da molécula de celulose, hemicelulose e de um fragmento de lignina	26
Figura 3. Alguns dos produtos obtidos de moléculas de plataforma (destacadas) e suas aplicações potenciais.....	27
Figura 4. Representação esquemática da formação do 5-HMF a partir da hidrólise da celulose	28
Figura 5. Representação esquemática da formação de ácido fórmico e ácido levulínico partir da reidratação e rearranjos do 5-HMF	28
Figura 6. Representação esquemática da formação de gama-valerolactona pelas rotas de formação dos intermediários (a) ácido 4-hidroxipentanoico ou (b) α -angelica lactona, a partir da decomposição do ácido fórmico e reação com ácido levulínico.....	29
Figura 7. Pirólise da celulose: mecanismo de formação do biochar	35
Figura 8. Pirólise da celulose: mecanismo de formação do biochar	36
Figura 9. Esquema da fabricação de BC-Ca/Ru e BC-Fe/Ru.....	43
Figura 10. Difratoograma do BC ₃₀₀ Fe/1%Ru, BC ₃₀₀ Fe/5%Ru, BC ₅₀₀ Fe/3%Ru, BC ₇₀₀ Fe/1%Ru e BC ₇₀₀ Fe/5%Ru.....	54
Figura 11. Imagens de MEV das amostras BC ₃₀₀ Fe/1%Ru (a), BC ₃₀₀ Fe/5%Ru (b), BC ₅₀₀ Fe/3%Ru (c) , BC ₇₀₀ Fe/1%Ru (d) e BC ₇₀₀ Fe/5%Ru (e).....	56
Figura 12. Espectros de XPS das amostras (a) BC ₃₀₀ Fe/1%Ru, (b) BC ₃₀₀ Fe/5%Ru, (c) BC ₅₀₀ Fe/3%Ru, (d) BC ₇₀₀ Fe/1%Ru e (e) BC ₇₀₀ Fe/5%Ru ..	58
Figura 13. Curvas (a) DTG e (b) TGA das amostras BC ₃₀₀ Fe/1%Ru, BC ₃₀₀ Fe/5%Ru, BC ₅₀₀ Fe/3%Ru, BC ₇₀₀ Fe/1%Ru e BC ₇₀₀ Fe/5%Ru	61
Figura 14. Espectros de FTIR das amostras BC ₃₀₀ Fe/1%Ru, BC ₃₀₀ Fe/5%Ru, BC ₅₀₀ Fe/3%Ru, BC ₇₀₀ Fe/1%Ru e BC ₇₀₀ Fe/5%Ru, BC ₃₀₀ , BC ₅₀₀ e BC ₇₀₀	62
Figura 15. Solução marrom da filtração do material BC ₃₀₀ Ca/1%Ru e BC ₃₀₀ Ca/3%Ru após a reação de conversão do LA em GVL	64
Figura 16. Efeito da temperatura de pirólise na produção de GVL	65
Figura 17. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2 ⁴⁻¹ para produção de GVL usando BC ₅₀₀ Fe/3%Ru. Os painéis foram obtidos após a implementação da seleção direta usando um valor de p < 0.05	66
Figura 18. Gráfico de efeitos versus valor normal esperado indicando a influência de cada efeito na produção de GVL usando BC ₅₀₀ Fe/3%Ru. Os efeitos negligenciáveis estão próximos de zero e os efeitos essenciais estão longe de zero.	66
Figura 19. Gráfico de contorno (a) e resposta de superfície (b) do efeito da temperatura de reação e da massa do catalisador	67
Figura 20. Validação das condições ótimas e comparação com outros materiais. Condições experimentais: 4 mmol LA, 8 mmol FA, 0,5 g de material, 180°C durante 3h	70
Figura 21. Cromatograma da conversão de LA a GVL. Condições experimentais: 4 mmol LA, 8 mmol FA, 0,5 g de material, 180°C durante 3h	71

Figura 22. Reciclabilidade do BC ₅₀₀ 3%Ru na conversão de LA a GVL.....	72
Figura 23. Imagens MEV das amostras BC ₅₀₀ Fe/3%Ru após reação de conversão de ácido levulínico em GVL	74
Figura 24. O efeito da presença de trietilamina e formiato de sódio na conversão de LA em GVL (Condições: 4 mmol de LA, 8 mmol de FA, 0,5 g de BC ₅₀₀ Fe/3%Ru, 180 °C, 3 h).	75
Figura 25. Difratograma de BC ₅₀₀ Ca/3%Ru e BC ₅₀₀	79
Figura 26. Curvas de (a)DTG e (b)TG das amostras BC ₅₀₀ e BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	80
Figura 27. Micrografias eletrônicas e mapas da composição de (a) BC ₅₀₀ , (b) BC ₅₀₀ Ca/3%Ru, (c) Alginato ₅₀₀ Ca e (d) amostra BC ₅₀₀ Ca (todas aplicadas em 1000x)	81
Figura 28. Espectros infravermelhos das amostras de biomassa, BC ₅₀₀ e BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	83
Figura 29. Espectros de XPS deconvolutos das amostras (a) BC ₅₀₀ e (b) BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	84
Figura 30. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2 ⁴⁻¹ para produção de GVL usando BC ₅₀₀ Ca/3%Ru. Os painéis foram obtidos após a implementação da seleção direta usando um valor de p < 0.05	87
Figura 31. Gráfico de efeitos versus valor normal esperado indicando a influência de cada efeito na produção de GVL usando BC ₅₀₀ Ca/3%Ru. Os efeitos negligenciáveis estão próximos de zero e os efeitos essenciais estão longe de zero	88
Figura 32. Gráfico de contorno (a) e resposta de superfície (b) do efeito da temperatura de reação e da massa do catalisador	89
Figura 33. Validação das condições ótimas e comparação com outros materiais. Condições experimentais: 4 mmol LA, 8 mmol FA, 0,35 g de amostras de catalisadores, 165°C por 3h30 min.	92
Figura 34. Diagrama esquemático para descrever a sinergia dos sítios Ru-Ca de BC ₅₀₀ Ca/3%Ru na produção de GVL	93
Figura 35. Estudos de reciclabilidade catalítica para BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	94
Figura 36. Diagramas de Sankey para custos de catalisadores. Detalhamento dos contribuintes para o custo da produção de BC ₅₀₀ Ru/3%Ru e BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processo de produção das partículas de Ru/Ca e Ru/Fe suportadas em biochar.....	43
Tabela 2. Planejamento fatorial fracionário inicial 2^{4-1} , utilizando BC ₅₀₀ Fe/3%Ru representados por valores de nível inferior (-1), médio (0) e superior (+1) para cada variável.	47
Tabela 3. Planejamento fatorial fracionário inicial 2^{4-1} , utilizando BC ₅₀₀ Ca/3%Ru representados por valores de nível inferior (-1), médio (0) e superior (+1) para cada variável.	47
Tabela 4. Planejamento fatorial fracionário em termos de valores codificados utilizado para amostra BC ₅₀₀ Fe/3%Ru	48
Tabela 5. Planejamento fatorial fracionário em termos de valores codificados utilizado para amostra BC ₅₀₀ Ca/3%Ru.....	48
Tabela 6. Planejamento de composto central em termos de valores codificados utilizado para amostra BC ₅₀₀ Fe/3%Ru	49
Tabela 7. Planejamento de composto central em termos de valores codificados utilizado para amostra BC ₅₀₀ Ca/3%Ru.....	50
Tabela 8. Análise da composição elementar do BC ₃₀₀ Fe/1%Ru, BC ₃₀₀ Fe/5%Ru, BC ₅₀₀ Fe/3%Ru, BC ₇₀₀ Fe/1%Ru e BC ₇₀₀ Fe/5%Ru.....	55
Tabela 9. Teor para as composições das ligações químicas (%) de carbono (C1s), rutênio (Ru3d), oxigênio (O1s) e ferro (Fe2p) do BC ₃₀₀ Fe/1%Ru, BC ₃₀₀ Fe/5%Ru, BC ₅₀₀ Fe /3%Ru, BC ₇₀₀ Fe/1%Ru e BC ₇₀₀ Fe/5%Ru	59
Tabela 10. Principais bandas presentes nas amostras de biochar não modificadas (300°C, 500°C e 700°C) e as amostras modificadas BC ₃₀₀ Fe/1%Ru, BC ₃₀₀ Fe/5%Ru, BC ₅₀₀ Fe/3%Ru, BC ₇₀₀ Fe/1%Ru e BC ₇₀₀ Fe/5%Ru	63
Tabela 11. Análise de variância (ANOVA) com valor $p < 0,05$ para a superfície de resposta do experimento de composto central para o rendimento da produção de GVL	68
Tabela 12. Análise de teste t bicaudal ($\alpha = 0,05$) entre rendimento GVL previsto e experimental.....	69
Tabela 13. Lixiviação de Ru e Fe e rendimento da produção de GVL para materiais constituídos de Ru e/ou Fe (Condições: 4 mmol de LA, 8 mmol de FA, 0,50 g de material, 180°C, 3 h).....	73
Tabela 14. Análise da composição elementar do BC ₅₀₀ Fe/3%Ru antes e após 5 ciclo de reação de conversão do ácido levulínico em GVL. Todos os resultados são expressos em percentagem da composição dos elementos	74
Tabela 15. Análise da composição elementar de BC ₅₀₀ Ca/3%Ru, BC ₅₀₀ , BC ₅₀₀ Ca e Alginato ₅₀₀ Ca por EDS. Todos os resultados são expressos em percentagem de composição dos elementos.	82
Tabela 16. Teor das composições de ligações químicas (%) de carbono (C1s) e rutênio (Ru3d) das amostras BC ₅₀₀ e BC ₅₀₀ Ca/3%Ru.....	85
Tabela 17. Resultados da composição elementar (em %) por EDS e rendimento GVL das amostras BC _x Ca/3%Ru em diferentes temperaturas (x= 300, 500 e 700°C)	86

Tabela 18. Análise de variância (ANOVA) com valor $p < 0,05$ para a superfície de resposta do experimento de composto central para o rendimento da produção de GVL	90
Tabela 19. Análise de teste t bicaudal ($\alpha = 0,05$) entre rendimento GVL previsto e experimental.....	91
Tabela 20. Lixiviação de Ru e rendimento da produção de GVL dos materiais catalisador BC ₅₀₀ 3%Ru e BC ₅₀₀ Ca/3%Ru. (Condições: 4 mmol de LA, 8 mmol de FA, 0,35 g de amostras de catalisador, 165°C, 3h30 min).	95
Tabela 21. Condições de reação e resultados da produção de GVL com catalisadores relatados neste trabalho e na literatura	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-HMF - 5-hidroximetil-furfural

BC – Biochar bruto

BC₃₀₀Ca/3%Ru – Catalisador de cálcio e rutênio (3%) em biochar de biomassa pirolisado a 300°C

BC₃₀₀Fe/1%Ru – Catalisador de ferro e rutênio (1%) em biochar de biomassa pirolisado a 300°C

BC₃₀₀Fe/5%Ru – Catalisador de ferro e rutênio (5%) em biochar de biomassa pirolisado a 300°C

BC₅₀₀Ca/3%Ru – Catalisador de cálcio e rutênio (3%) em biochar de biomassa pirolisado a 500°C

BC₅₀₀Fe/3%Ru – Catalisador de ferro e rutênio (3%) em biochar de biomassa pirolisado a 500°C

BC₇₀₀Ca/3%Ru – Catalisador de cálcio e rutênio (3%) em biochar de biomassa pirolisado a 700°C

BC₇₀₀Fe/1%Ru – Catalisador de ferro e rutênio (1%) em biochar de biomassa pirolisado a 700°C

BC₇₀₀Fe/5%Ru – Catalisador de ferro e rutênio (5%) em biochar de biomassa pirolisado a 700°C

BM - Biomassa do bagaço de cana

DRX – Difração de raios -X

DTG - Termogravimetria derivada

EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

F- Valor-F em estatística

FA – Ácido fórmico

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

gl – grau de liberdades

GVL - γ - valerolactona

ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

LA – Ácido levulínico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

n – número de replicas

p- Probabilidade

PI – Intervalo de previsão

SE - Erro padrão para previsão

TG - Análise termogravimétrica

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

Capítulo I - Fundamentação científica	22
1. Fundamentação científica	23
1.1. Resíduos da biomassa lignocelulósica uma alternativa para obtenção de produtos derivados de fontes não renováveis	23
1.2. Síntese e aplicação de GVL	29
1.3. Catalise heterogênea: aplicação do biochar como suporte catalítico de catalisadores metálicos em reações de hidrogenação	30
Capítulo II - Objetivo	38
2. Objetivo geral	39
2.1. Objetivos específicos	39
Capítulo III – Materiais e Métodos	40
3.1. Reagentes	41
3.2. Síntese das partículas de Ru/Ca e Ru/Fe suportadas em biochar	41
3.4. Caracterização dos materiais produzidos	44
3.4.1. Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier	44
3.4.2. Análise de XPS	44
3.4.3. Difração de Raios X (XRD)	45
3.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)	45
3.4.5. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X com energia dispersiva (EDS)	46
3.5. Testes preliminares para produção de GVL utilizando BC _x Ca/3%Ru ou BC _x Fe/y%Ru (x= 300, 500 ou 700°C / y= 1, 3 ou 5) como catalisador	46
3.6. Análise estatística da produção de GVL tendo BC ₅₀₀ Ca/3%Ru ou BC ₅₀₀ Fe/3%Ru como catalisador	47
3.6.1. Planejamento fatorial fracionário	47
3.6.2. Superfície de resposta de central composto	49
3.7. Análise dos produtos de hidrogenação do ácido levulínico	50
3.8. Custos estimados para BC ₅₀₀ Fe/3%Ru e BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	51
Capítulo IV – Resultados (a)	52
Seção I. Produção de γ -valerolactona a partir da conversão ácido levulínico usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio sobre catalisadores de ferro/rutênio suportados em biochar	52
Resumo do Capítulo IV - Seção I	53

4.1.1. Caracterização dos catalisadores BC _x Fe/y%Ru (x= 300, 500 ou 700°C / y= 1, 3 ou 5)	54
4.1.1.1. Análise de DRX	54
4.1.1.2. Análise de MEV e EDS	55
4.1.1.3. Análise de XPS	57
4.1.1.4. Curvas TG/DTG	61
4.1.1.5. Análise de FTIR	62
4.1.2. Efeito da temperatura de pirólise e teor de Ru na produção de GVL	63
4.1.3. Análise estatística da produção de GVL com BC ₅₀₀ Fe/3%Ru como catalisador	65
4.1.3.1. Planejamento fatorial fracionário	65
4.1.3.2. Superfície de resposta: Composto central	67
4.1.4. Validação das condições ótimas em comparação com outras amostras	70
4.1.5. Reciclabilidade do catalisador bimetálico BC ₅₀₀ Fe/3%Ru	71
4.1.6. Investigação da lixiviação de Ru e Fe	72
4.1.7. Efeito da presença de trietilamina e formiato na conversão de LA para produção de rendimento de GVL	75
4.1.8. Conclusão do Capítulo IV - Seção I	76
Seção II. Desenvolvimento de catalisadores de cálcio/rutênio suportados em biochar para conversão de ácido levulínico em γ- valerolactona usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio	77
Resumo do Capítulo IV - Seção II	78
4.2.1. Caracterização do catalisador BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	79
4.2.1.1. Análise de DRX	79
4.2.1.2. Curvas TG/DTG	80
4.2.1.3. Análises de MEV, EDS e ICP-OES	81
4.2.1.4. Análise de FTIR	83
4.2.1.5. Análise de XPS	84
4.2.2. Efeito da pirólise de temperatura na produção de GVL - BC _x Ca/3%Ru (x= 300, 500 e 700°C)	86
4.2.3. Análise estatística da produção de GVL com BC ₅₀₀ Ca /3%Ru como catalisador	87
4.2.3.1. Planejamento fatorial fracionário	87
4.2.3.2. Superfície de resposta: Composto central	89

4.2.4. Validação das condições ótimas em comparação com outras amostras	92
4.2.5. Reciclabilidade do catalisador bimetálico BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	94
4.2.6. Investigação da lixiviação de Ru de BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	95
4.2.7. Conversão do ácido levulínico à GVL com catalisadores relatado na literatura em comparação com esse trabalho	95
4.2.8. Conclusão do Capítulo IV - Seção II	97
Capítulo V – Custos estimados	98
5. Custos estimados na produção de BC ₅₀₀ Fe/3%Ru e BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	99
Capítulo VI – Conclusões gerais e sugestões	102
6.1. Conclusões gerais	103
6.2. Propostas para estudos futuros	104
Referências Bibliográficas	105
7. Referências bibliográficas	106

Capítulo I - Fundamentação científica

1. Fundamentação científica

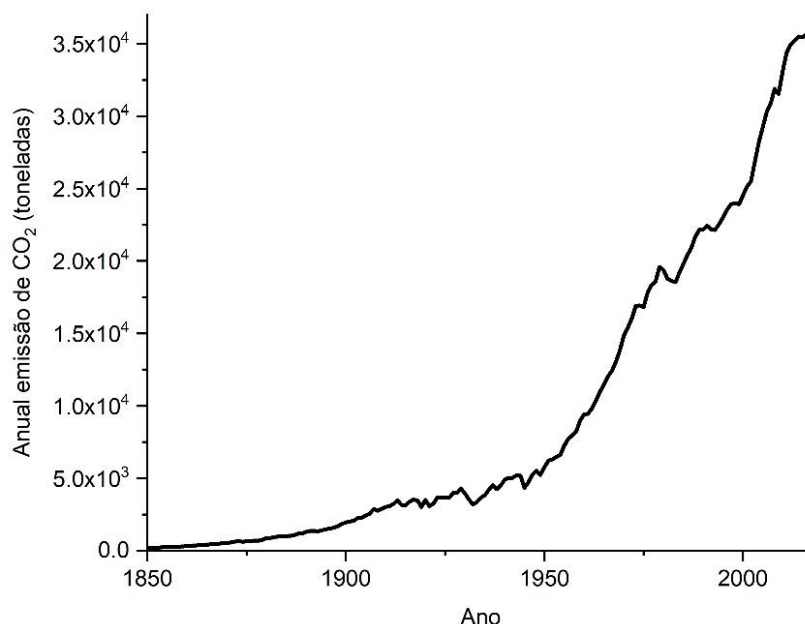
1.1. Resíduos da biomassa lignocelulósica uma alternativa para obtenção de produtos derivados de fontes não renováveis

A taxa de crescimento industrial e econômico no século XXI tem aumentado de forma exponencial. A indústria química tornou-se extremamente dependente de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) e, conseqüentemente, as petroquímicas e refinarias tornaram-se "monopólio" nesse segmento (Galembeck et al., 2009). Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) são finitos, ou seja, esses recursos globais acabarão. Além disso, devido à grande variação de preços e à distribuição desigual no planeta, a procura pela substituição desses recursos tem se intensificado atualmente (Galembeck et al., 2009).

A ameaça de escassez desses combustíveis fósseis é uma questão que vem sendo debatida há décadas e a relação entre reservas/produção (R/P) pode fornecer uma estimativa de quanto tempo ainda será possível utilizar esses combustíveis fósseis (Ritchie and Roser, 2020). Uma revisão estatística da British Petroleum sobre Energia Mundial de 2016 concluiu que ainda há 115 anos de produção de carvão e aproximadamente 50 anos de produção de petróleo e gás (Ritchie and Roser, 2020). Essa previsão é apenas uma estimativa estatística e poderá variar de acordo com as tecnologias desenvolvidas para o extrato de combustíveis e o consumo, bem como o impacto desses no meio ambiente.

Na **Figura 1** é possível observar a quantidade de dióxido de carbono (CO_2) emitido anualmente por meio da queima de combustíveis fósseis no mundo. É possível notar, portanto, que as emissões de CO_2 anuais continuam a crescer de forma constante, o que contribui para o efeito estufa e para o aumento do aquecimento global (Ritchie and Roser, 2020).

Figura 1. Emissões anuais de CO₂ no mundo nos anos de 1850 – 2018 por combustíveis fósseis



Fonte: Adaptado de CO₂ Emissions - Our World in Data, n.d.

Dessa forma, devido à exploração e ao uso intensivo de recursos fósseis para a produção de calor, energia e produtos químicos, que, como mencionado, têm causado a escassez desses recursos, além de causar diversos danos ambientais. Sendo assim, uma maior preocupação com o desenvolvimento sustentável, com foco na utilização de recursos de baixo impacto ambiental, que forneçam a mesma quantidade de calor, energia e produtos químicos derivados de recursos fósseis, é indispensável (Feng et al., 2018).

Antes da Revolução Industrial, quando não havia máquinas a vapor, o uso de biomassa representava 85% do consumo mundial de energia e apenas pequenas quantidades de carvão eram usadas pela sociedade (Goldemberg, 2009). A tendência de utilização da biomassa como fonte de energia e fonte de produtos de valor agregado emergiu nas últimas décadas do século 20 e tem crescido, principalmente devido ao aumento do número de tecnologias desenvolvidas nesse período para a conversão energética e tratamento da biomassa, para aplicações em pequenas e grandes escalas (Goldemberg, 2009).

Os resíduos da biomassa lignocelulósica apresentam as características de uma boa matéria-prima, sendo este um recurso sustentável, acessível, renovável e que pode fornecer a mesma quantidade de calor, energia e produtos

químicos derivados dos recursos fósseis. O uso de resíduos de biomassa pode ter o potencial de contribuir para o equilíbrio e descarbonização da atmosfera, tendo em vista a sua vantagem de ser neutra em carbono (libera apenas a quantidade de CO₂ absorvida pelo vegetal durante o seu crescimento) (Jiang et al., 2017).

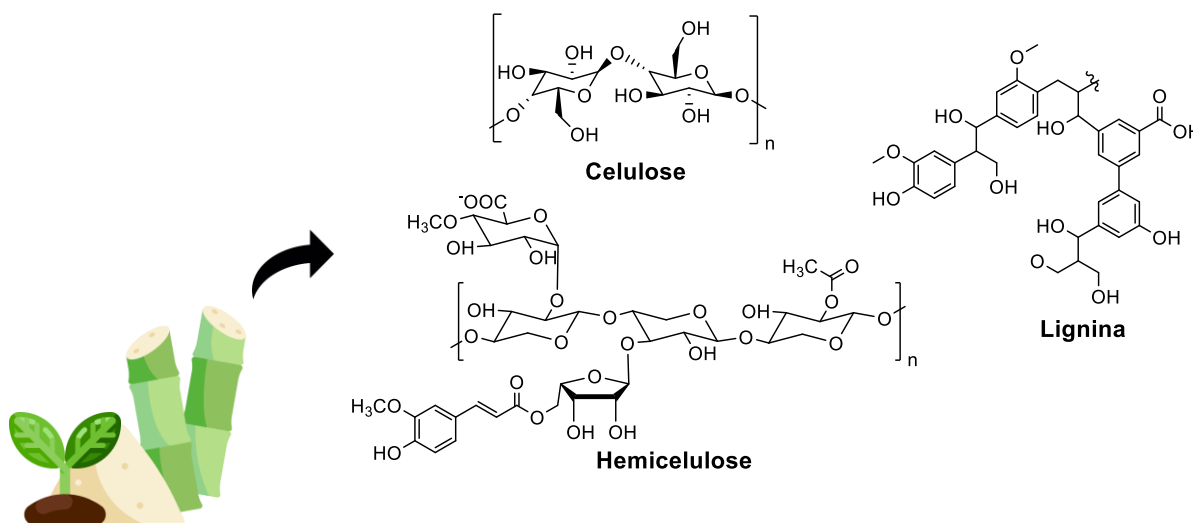
Os resíduos de biomassa lignocelulósica, como palha de milho, bagaço da cana-de-açúcar, palha de arroz, são rejeitos produzidos por setores agrícolas, agroindustriais e silvicultura (Ishizaki and Hasumi, 2013), que contém: hemicelulose (20%-35%) que são polímeros de açúcar com cinco carbonos; celulose (35%-50%) que são polímeros de glucose com seis carbonos e lignina (10%-25%) que são polímeros de fenol (Wei et al., 2017).

A celulose é o polímero mais abundante presente na parede estrutural das biomassas lignocelulósicas, sendo este um polímero linear (**Figura 2**) composto pela sequência de resíduos β -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes formando o homopolímero de anidroglicose com ligações β -D (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas (Pasangulapati et al., 2012). A organização espacial do homopolímero de anidroglicose é caracterizada pelas ligações de hidrogênio intramoleculares e pela associação das moléculas em agregados com estrutura cristalina definida, o que confere uma alta resistência à tensão e à insolubilidade em diversos solventes, inclusive a água (Santos et al., 2012).

A hemicelulose é um polissacarídeo ramificado (**Figura 2**), que geralmente contém entre 50-200 unidades monoméricas, sendo estas compostas por diferentes monômeros como glicose, xilose, manose, galactose, arabinose e ácidos urônicos (Pasangulapati et al., 2012). Estruturalmente são mais parecidos com a celulose do que com a lignina, mas, ao contrário da celulose, ela não forma microfibras, mas sim interage por ligações de hidrogênio com a celulose, dando-lhe mais estabilidade e flexibilidade (Chen, 2015).

A lignina é um heteropolímero amorfo aromático **Figura 2**, que consiste em três unidades distintas de fenilpropanos: álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico (Pasangulapati et al., 2012). A lignina exerce um papel protetor na estrutura da biomassa, atuando como uma barreira protetora contra enzimas no processo de hidrólise enzimática. Além disso, está intimamente ligada à celulose e à hemicelulose (Pasangulapati et al., 2012; Rajesh Banu et al., 2019).

Figura 2. Representação esquemática da molécula de celulose, hemicelulose e de um fragmento de lignina



Fonte: Autoria própria

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia do Brasil, há uma projeção de crescimento da oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultura para 1402 milhões de toneladas em 2030 no Brasil (Lúcia de Moraes et al., 2017).

Atualmente, o aproveitamento de resíduos da biomassa, como o bagaço de cana de açúcar, tem sido usado como fonte de energia (vapor e eletricidade) e também como matéria prima para a produção de etanol de segunda geração nas usinas sucroalcooleiras, sendo utilizado 90% do bagaço disponível para este fim (aproximadamente 144 milhões de toneladas em 2030) (Lúcia de Moraes et al., 2017). Os 10% restantes do bagaço de cana disponíveis (cerca de 16 milhões de toneladas em 2030) podem ser utilizados para outras finalidades, como fornecer matéria-prima para biorrefinarias e produzir produtos químicos amplamente utilizados na indústria de cosméticos, farmacêuticas, têxtil e alimentícia (Lúcia de Moraes et al., 2017; Tuck, 2012).

A conversão industrial do resíduo da biomassa lignocelulósica em produtos de valor agregado é relevante, pois permite a obtenção de diversas moléculas importantes (**Figura 3**, como o furfural, o 5-hidroximetil-furfural (5-HMF), o ácido levulínico, o γ -valerolactona e o ácido furfurílico, que podem ser aplicados na produção de plásticos, solventes, combustíveis e outros produtos em diversos setores industriais (Gallo and Trapp, 2017). Moléculas como 2-

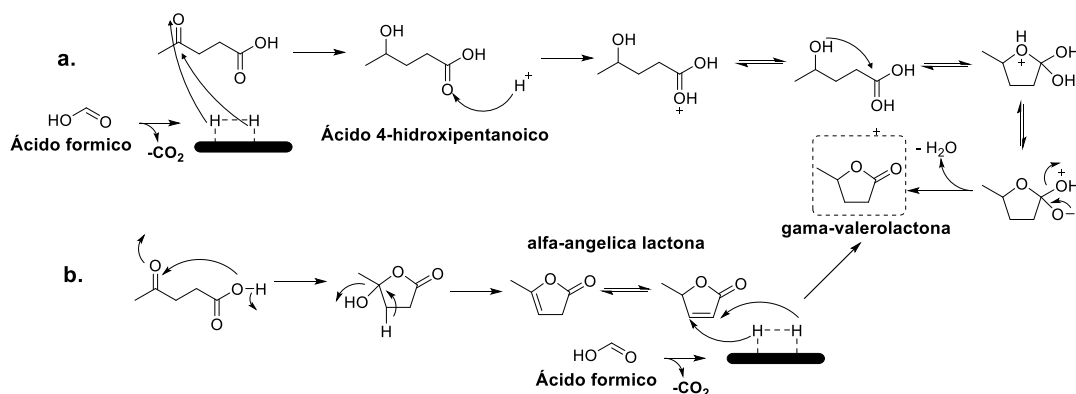
1.2. Síntese e aplicação de GVL

É uma substância renovável e biodegradável podendo ser usada como aromatizador ou aditivo de combustível, além de ser um meio de reação verde com baixa toxicidade (dose letal de 50%, para ratos de 8800 mg kg⁻¹) (Singh et al., 2018).

A utilização como solvente GVL tem demonstrado eficácia na sintetização de produtos químicos derivados da biomassa, como na aplicação em um sistema bifásico (GVL e solução aquosa de ácido clorídrico) para a modificação da celulose, com a formação de ácido levulínico e ácido fórmico (**Figura 5**), produzindo GVL em alto rendimento (Wettstein et al., 2012). O GVL é um solvente altamente versátil, podendo ser utilizado em diversas reações em biorrefinais que envolvam produtos químicos bio-baseados. (Dutta et al., 2019).

No setor energético, a aplicação de GVL como combustível, não é aconselhável, devido que em comparação com os combustíveis fósseis, o GVL tem menor densidade energética e maior solubilidade em água, o que limita sua aplicação direta (Dutta et al., 2019). Alguns autores sugerem que como aditivo de combustível seu desempenho é favorável. Bereczky et al., (2014) relataram que a adição de GVL na mistura diesel-biodiesel fóssil pode contribuir no combate à poluição do ar, devido ser favorável para a redução nas emissões de gases poluentes na atmosfera (CO, hidrocarboneto total e fumaça), tendo uma redução de 47% na emissão de material particulado em comparação com o diesel 100% fóssil.

Figura 6. Representação esquemática da formação de gama-valerolactona pelas rotas de formação dos intermediários (a) ácido 4-hidroxipentanoico ou (b) α -angelica lactona, a partir da decomposição do ácido fórmico e reação com ácido levulínico



Fonte: Adaptado de Dutta et al. (2019)

A rota sintética para obtenção de GVL, como mostrado na **Figura 6**, pode ser feita a partir da reação entre o ácido levulínico e o ácido fórmico, sendo que o ácido fórmico pode atuar como fonte de hidrogênio necessário para a conversão subsequente do ácido levulínico em GVL (Dutta et al., 2019). Como também mostrado na **Figura 6**, a hidrogenação do ácido levulínico pode ocorrer por dois mecanismos de reação: (a) pela hidrogenação do grupo cetona presente no ácido levulínico levando à formação do intermediário instável ácido 4-hidroxipentanoico, que sofre desidratação e subsequente uma esterificação intramolecular, resultado no fechamento do anel e na formação do GVL e (b) pela desidratação do ácido levulínico para α -angelica lactona seguida por sua hidrogenação para GVL (Abdelrahman et al., 2014).

Em geral, a produção de GVL a partir do LA necessita de uma fonte externa de hidrogênio, geralmente gás hidrogênio como doador, o que pode causar problemas devido ao alto custo e transporte inconveniente, além de ser produzido a partir de combustíveis fósseis (Feng et al., 2018) . Uma alternativa para substituição do gás hidrogênio para a produção de GVL é o uso de ácido fórmico (FA). FA é obtido simultaneamente com LA durante a hidrólise da celulose (Valentini et al., 2019) . Além disso, o FA pode ser decomposto em H_2 e CO_2 por meio de reações catalíticas, assim usar um catalisador heterogêneo, neste caso, é altamente desejável (Xiao et al., 2016) .

1.3. Catalise heterogênea: aplicação do biochar como suporte catalítico de catalisadores metálicos em reações de hidrogenação

Catalisadores são fundamentais no desenvolvimento de tecnologias para converter os produtos das biomassas em produto de maior valor agregado, como em combustíveis e produtos químicos (ácido fórmico, ácido levulínico, GVL, ciclohexanona, caprolactama etc.). Em questões de valores econômicos, estima-se que o mercado global de catalisadores seja de aproximadamente US\$ 15 bilhões, mais de 35% do PIB global foi associado a tecnologias catalíticas e 95% dos produtos industriais foram produzidos por processos catalíticos (Lee et al., 2017)

Para aplicação nas reações de conversão dos produtos das biomassas em produto de valor agregado, os estudos mais recentes foram desenvolvidos

sobre o uso de catalisadores heterogêneos, por razões econômicas e ambientais, devido que estes permitem:

- Ter reações simples e obter produtos fáceis de separação
- Recuperar e reciclar o material suportado
- Fácil intensificação do processo, com capacidade em usar em sistemas de fluxo contínuo e até a nível industrial

Todas as transformações relatadas nos tópicos 1.1 e 1.2 só são possíveis e eficientes com o auxílio de catalisadores. Os processos de hidrogenação do ácido levulínico mediado por ácido fórmico requer o emprego de catalisadores metálicos, sendo mais frequente o uso do rutênio (Ru). O rutênio apresenta atividade catalítica superior à dos catalisadores baseados em paládio e platina, porém tendo como desvantagem custo elevado (Valentini et al., 2019).

Em estudos recentes, Feng et al. (2018) relataram que a presença de catalisador de rutênio-carbono (Ru/C) pode promover a conversão de LA em GVL usando FA como fonte de hidrogênio (Feng et al., 2018). Eles obtiveram um rendimento GVL de 80,75% (m/m) usando 10 g mol⁻¹ (LA) de catalisador e 150 mL mol⁻¹ (LA) de trietilamina a 160°C por 180 min. Ruppert et al. (2016) chegaram a conclusões semelhantes utilizando a conversão Ru/C (Cl)HR após 5 h de reação a 190°C.

Catalisadores heterogêneos à base de Ru mostraram-se eficientes na hidrogenação de LA com FA em meio aquoso, o que está relacionado à diminuição de sua amplitude energética e à decomposição favorável de FA em H₂ e CO₂ na presença de água (Ashokraju et al., 2018). Gao et al., (2018) desenvolveram uma série de catalisadores heterogêneos suportados em Ru para a produção de GVL a partir da hidrogenação de ácido levulínico com ácido fórmico e descobriram que o catalisador Ru/ZrO₂ com < 3% (m/m) Ru era mais ativo, mas observou-se a necessidade de prepará-lo por um processo sol-gel e dopagem com 0,1% de SiO₂ para evitar a lixiviação do metal e estabilizar a fase tetragonal de zircônia e garantir a reciclagem do catalisador. A maior dificuldade encontrada pelos autores foi em questão a estabilidade dos catalisadores, pois a reação de conversão ocorre em condições ácidas e a decomposição do ácido fórmico em Ru pode formar CO que envenena o catalisador (Gao et al., 2018a).

Outros autores desenvolveram catalisadores para a aplicação na produção de GVL, visando a questão do uso de metais não-nobres, devido ao

fator econômico, uma vez que os metais não nobres são de maior disponibilidade, menor custo e podem apresentar mesma eficiência que os metais nobres. Ashokraju et al., 2018) utilizou para a hidrogenação em fase vapor do ácido levulínico usando o ácido fórmico como fonte de hidrogênio o catalisador a base de Cu ($\text{Cu/Fe}_2\text{O}_3$), onde o catalisador a 10% (m/m) de Cu se apresentou mais eficiente para a produção do GVL.

Avanços foram feitos estudando a eficiência dos sistemas catalíticos bimetálicos (Ruppert et al., 2016a) que possibilitam uma combinação apropriada de metais preciosos e metais não preciosos para reduzir os custos da preparação do catalisador sem sacrificar o desempenho catalítico e aumentar a estabilidade dos catalisadores. Grigorev et al., (2021) introduziram cobalto em um catalisador heterogêneo de nanopartículas de RuO_2 e observaram uma redistribuição de Ru dentro do suporte polimérico aumentando assim a taxa de reação de hidrogenação de LA (Grigorev et al., 2021). O mesmo efeito sinérgico foi observado na interação entre Ru-Ni, levando à interação para melhorar a eficiência do catalisador bimetálico Ru-Ni na hidrogenação do LA para formar γ -valerolactona (Kasar et al., 2019).

O suporte do catalisador também foi relatado como altamente importante para a eficiência dos sistemas catalíticos, e o biochar provou ser um candidato promissor para apoiar partículas de Ru na conversão de LA em GVL

Portanto, cada vez mais atenção tem sido aplicada no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos estáveis, contendo em sua estrutura partículas metálicas, devido a melhor capacidade de recuperação destes (Mian and Liu, 2018). Há diversos suportes catalíticos de partículas metálicas relatados na literatura, como: carvão ativado, alumina, sílica, MOFs (metais orgânicos cristalinos), hidróxidos duplos lamelares, MIPs (polímeros molecularmente impressos), óxidos, biochar, etc (Bounoukta et al., 2023).

Tendo como objetivo o uso integral da biomassa em processos das biorefinarias, o biochar como material de suporte para as partículas metálicas, é de uso promissor para o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo. As características estrutural e funcional do biochar, são favoráveis para a aplicação deste como suporte para as partículas metálicas, devido mais especificamente as suas propriedades de superfície, porosidade, grupos funcionais (Li, Qiu, et al.,

2017) e além desse ser um subproduto da conversão termoquímica da biomassa.

O biochar é um material rico em carbono, que é produzido da decomposição térmica da biomassa rica em matéria orgânica em atmosfera com baixo teor de oxigênio (de Andrade et al., 2020). Estes podem ser obtidos a partir de uma variedade de matérias-primas, na maioria dos casos resíduos agrícolas, como bagaço de cana-de-açúcar (Zhou et al., 2013), hastes de algodão(Xiong et al., 2013; Zhang et al., 2014), palha de arroz (Li et al., 2014; Qian et al., 2013), entre outros detritos orgânicos.

O subproduto da pirólise da biomassa é um material rico em carbono estável e poros, que apresenta demasiadas estruturas aromáticas, bem-organizadas (de Andrade et al., 2020). Em geral o biochar é produzido em temperaturas altas (200°C – 900°C) e em velocidade lenta de aumento de temperatura (2°C a 5°C/min), para garantir um maior rendimento da fração sólido e menor dos produtos gasosos e líquidos (Andrade et al., 2020).

Os parâmetros para o processo de pirólise, principalmente o tipo de biomassa e a temperatura do reator, são de suma importância para a qualidade do biochar, como avaliado no trabalho de Bueno (2017), havendo um aumento dos poros do material de 1,8 m² g⁻¹ para 473,7 m² g⁻¹ com o aumento da temperatura de pirólise de 250°C a 600°C.

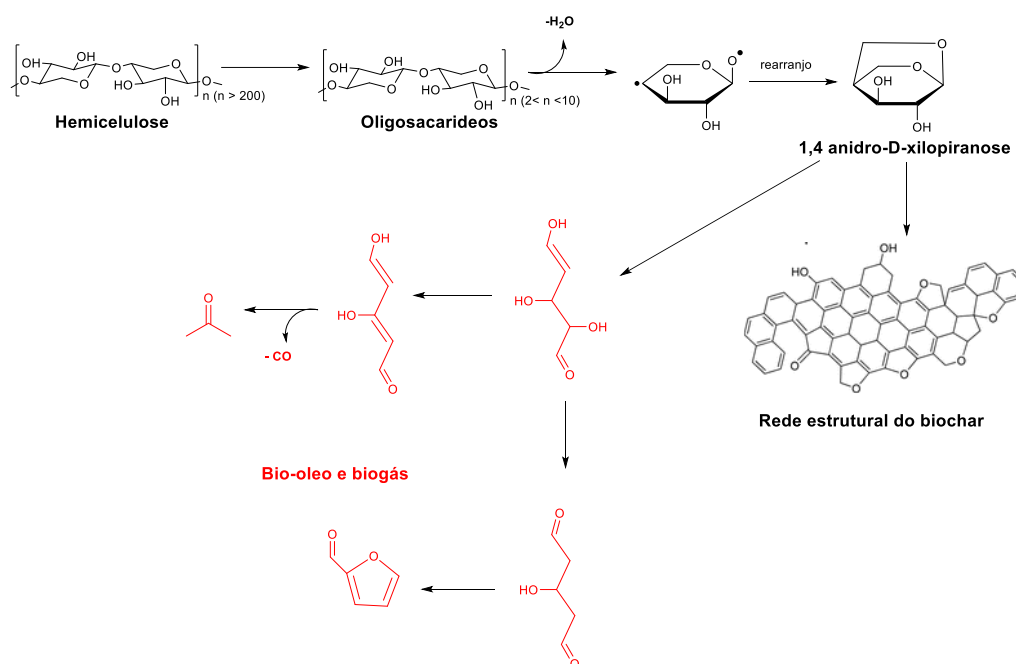
A temperatura também influencia diretamente o rendimento do biochar, com o aumento da temperatura temos um menor rendimento, devido que na fase da pirólise o material volátil da biomassa é liberado na forma de H₂O, CO, HCN, NH₃, etc, resultando em um menor rendimento e um aumento no teor de carbono fixo do biochar (Liu et al., 2015). Macedo et al., (2021) verificaram a influência da temperatura na produção do biochar a partir do bagaço de cana de açúcar, onde foi possível observar que o aumento de temperatura (300°C – 700°C) levou a uma diminuição do material volátil (37,46% - 2,34%) e um aumento no carbono fixo (51,54% - 83,94%) do biochar.

Como citado anteriormente, a biomassa é composta principalmente por hemicelulose, celulose e lignina e cada componente é pirolisado em diferentes temperaturas e apresenta diferentes mecanismos para a formação do biochar. A decomposição da hemicelulose ocorre a partir de 200°C, seguida da celulose, que é decomposta a partir de 300°C e da lignina, que é decomposta a 600°C,

uma vez que as decomposições podem ser sobrepor. Esse processo é classificado como decomposição primária, e é nessa etapa que ocorre a maior degradação da biomassa (Rangabhashiyam and Balasubramanian, 2019). Acima de 600°C o processo de pirólise é denominado decomposição secundária onde com o aumento da temperatura do processo, reações secundárias ocorrem na matriz sólida (Rangabhashiyam and Balasubramanian, 2019).

Em pirólise acima de 600°C as reações secundárias ocorrem na fase de vapor ou na fase sólido, sendo predominante a formação de gases com mínima formação de biochar (Rangabhashiyam and Balasubramanian, 2019), e as amostras tendem a estabilizar o rendimento de produção, onde portanto, a temperatura de pirólise não é mais um parâmetro significativo no rendimento mássico.

Na pirólise da celulose temos dois mecanismos predominante pela diminuição da polimerização, quais sejam: (1) decomposição e carbonização da celulose em baixas temperaturas e em taxas de aquecimentos lentas e (2) a volatilização rápida acompanhada da formação de levoglucosano a altas temperaturas e taxas de aquecimentos rápidos (Liu et al., 2015). Na pirólise da celulose (**Figura 7**), inicialmente ocorre a despolimerização para oligossacarídeos, seguido da quebra da ligação glucosídica que gera o d-glucopiranoose que sofre um rearranjo intramolecular para formar o levoglucosano (Liu et al., 2015). O levoglucosano por desidratação forma o levoglucosenona, que por sua vez pode sofrer desidratação, descarboxilação, aromatização e condensação intramolecular para a formação do biochar (Liu et al., 2015).

Figura 8. Pirólise da celulose: mecanismo de formação do biochar

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2015)

O mecanismo exato da pirólise da lignina ainda não está completamente elucidado, sendo isto devido a estrutura da lignina ser mais complexa que a estrutura da celulose e da hemicelulose e a dificuldade de se observar a formação de radicais no processo de pirólise (Liu et al., 2015). Liu et al., (2015) descreve que uma reação radical livre é o mecanismo dominante envolvido na pirólise da lignina, onde estes radicais livres são gerados pela quebra da ligação β -O-4 da lignina e colidem entre si sofrendo desidratação e condensação até a formação do biochar.

Materiais à base de carbono são amplamente utilizados como suportes catalíticos em reações químicas, devido às suas propriedades pertinentes para suporte ao catalisador, como ser um material altamente poroso, rico em carbono e podendo ser modificado por tratamento ácido/base, impregnação de metais, modificações físicas e químicas (Lee et al., 2017)

A impregnação de metais no biochar é uma das alternativas promissoras para o desenvolvimento de catalisadores metálicos suportados por biochar. Essa modificação além de contribuir para as propriedades catalíticas do biochar aumentando a densidade de carga no material, pode otimizar as propriedades magnéticas do sólido com adição de partículas magnéticas na superfície do

material (Rajapaksha et al., 2016). Li et al., (2017) modificou o biochar por impregnação bimetálica de nanopartículas de Ni/Fe para atuar com catalisador na redução do poluente 1,1,1-tricloroetano, onde a aplicação deste material modificado aumentou de 42,3% para 99,3% a eficiência na remoção do poluente do meio aquoso, além de um aumento na propriedade magnética do material, que contribuiu para uma maior facilidade na separação do biochar do meio aquoso.

Assim, embora resinas, polímeros ou zeólitos contendo sítios ativos sejam amplamente pesquisados para uso na síntese de derivados de valor agregado da biomassa, como a conversão de ácido levulínico em γ -valerolactona (Amarasekara and Hasan, 2015; Dutta et al., 2019; Tang et al., 2014; Yan et al., 2014), o biochar vem atraído interesse como suporte para estabilizar e dispersar partículas metálicas devido sua estrutura porosa e grande área superficial, podendo apresentar uma grande capacidade catalítica para aplicação em processos em biorefinarias (Xiong et al., 2017).

Assim, é altamente esperado avaliar o potencial do biochar como material catalítico, principalmente na aplicação de conversão dos derivados de biomassa em produtos de valor agregado.

Capítulo VI – Conclusões gerais e sugestões

6.1. Conclusões gerais

- A modificação da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar permitiu produzir material com atividade catalítica para aplicação na obtenção de produtos de valor agregado, esses também derivados da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar;
- A modificação química dos biochar via impregnação metálica com ambas as composições Fe/Ru e Ca/Ru levou a um aumento na atividade catalítica para obtenção de GVL em comparação ao material precursor. As temperaturas de pirólise e os teores de metal influenciaram de modo significativo o tipo de material obtido, as formas de metais e grupos funcionais formados na superfície dos biochar. Esse processo levou à obtenção de biochars, com melhores resultados tendo sido obtidos na temperatura de pirólise de 500°C e com 3% de Ru em ambas as composições Fe/Ru e Ca/Ru;
- O método de preparação dos catalisadores via processo de “gelificação-pirólise” permitiu a incorporação dos metais nos suportes com valor teórico aproximado do estimado (3%), sendo, portanto, considerado um processo satisfatório;
- Os catalisadores bimetálicos mostraram melhor desempenho que os monometálicos. A presença de um metal não nobre na composição do material indicou uma sinergia entre as partículas metálicas e o suporte. Ambos os metais presentes (Ca e Fe) contribuíram tanto para aumento da adsorção de ácido levulínico como no aumento da concentração de sítios superficiais básicos;
- Os designs experimentais adotados, planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} e resposta de superfície – composto central, foram bem representativos estatisticamente, evidenciando os parâmetros de maior influência no rendimento da produção de GVL, sendo eles para ambos os materiais BC₅₀₀Fe/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru, a temperatura da reação e a massa do catalisador;

- Os resultados encontrados neste trabalho permitem concluir que o reaproveitamento de resíduos da biomassa em conjunto com a impregnação de metais via gelificação-pirólise, se apresenta como interessante para produção de catalisadores, a serem utilizados em reações de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona, sem a presença de aditivos.

Referências Bibliográficas

7. Referências bibliográficas

1. Abdelrahman, O.A., Heyden, A., Bond, J.Q., 2014. Analysis of kinetics and reaction pathways in the aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to form γ -Valerolactone over Ru/C. *ACS Catal.*
2. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33.
3. Alabi, O., Olanrewaju, A.A., Afolabi, T.J., 2019. Process optimization of adsorption of Cr(VI) on adsorbent prepared from *Bauhinia rufescens* pod by Box-Behnken Design.
4. Alves Macedo, J.C., Sartori Jeunon Gontijo, E., Gómez Herrera, S., Rangel, E.C., Komatsu, D., Landers, R., Rosa, A.H., 2021. Organosulphur-modified biochar: An effective green adsorbent for removing metal species in aquatic systems. *Surfaces and Interfaces* 22, 100822.
5. Amarasekara, A.S., Hasan, M.A., 2015. Pd/C catalyzed conversion of levulinic acid to γ -valerolactone using alcohol as a hydrogen donor under microwave conditions. *Catal Commun* 60, 5–7.
6. Ananth, A., Gregory, D.H., Mok, Y.S., 2015. Synthesis, Characterization and Shape-Dependent Catalytic CO Oxidation Performance of Ruthenium Oxide Nanomaterials: Influence of Polymer Surfactant. *Applied Sciences* 2015, Vol. 5, Pages 344-358 5, 344–358.
7. Andrade, M., Monteiro, A.S.C., Gontijo, E.S.J., Bueno, C., Macedo, J., Rangel, E., Melo, D., Montero, I., Rosa, A.H., 2020. Combined Analytical Py-GC-MS, Py-GC/MS, SEM, FTIR and ^{13}C NMR for Investigating the Removal of Trace Metals from Aqueous Solutions by Biochar 00, 1–13.
8. Ashokraju, M., Mohan, V., Murali, K., Rao, M.V., Raju, B.D., Rao, K.S.R., 2018. Formic acid assisted hydrogenation of levulinic acid to γ - valerolactone over ordered mesoporous Cu/Fe₂O₃ catalyst prepared by hard template method. *Journal of Chemical Sciences* 130, 16.

9. Baddour, F.G., Snowden-Swan, L., Super, J.D., Van Allsburg, K.M., 2018. Estimating Precommercial Heterogeneous Catalyst Price: A Simple Step-Based Method. *Org Process Res Dev* 22, 1599–1605.
10. Badgujar, K.C., Wilson, L.D., Bhanage, B.M., 2019. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*
11. Bardestani, R., Biriaei, R., Kaliaguine, S., 2020. Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Ru Particles Supported on Mildly Oxidized Biochar. *Catalysts* 2020, Vol. 10, Page 934 10, 934.
12. Bereczky, Á., Lukács, K., Farkas, M., Dóbbé, S., Bereczky, Á., Lukács, K., Farkas, M., Dóbbé, S., 2014. Effect of γ -Valerolactone Blending on Engine Performance, Combustion Characteristics and Exhaust Emissions in a Diesel Engine. *Natural Resources* 5, 177–191.
13. Bounoukta, C.E., Megías-Sayago, C., Navarro, J.C., Ammari, F., Ivanova, S., Centeno, M.Á., Odriozola, J.A., 2023. Functionalized Biochars as Supports for Ru/C Catalysts: Tunable and Efficient Materials for γ -Valerolactone Production. *Nanomaterials* 13, 1129.
14. Carolina de Castro Bueno. Biochar: caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos Sorocaba, 2017. 1–158.
15. Chen, D., Zheng, Z., Zhang, F., Ke, R., Sun, N., Wang, Yonghao, Wang, Yongjing, 2022. Fe@Fe₂O₃-loaded biochar as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for organic pollutants removal. *Water Science and Technology* 85, 2797–2810.
16. Chen, H., 2015. Lignocellulose biorefinery conversion engineering, in: *Lignocellulose Biorefinery Engineering*.
17. Chen, H., Xu, Q., Li, H., Liu, J., Liu, X., Huang, G., Yin, D., 2021. Catalytic Transfer Hydrogenation of Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone Over Ni Supported on Equilibrium Fluid-Catalytic-Cracking Catalysts. *Catal Letters* 151, 538–547.
18. CO₂ emissions - Our World in Data [WWW Document], n.d. URL <https://ourworldindata.org/co2-emissions> (acessado 27.01.24).

19. Cui, L., Wei, X., Li, J., Chang, G., Huang, X., Han, D., 2017. Structure and Saccharification of Sugarcane Bagasse Pretreated with Acid Coupled Alkaline 104–107.
20. Du, Q., Li, G., Zhang, S., Song, J., zhao, Y., Yang, F., 2020. High-dispersion zero-valent iron particles stabilized by artificial humic acid for lead ion removal. *J Hazard Mater.*
21. Dutta, S., Yu, I.K.M., Tsang, D.C.W., Ng, Y.H., Ok, Y.S., Sherwood, J., Clark, J.H., 2019. Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chemical Engineering Journal* 372, 992–1006.
22. Elazazy, M.S., Issa, A.A., Al-Mashreky, M., Al-Sulaiti, M., Al-Saad, K., 2018. Application of fractional factorial design for green synthesis of cyano-modified silica nanoparticles: Chemometrics and multifarious response optimization. *Advanced Powder Technology* 29, 1204–1215.
23. Elkhailifa, S., Parthasarathy, P., Mackey, H.R., Al-Ansari, T., Elhassan, O., Mansour, S., McKay, G., 2022. Biochar development from thermal TGA studies of individual food waste vegetables and their blended systems. *Biomass Convers Biorefin* 1, 1–18.
24. Eltaweil, A.S., Abdelfatah, A.M., Hosny, M., Fawzy, M., 2022. Novel Biogenic Synthesis of a Ag@Biochar Nanocomposite as an Antimicrobial Agent and Photocatalyst for Methylene Blue Degradation. *ACS Omega* 7, 8046–8059.
25. Eslami, S., Ebrahimzadeh, M.A., Biparva, P., 2018. Green synthesis of safe zero valent iron nanoparticles by *Myrtus communis* leaf extract as an effective agent for reducing excessive iron in iron-overloaded mice, a thalassemia model. *RSC Adv* 8, 26144–26155.
26. Fellay, C., Yan, N., Dyson, P.J., Laurenczy, G., 2009. Selective Formic Acid Decomposition for High-Pressure Hydrogen Generation: A Mechanistic Study. *Chemistry – A European Journal* 15, 3752–3760.
27. Feng, J., Gu, X., Xue, Y., Han, Y., Lu, X., 2018. Production of γ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source. *Science of The Total Environment* 633, 426–432.

28. Galembeck, F., Barbosa, C.A.S., Sousa, R.A. de, 2009. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. *Quim Nova*.
29. Gallo, J.M.R., Trapp, M.A., 2017. The chemical conversion of biomass-derived saccharides: An overview. *J Braz Chem Soc*.
30. Gao, Y., Zhang, H., Han, A., Wang, J., Tan, H.-R., Tok, E.-S., Jaenicke, S., Chuah, G.-K., 2018. Ru/ZrO₂ Catalysts for Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid with Formic Acid/Formate Mixtures: Importance of Support Stability. *ChemistrySelect* 3, 1343–1351.
31. Goldemberg, J., 2009. Biomassa e energia. *Quim Nova*.
32. Grigorev, M.E., Mikhailov, S.P., Bykov, A. V., Sidorov, A.I., Tiamina, I.Y., Vasiliev, A.L., Nikoshvili, L.Z., Matveeva, V.G., Plentz Meneghetti, S.M., Sulman, M.G., Sulman, E.M., 2021. Mono- and bimetallic (Ru-Co) polymeric catalysts for levulinic acid hydrogenation. *Catal Today* 378, 167–175.
33. Huang, J., Yang, S., Xu, Y., Zhou, X., Jiang, X., Shi, N., Cao, D., Yin, J., Wang, G., 2014. Fe₂O₃ sheets grown on nickel foam as electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 713, 98–102.
34. Hung, C.M., Huang, C.P., Hsieh, S.L., Tsai, M.L., Chen, C.W., Dong, C. Di, 2020. Biochar derived from red algae for efficient remediation of 4-nonylphenol from marine sediments. *Chemosphere* 254, 126916.
35. Ibrahim, A., Liu, X., Uguna, C.N., Sun, C., 2023. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper based bimetallic catalysts derived from metal-organic frameworks. *Materials Today Sustainability* 23, 100424.
36. Ishizaki, H., Hasumi, K., 2013. Ethanol Production from Biomass, in: *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems*.
37. Jiang, Y., van der Werf, E., van Ierland, E.C., Keesman, K.J., 2017. The potential role of waste biomass in the future urban electricity system. *Biomass Bioenergy*.
38. Jing, P., Gan, T., Qi, H., Zheng, B., Chu, X., Yu, G., Yan, W., Zou, Y., Zhang, W., Liu, G., 2019. Synergism of Pt nanoparticles and iron oxide

- support for chemoselective hydrogenation of nitroarenes under mild conditions. *Chinese Journal of Catalysis* 40, 214–222.
39. Kasar, G.B., Medhekar, R.S., Bhosale, P.N., Rode, C. V., 2019. Kinetics of Hydrogenation of Aqueous Levulinic Acid over Bimetallic Ru-Ni/MMT Catalyst. *Ind Eng Chem Res* 58, 19803–19817.
 40. Kim, H., Hong, H.J., Jung, J., Kim, S.H., Yang, J.W., 2010. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *J Hazard Mater* 176, 1038–1043.
 41. Lee, J., Kim, K.H., Kwon, E.E., 2017. Biochar as a Catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
 42. Li, Hongbo, Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q., 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178, 466–478.
 43. Li, Hui, Qiu, Y. Feng, Wang, X. Li, Yang, J., Yu, Y. Jiang, Chen, Y. Qin, Liu, Y. Di, 2017. Biochar supported Ni/Fe bimetallic nanoparticles to remove 1,1,1-trichloroethane under various reaction conditions. *Chemosphere* 169, 534–541.
 44. Li, H., Qu, R., Li, C., Guo, W., Han, X., He, F., Ma, Y., Xing, B., 2014. Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. *Bioresour Technol*.
 45. Li, M., Liu, Y., Lin, X., Tan, J., Yang, S., Li, H., 2021. One-step upgrading of bio-based furfural to γ -valerolactone via HfCl_4 -mediated bifunctional catalysis. *RSC Adv* 11, 35415.
 46. Li, P., Jiang, E.Y., Bai, H.L., 2011. Fabrication of ultrathin epitaxial γ - Fe_2O_3 films by reactive sputtering. *J Phys D Appl Phys* 44, 075003.
 47. Liang, H., Zhu, C., Ji, S., Kannan, P., Chen, F., 2022. Magnetic Fe_2O_3 /biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water. *Biochar* 4, 1–13.
 48. Liu, W.J., Jiang, H., Yu, H.Q., 2015. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chem Rev* 115, 12251–12285.

49. Lopes, W.A., Fascio, M., 2004. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Quim Nova* 27, 670–673.
50. Lúcia de Moraes, S., Peres Massola, C., Maziero Maziero Saccoccio, E., Pereira da Silva, D., Basile Tukoff Guimarães, Y., 2017. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. *REVISTA IPT TECNOLOGIA E INOVAÇÃO*.
51. Mian, M.M., Liu, G., 2018. Recent progress in biochar-supported photocatalysts: Synthesis, role of biochar, and applications. *RSC Adv* 8, 14237–14248.
52. Mihet, M., Dan, M., Barbu-Tudoran, L., Lazar, M.D., Blanita, G., 2020. Controllable H₂ Generation by Formic Acid Decomposition on a Novel Pd/Templated Carbon Catalyst. *Hydrogen*.
53. Morgan, D.J., 2015. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surface and Interface Analysis* 47, 1072–1079.
54. Muñoz-Márquez, D.B., Wong-Paz, J.E., Contreras-Esquivel, J.C., Rodriguez-Herrera, R., Aguilar, C.N., 2019. Extraction of Phenolic Compounds From *Coriandrum sativum* L. and *Amaranthus hybridus* L. by Microwave Technology. *Polyphenols in Plants* 185–190.
55. Noraini, M.N., Abdullah, E.C., Othman, R., Mubarak, N.M., 2016. Single-route synthesis of magnetic biochar from sugarcane bagasse by microwave-assisted pyrolysis. *Mater Lett* 184, 315–319.
56. Oladipo, A.A., Ifebajo, A.O., 2018. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: Two-stage adsorber analysis. *J Environ Manage* 209, 9–16.
57. Pasangulapati, V., Ramachandriya, K.D., Kumar, A., Wilkins, M.R., Jones, C.L., Huhnke, R.L., 2012. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresour Technol*.
58. Qian, W., Zhao, A.Z., Xu, R.K., 2013. Sorption of As(V) by Aluminum-Modified Crop Straw-Derived Biochars. *Water Air Soil Pollut*.
59. Rafiq, M.K., Bachmann, R.T., Rafiq, M.T., Shang, Z., Joseph, S., Long, R., 2016. Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical

- Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. *PLoS One* 11, e0156894.
60. Rajapaksha, A.U., Chen, S.S., Tsang, D.C.W., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, N.S., Ok, Y.S., 2016. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 148, 276–291.
 61. Rajesh Banu, J., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Poornima Devi, T., Gunasekaran, M., Kim, S.H., Kumar, G., 2019. A review on biopolymer production via lignin valorization. *Bioresour Technol.*
 62. Rangabhashiyam, S., Balasubramanian, P., 2019. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. *Ind Crops Prod* 128, 405–423.
 63. Ritchie, H., Roser, M., 2020. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. *Our World in Data*.
 64. Rodríguez, V.I., Mendow, G., Sánchez, B.S., García, J.R., Pujro, R.A., de Miguel, S.R., Veizaga, N.S., 2023. Ruthenium Catalysts Supported on Hydrothermally Treated Carbon from Rice Husk: The Effect of Reduction Temperature on the Hydrogenation Reaction of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *Processes* 2023, Vol. 11, Page 1421 11, 1421.
 65. Rolison, D.R., Hagans, P.L., Swider, K.E., Long, J.W., 1999. Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt–Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity. *Langmuir* 15, 774–779.
 66. Ruppert, A.M., Jędrzejczyk, M., Sneka-Płatek, O., Keller, N., Dumon, A.S., Michel, C., Sautet, P., Grams, J., 2016a. Ru catalysts for levulinic acid hydrogenation with formic acid as a hydrogen source. *Green Chemistry* 18, 2014–2028.
 67. Ruppert, A.M., Jędrzejczyk, M., Sneka-Płatek, O., Keller, N., Dumon, A.S., Michel, C., Sautet, P., Grams, J., 2016b. Ru catalysts for levulinic acid hydrogenation with formic acid as a hydrogen source. *Green Chemistry* 18, 2014–2028.

68. Santos, F.A., Queiróz, J.H. de, Colodette, J.L., Fernandes, S.A., Guimarães, V.M., Rezende, S.T., 2012. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quim Nova*.
69. Serrano-Ruiz, J.C., Braden, D.J., West, R.M., Dumesic, J.A., 2010a. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Appl Catal B* 100, 184–189.
70. Serrano-Ruiz, J.C., Braden, D.J., West, R.M., Dumesic, J.A., 2010b. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Appl Catal B* 100, 184–189.
71. Shao, Y., Ba, S., Sun, K., Gao, G., Fan, M., Wang, J., Fan, H., Zhang, L., Hu, X., 2022. Selective production of γ -valerolactone or 1,4-pentanediol from levulinic acid/esters over Co-based catalyst: Importance of the synergy of hydrogenation sites and acidic sites. *Chemical Engineering Journal* 429, 132433.
72. Singh, B.K., Kim, Y., Kwon, S., Na, K., 2019. Selective Catalytic Transfer Hydrogenolysis of Glycerol to 2-Isopropoxy-Propan-1-ol over Noble Metal Ion-Exchanged Mordenite Zeolite. *Catalysts* 2019, Vol. 9, Page 885 9, 885.
73. Singh, H., Iyengar, N., Yadav, R., Rai, A., Sinha, A.K., 2018. Facile conversion of levulinic acid to γ -valerolactone using a high surface area magnetically separable Ni/NiO catalyst. *Sustain Energy Fuels* 2, 1699–1706.
74. Sterenzon, E., Vadivel, V.K., Gerchman, Y., Luxbacher, T., Narayanan, R., Mamane, H., 2022. Effective Removal of Acid Dye in Synthetic and Silk Dyeing Effluent: Isotherm and Kinetic Studies. *ACS Omega* 7, 118–128.
75. Su, J.-Z., Wang, C.-C., Zhang, M.-Y., Zong, X.-B., Huang, X.-F., Deng, Z.-H., Xiang, P., 2023. Advances and perspectives of iron/biochar composites: Application, influencing factors and characterization methods. *Ind Crops Prod* 205, 117496.
76. Tan, L., Sun, C., Wang, Y., Wang, T., Wu, G.L., He, H., Zheng, J., 2020. Changes in biochar properties in typical loess soil under a 5-year field experiment. *J Soils Sediments* 20, 340–351.

77. Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Hu, L., Sun, Y., Liu, S., Lei, T., Lin, L., 2014. Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, 608–620.
78. Tuck, C.O., 2012. Valorization of biomass: Deriving more value from waste (Science (695)). *Science* (1979) 338, 604.
79. Valentini, F., Kozell, V., Petrucci, C., Marrocchi, A., Gu, Y., Gelman, D., Vaccaro, L., 2019. Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. *Energy Environ Sci* 12, 2646–2664.
80. Van Allsburg, K.M., Tan, E.C.D., Super, J.D., Schaidle, J.A., Baddour, F.G., 2022. Early-stage evaluation of catalyst manufacturing cost and environmental impact using CatCost. *Nature Catalysis* 2022 5:4 5, 342–353.
81. Wang, C., Qiu, C., Song, Z., Gao, M., 2022. A novel Ca/Mn-modified biochar recycles P from solution: mechanisms and phosphate efficiency. *Environ Sci Process Impacts* 24, 474–485.
82. Wang, H., Ding, G., Liu, Y., Zhang, J., Li, Y., Zhu, Y., 2021. Highly effective production of levulinic acid and γ -valerolactone through self-circulation of solvent in a continuous process. *React Chem Eng* 6, 1811–1818.
83. Wang, L., Wang, J., Yan, W., He, C., Shi, Y., 2020. MgFe₂O₄-biochar based lanthanum alginate beads for advanced phosphate removal. *Chemical Engineering Journal* 387, 123305.
84. Wang, R., Chen, L., Zhang, X., Zhang, Q., Li, Y., Wang, C., Ma, L., 2018. Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over Ru/Al₂O₃–TiO₂ catalyst under mild conditions. *RSC Adv* 8, 40989–40995.
85. Wei, H., Yingting, Y., Jingjing, G., Wenshi, Y., Junhong, T., 2017. Lignocellulosic Biomass Valorization: Production of Ethanol, in: *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. Elsevier, pp. 601–604.
86. Wettstein, S.G., Alonso, D.M., Chong, Y., Dumesic, J.A., 2012. Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems. *Energy Environ Sci*.

87. Wojciechowska, J., Jędrzejczyk, M., Grams, J., Keller, N., Ruppert, A.M., 2019. Enhanced Production of γ -Valerolactone with an Internal Source of Hydrogen on Ca-Modified TiO_2 Supported Ru Catalysts. *ChemSusChem* 12, 639–650.
88. Wu, J., Zeng, R.J., Zhang, F., Yuan, Z., 2019. Application of iron-crosslinked sodium alginate for efficient sulfide control and reduction of oilfield produced water. *Water Res* 154, 12–20.
89. Xiao, C., Goh, T.W., Qi, Z., Goes, S., Brashler, K., Perez, C., Huang, W., 2016. Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone over Few-Layer Graphene-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catal* 6, 593–599.
90. Xiong, X., Yu, I.K.M., Cao, L., Tsang, D.C.W., Zhang, S., Ok, Y.S., 2017. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresour Technol* 246, 254–270.
91. Xiong, Z., Shihong, Z., Haiping, Y., Tao, S., Yingquan, C., Hanping, C., 2013. Influence of NH_3/CO_2 Modification on the Characteristic of Biochar and the CO_2 Capture. *Bioenergy Res*.
92. Xu, Y., Liu, Y., Liu, S., Tan, X., Zeng, G., Zeng, W., Ding, Y., Cao, W., Zheng, B., 2016. Enhanced adsorption of methylene blue by citric acid modification of biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Environmental Science and Pollution Research* 23, 23606–23618.
93. Yan, K., Lafleur, T., Jarvis, C., Wu, G., 2014. Clean and selective production of γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid catalyzed by recyclable Pd nanoparticle catalyst. *J Clean Prod* 72, 230–232.
94. Yu, C., Wang, M., Dong, X., Shi, Z., Zhang, X., Lin, Q., 2017. Removal of Cu(II) from aqueous solution using Fe_3O_4 -alginate modified biochar microspheres. *RSC Adv* 7, 53135–53144.
95. Yu, Z., Lu, X., Xiong, J., Li, X., Bai, H., Ji, N., 2020. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone with Formic Acid as Internal Hydrogen Source. *ChemSusChem*.
96. Zeng, S., Kan, E., 2022. Sustainable use of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ modified biochar for phosphorus recovery and tetracycline removal from water. *Science of The Total Environment* 839, 156159.

- 97.** Zhang, X., Zhang, S., Yang, H., Feng, Y., Chen, Y., Wang, X., Chen, H., 2014. Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂-ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂. Chemical
- 98.** Zhou, Changyu, Li, Xiangcun, Jiang, Helong, Ding, Yu, He, Gaohong, Guo, Jiao, Chu, Zhong, Yu, Guihua, Zhou, C, Li, X, Jiang, H, He, G, Guo, J, Chu, Z, Ding, Y, Yu, G, 2021. Pulverizing Fe₂O₃ Nanoparticles for Developing Fe₃C/N-Codoped Carbon Nanoboxes with Multiple Polysulfide Anchoring and Converting Activity in Li-S Batteries. Adv Funct Mater 31, 2011249.
- 99.** Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Fang, J., Sun, Y., Cao, X., 2013. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. Chemical Engineering Journal.