

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. Difrátograma 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

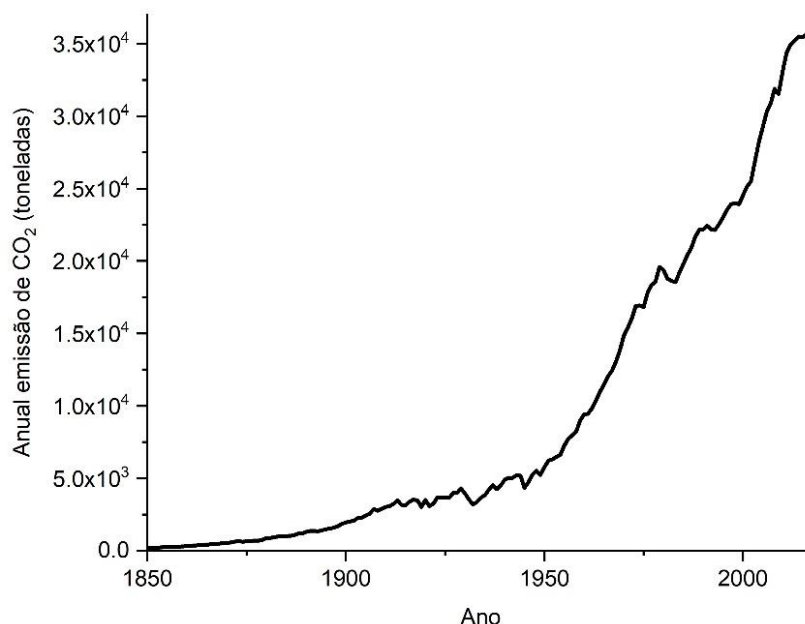
1.1. Resíduos da biomassa lignocelulósica uma alternativa para obtenção de produtos derivados de fontes não renováveis

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, consequentemente, 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).

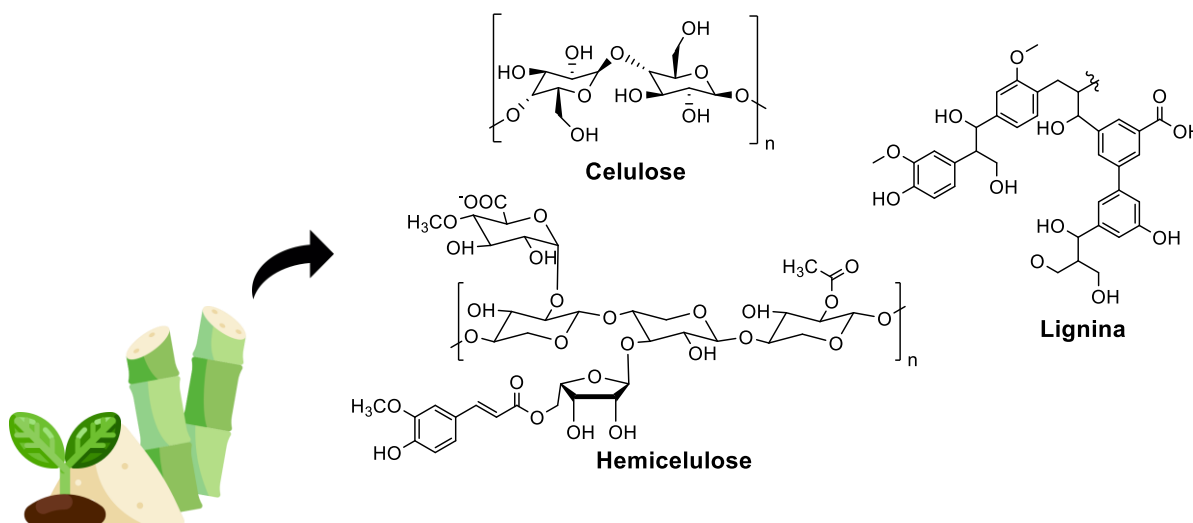
Os resíduos de biomassa lignocelulósica, como palha de milho, bagaço da cana-de-açúcar, palha de arroz, são rejeitos produzidos por setores agrícolas, agroindustriais e silvicultura (Ishizaki and Hasumi, 2013), que contém: hemicelulose (20%-35%) que são polímeros de açúcar com cinco carbonos; celulose (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

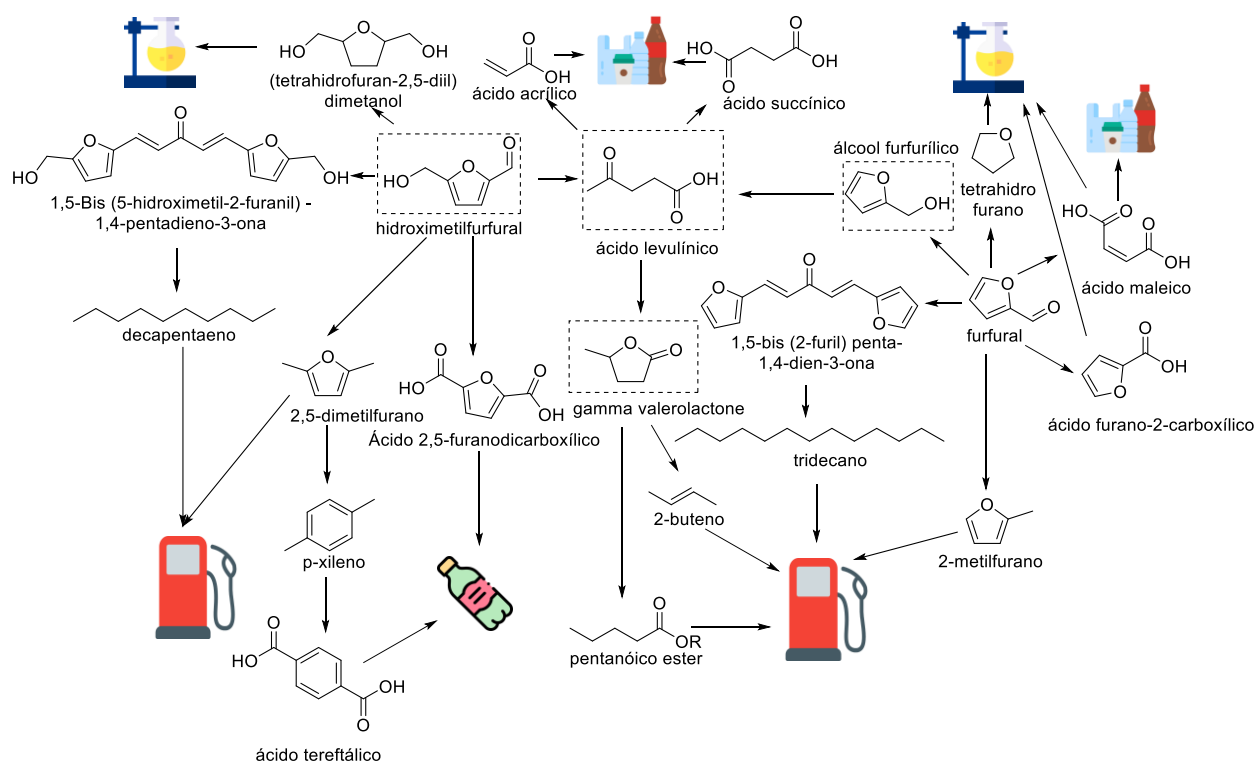
Segundo dados do Ministério de Minas e Energia do Brasil, há uma projeção de crescimento da oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultura para 1402 milhões de toneladas em 2030 no Brasil (Lúcia de Moraes et al., 2017).

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-

buteno, ácido tereftálico, ácido acrílico, ácido succínico, tetrahidrofurano e ácido maleico, mostrado na **Figura 3**, são substâncias obtidas, em sua maioria, de fontes não renováveis, mas que também podem ser obtidas a partir de fontes renováveis. (Gallo and Trapp, 2017).

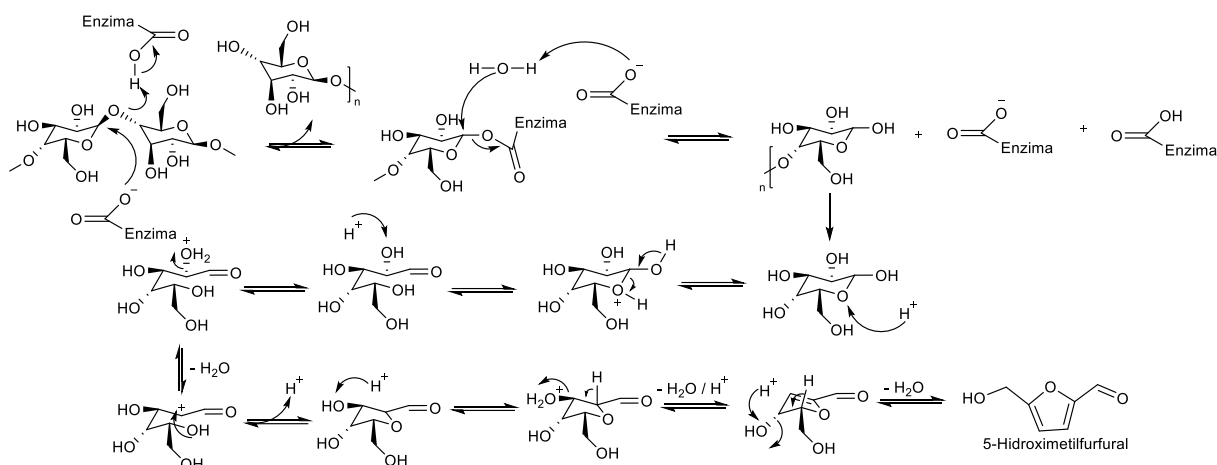
Figura 3. Alguns dos produtos obtidos de moléculas de plataforma (destacadas) e suas aplicações potenciais.



Fonte: Adaptado de Gallo & Trapp (2017)

A molécula 5-hidroximetil-furfural (5-HMF) é obtida por meio da hidrólise da celulose, sendo o componente mais abundante da biomassa (30 – 50%) e catalisada pelo ácido de pentose e açúcares hexose, como é demonstrado na **Figura 4** (Feng et al., 2018).

Figura 4. Representação esquemática da formação do 5-HMF a partir da hidrólise da celulose

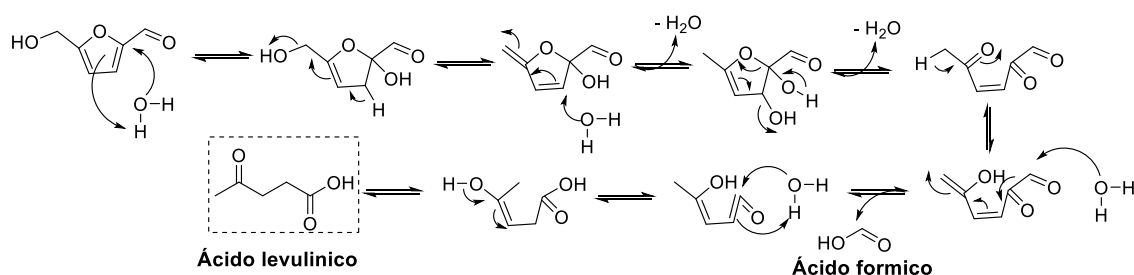


Fonte: Adaptado de Badgujar et al. (2019)

O composto 5-HMF é um derivado da biomassa altamente valorizado, uma vez que apresenta dois critérios fundamentais para a sua valorização: mantém uma proporção razoável da complexidade química original e pode ser convertido em produtos químicos de alta tonelagem (Tuck, 2012).

O 5-HMF pode ser convertida em ácido levulínico (**Figura 5**), por meio de várias etapas de reações que envolvem reidratação, desidratação, isomerização de ceto-enol e ataque nucleofílico da molécula de água ao carbono carbonílico e com a eliminação de ácido fórmico como subproduto (Badgujar et al., 2019).

Figura 5. Representação esquemática da formação de ácido fórmico e ácido levulínico a partir da reidratação e rearranjos do 5-HMF



Fonte: Adaptado de Badgujar et al. (2019)

O ácido levulínico é uma substância interessante, sua estrutura química envolve o grupo bifuncional que atuam como locais eletrofílico (ácido carboxílico e cetona com hidrogênio ácido ativo) que torna esta molécula muito reativa para o ataque nucleofílico (Badgujar et al., 2019) e atraente para produzir compostos importantes para a indústria química, como γ -valerolactona (GVL).

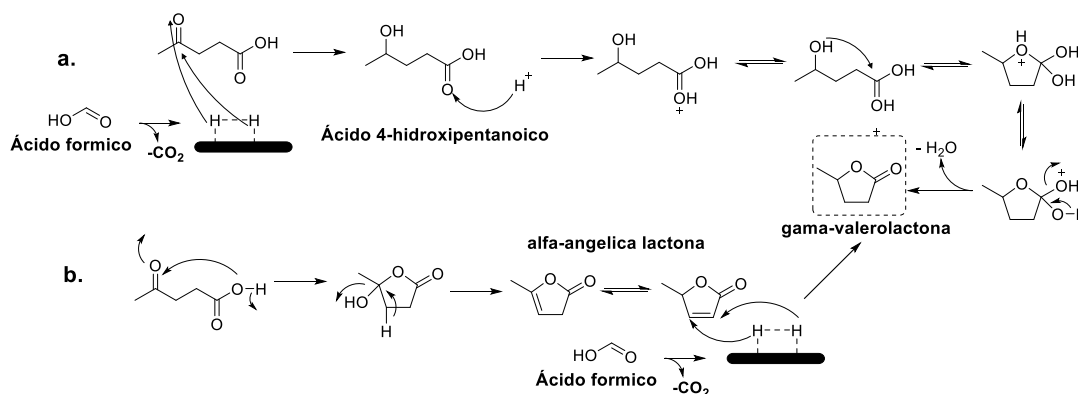
1.2. Síntese e aplicação de GVL

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.

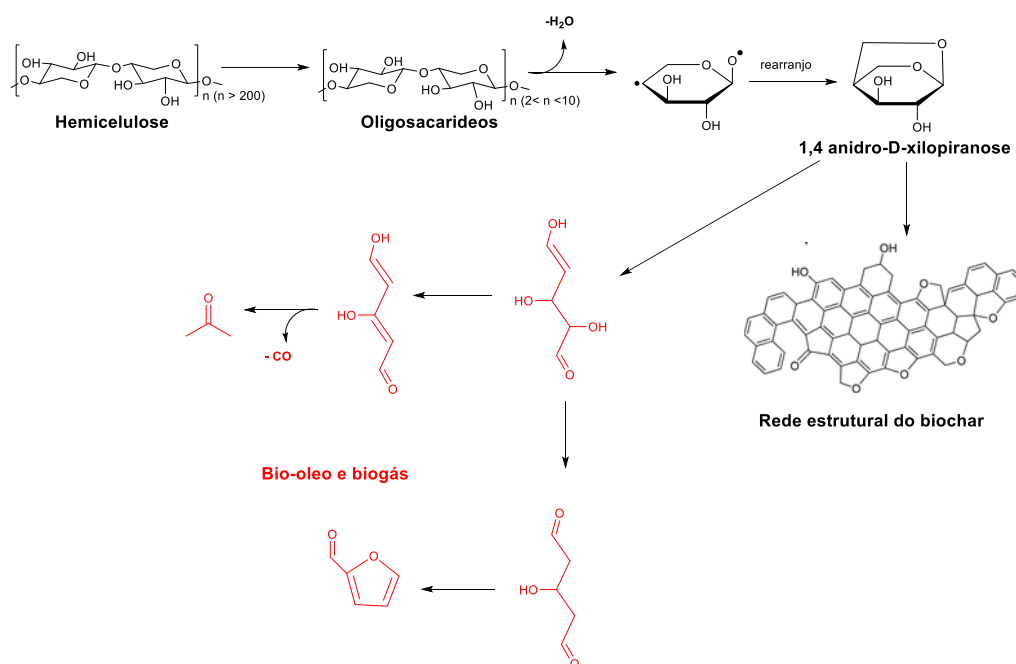
A temperatura também influencia diretamente o rendimento do biochar, com o aumento da temperatura temos um menor rendimento, devido que na fase da pirólise o material volátil da biomassa é liberado na forma de H₂O, CO, HCN, NH₃, etc, resultando em um menor rendimento e um aumento no teor de carbono fixo 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 II - Objetivo

2. Objetivo geral

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.

2.1. Objetivos específicos

- Síntese dos catalisadores por impregnação de diferentes teores de metais (Fe/Ru e Ca/Ru) suportado em biochar preparado sob diferentes temperaturas;
- Caracterizar os catalisadores por diferentes técnicas analíticas tais como FTIR, TGA, MEV, EDS, XPS, XRD e ICP-OES;
- Aplicação dos catalisadores em reações de hidrogenação seletiva de moléculas derivadas da biomassa, (conversão de ácido levulínico em γ -valerolactona) tendo o ácido fórmico como fonte de H_2 .

Capítulo III – Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

Ácido levulínico (natural, 99%), ácido fórmico (p.a., reagente ACS, reag. Ph. Eur., $\geq 98\%$), trietilamina (p.a., $\geq 99,5\%$ (GC)), cloreto de rutênio (III) hidratado (ReagentPlus®) e γ -valerolactona ($\geq 99\%$, FCC, FG) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Brasil); cloreto de cálcio (pa), sulfato de ferro pentahidratado (p.a.), formiato de sódio ($\geq 99,1\%$ Neon), alginato de sódio (pa) e acetato de etila (HPLC Plus, para HPLC, GC e análise de resíduos, 99,9%) foram adquiridos da Labsynt. A biomassa do bagaço de cana utilizada no desenvolvimento deste trabalho foi coletada dos caldeiros de caldo de cana da cidade de Sorocaba-SP, Brasil.

3.2. Síntese das partículas de Ru/Ca e Ru/Fe suportadas em biochar

O método de preparação das partículas de Ru/Ca e Ru/Fe suportadas em biochar segue uma abordagem semelhante à utilizado por Wang et al. (2020) e em estudos anteriores. O processo de “gelificação-pirólise” foi empregado como representação esquemática da **Figura 9** para a preparação de Ru/Ca e Ru/Fe suportados em biochar, conforme descrito a seguir:

(i) Ru/Ca suportadas em biochar

Para a síntese das partículas de Ru/Ca suportadas em biochar, 6 g de biomassa do bagaço de cana (BM) (seco à temperatura ambiente, triturado em moinho de facas e peneirado em 35 mesh) foi adicionado em 200 mL de solução de RuCl_3 3% (m/m) a 25°C. Após 2 horas de agitação, 4 g (2% m/v) de alginato de sódio foram adicionadas à solução e a suspensão foi gotejada na solução de CaCl_2 (2% p/v) usando uma seringa (50 mL). Após imersão na solução para geleificação por 2 h, o hidrogel foi filtrado a vácuo e seco a 50°C por 24 h. Os grânulos secos foram colocados em cadinhos fechados e estes em um reator anular de aço inoxidável (0,82 cm³), sob diferentes temperaturas de pirólise (300°C, 500°C e 700°C) com uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O forno mufla foi mantido na temperatura por 2 horas e, em seguida, resfriado à temperatura ambiente por 12 horas.

Dessa forma, foram obtidos os seguintes materiais: BC₃₀₀Ca/3%Ru, BC₅₀₀Ca/3%Ru e BC₇₀₀Ca/3%Ru.

Para efeito de comparação, foram produzidos os biochar bruto a 500°C (BC₅₀₀) e BC₅₀₀3%Ru. O BC₅₀₀3%Ru produzido a partir do bagaço de cana foi misturado à solução de RuCl₃ 3% (m/m), e a suspensão foi seca a 80°C por 12 horas e pirolisada a 500°C.

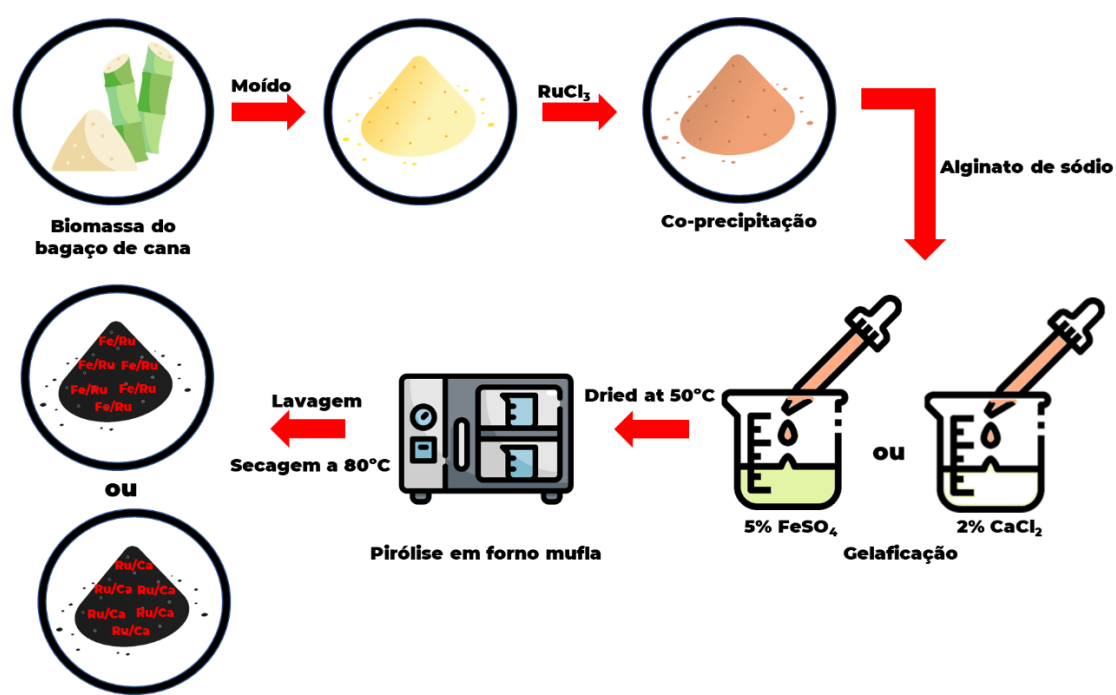
(ii) Ru/Fe suportadas em biochar

Para a síntese das partículas de Ru/Fe suportadas em biochar 6 g de biomassa do bagaço de cana (BM) (seco em temperatura ambiente, triturado em moinho de facas e peneirado em 35 mesh) foi adicionado em 200 mL de solução de RuCl₃ (1%, 3% e 5% (m/m)) a 25°C. Após 2 horas de agitação, 4 g (2% p/v) de alginato de sódio foram adicionadas na solução e a suspensão foi gotejada à solução de FeSO₄.7H₂O (5% m/v) utilizando uma seringa (50 mL). Após ser imerso na solução para geificação por 2 h, o hidrogel foi filtrado a vácuo e seco a 50 °C durante 24 h. Os grânulos secos foram colocados em cadinhos fechados e estes em reator anular de aço inoxidável (0,82 cm³), sob diferentes temperaturas de pirólise (300°C, 500°C e 700°C) com uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O forno mufla foi mantido na temperatura por 2 horas e seguidamente resfriado à temperatura ambiente por 12 horas.

Dessa forma, foram obtidos os seguintes materiais: BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru.

Para efeito de comparação, foram produzidos o biochar bruto obtido nas temperaturas de 300°C, 500°C e 700°C (BC₃₀₀, BC₅₀₀ e BC₇₀₀). O BC₅₀₀ 3%Ru foi obtido a partir do bagaço de cana (BM) adicionado à solução de RuCl₃ 3% (m/m); a suspensão foi seca a 80°C por 12 horas e pirolisada a 500°C.

Figura 9. Esquema da fabricação de BC-Ca/Ru e BC-Fe/Ru



Fonte: Autoria própria

Todos os materiais produzidos foram lavados com solução de HCl 1% (v/v) e 3 vezes em água deionizada, secos a 80°C em estufa, moídos para a forma de pó. O processo de produção das partículas de Ru/Ca e Ru/Fe suportadas em biochar está demonstrado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Processo de produção das partículas de Ru/Ca e Ru/Fe suportadas em biochar

Materiais	Precursor	Sequência
BC ₃₀₀ /BC ₅₀₀ /BC ₇₀₀	BM	Pirólise
BC ₃₀₀ Fe/y%Ru /BC ₅₀₀ Fe/y%Ru/BC ₇₀₀ Fe/y%Ru (y = 1%,3% ou 5%)	BM-Fe/Ru	Gelificação-pirólise
BC ₃₀₀ Ca/3%Ru /BC ₅₀₀ Ca/3%Ru/BC ₇₀₀ Fe/3%Ru	BM-Ca/Ru	
BC ₅₀₀ 3%Ru	BM-Ru	Pirólise

3.4. Caracterização dos materiais produzidos

Os materiais produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) (Microscópio eletrônico de varredura analítica - JEOL JSM-6010LA) para análise da morfologia, estrutura e composição elementar qualitativa dos materiais. O teor de Fe, Ru e Ca foi determinado por ICP-OES Agilent Technologies Série 700 a partir da digestão de 0.1 g de amostra em 2 mL de ácido (1:1 de HNO_3 : HCl) e 1,5 mL de H_2O_2 a 200°C em uma placa de aquecimento durante 30 minutos. Um difratômetro de raios X de pó (XRD X Panalytical X'Pert Powder) com radiação $\text{Cu} / \text{K}\alpha$ ($k = 1,5418 \text{ \AA}$) analisou as fases cristalizadas das amostras em pó. Os grupos funcionais foram identificados em amostras de catalisador usando um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR). A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foram feitas em aparelho TA Instrument com analisador térmico simultâneo TGA a 700°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada para determinar a composição elementar da superfície dos biochars. Maiores detalhes das técnicas e dos experimentos de caracterização estão descritos nas **Seções 3.4.1, 3.4.2 ,3.4.3 ,3.4.4 e 3.4.5.**

3.4.1. Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier

A identificação dos grupos funcionais nos biochars brutos e modificados com Ru, Ca e Fe foi feita utilizando um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (PerkinElmer Spectrum 65) com refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos entre 4.000 a 500 cm^{-1} comprimento de onda com uma resolução de 4 cm^{-1} (32 varreduras).

3.4.2. Análise de XPS

Os espectros XPS foram obtidos em analisador esférico VSW HA-100 e radiação $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). O espectro de alta resolução foi medido com um analisador de energia de passagem constante de 44 eV, que produz uma largura total à meia altura (FWHM) de 1,6 eV para Au ($4f_{7/2}$). As amostras foram fixadas

em um porta amostras de aço inoxidável com fita dupla face e analisadas. As pressões durante as medições ficaram sempre abaixo de 4×10^{-8} mbar. O ajuste das curvas foi feito por meio de curvas gaussianas. As análises de XPS foram feitas no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física Gleb Wataglin (IFGW) da Unicamp pelo Dr. Profº Richard Laders.

3.4.3. Difração de Raios X (XRD)

Métodos de difração de raios X são usados para caracterizar a estrutura cristalina de diferentes materiais. Além disso, a difração de raios X pode identificar a estrutura cristalina de substâncias presentes no material, permitindo assim identificar diferentes compostos (ou fases) que possuem a mesma composição.

As fases cristalizadas das amostras em pó foram analisadas por um difratômetro de raios X de pó (XRD X'Pert Powder) com radiação Cu/K α ($k = 1,5418$ Å). A radiação K K α do cobre é gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada por um potencial de 40 kV. As análises foram realizadas no modo de tempo fixo, com passos de 0,02 graus e tempo de coleta fixo de 1 s em cada ângulo, na faixa de 0 a 100 graus (2θ). O equipamento está localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP, campus Sorocaba.

3.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem sido amplamente utilizada para determinar a perda ou a agregação de massa com o aumento da temperatura. Para as análises das amostras, 15 mg foram introduzidas em cadinhos de alumina no equipamento SDT Q600 da TA Instruments, localizado no Laboratório de Biomateriais da PUC-Sorocaba. A análise termogravimétrica foi feita na faixa de 50°C a 700°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.

3.4.5. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X com energia dispersiva (EDS)

Os materiais sintetizados foram caracterizados quanto às suas morfologias e estruturas dos materiais por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto às suas informações provenientes da estimativa da composição elementar por meio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Ambas as análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura Analítico - JEOL JSM-6010LA localizado no Laboratório Tecnológico de Plasma da UNESP, campus Sorocaba.

Para análise, as amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono e em seguida metalizadas utilizando um Denton Vacuum Desk V, onde o processo de sputtering deposita uma fina camada de ouro (Au) e paládio (Pd) de 10 nm sobre as amostras, para melhorar a condutividade superficial e consequentemente gerando melhores imagens do material.

Na análise MEV foi aplicado um potencial de aceleração de 3 kV para obtenção da imagem em resoluções entre 5 e 20 μm , sendo estas ampliadas entre 100x e 3500x. Para as análises de EDS foi aplicado um potencial de aceleração de 10 kV em resoluções entre 5 e 10 μm , sendo realizadas análises pontuais e totais das áreas selecionadas das amostras na ampliação de 100x e 3500x.

3.5. Testes preliminares para produção de GVL utilizando $\text{BC}_x\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ ou $\text{BC}_x\text{Fe}/y\%\text{Ru}$ ($x= 300, 500$ ou 700°C / $y= 1, 3$ ou 5) como catalisador

Uma avaliação preliminar foi feita para verificar o efeito da temperatura de pirólise nos catalisadores e na produção do rendimento de GVL para determinar o catalisador ideal para os experimentos subsequentes. Assim, em um reator hidrotérmico autoclave (25 mL) foram adicionados 10 mL de água, 4 mmol de LA e 8 mmol de FA, com 0,5 g de $\text{BC}_x\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ ou $\text{BC}_x\text{Fe}/y\%\text{Ru}$ ($x= 300, 500$ ou 700°C / $y= 1, 3$ ou 5) para promover a reação. A reação foi realizada em banho de óleo em placa aquecedora com agitação magnética a 160°C por 180 minutos.

Após a reação, a suspensão no reator foi separada utilizando um filtro de seringa de membrana substituível com uma membrana de acetato de celulose 0,45 μm . As alíquotas aquosas foram diluídas em 25 mL de água e extraídas por

extração líquido: líquido em acetato de etila (2 mL:2 mL) (Serrano-Ruiz et al., 2010a).

3.6. Análise estatística da produção de GVL tendo BC₅₀₀Ca/3%Ru ou BC₅₀₀Fe/3%Ru como catalisador

3.6.1. Planejamento fatorial fracionário

Para um melhor desempenho neste trabalho foram aplicadas as técnicas experimentais de planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , sendo realizados 8 experimentos com 3 experimentos no ponto central. Esta técnica avaliou os fatores que interferem no rendimento final da produção de GVL diante da modificação nas variáveis controladas durante a síntese (tempo de reação, temperatura de reação, razão FA:LA e massa do catalisador). Para cada fator, os valores dos níveis inferiores e superiores foram representados por um sinal de nível inferior (-1), médio (0) e nível superior (+1), respectivamente (**Tabela 2**, **Tabela 3** (valores proposto a partir dos resultados da Tabela 2) , **Tabela 4** e **Tabela 5**). Os dados foram analisados nos softwares Design-Expert 11, Excel e Octave.

Tabela 2. Planejamento fatorial fracionário inicial 2^{4-1} , utilizando BC₅₀₀Fe/3%Ru representados por valores de nível inferior (-1), médio (0) e superior (+1) para cada variável.

Variáveis dependentes	Nível inferior (-1)	Nível médio (0)	Nível superior (+1)
X1- Temperatura de reação (°C)	120	150	180
X2- Tempo de reação (h)	2	3	4
X3- Massa do catalisador (g)	0,02	0,06	0,1
X4- Razão FA:LA	1	3	5

Tabela 3. Planejamento fatorial fracionário inicial 2^{4-1} , utilizando BC₅₀₀Ca/3%Ru representados por valores de nível inferior (-1), médio (0) e superior (+1) para cada variável.

Variáveis dependentes	Nível inferior (-1)	Nível médio (0)	Nível superior (+1)
X1- Temperatura de reação (°C)	120	140	160
X2- Tempo de reação (h)	2	2,5	3
X3- Massa do catalisador (g)	0,05	0,125	0,2
X4- Razão FA:LA	1	3	5

Tabela 4. Planejamento fatorial fracionário em termos de valores codificados utilizado para amostra BC₅₀₀Fe/3%Ru

Experimento	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (h)	Massa de catalisador (g)	Razão FA:LA
1	120 (-1)	2 (-1)	0,1 (-1)	5 (+1)
2	150 (0)	3 (0)	0,06 (0)	3 (0)
3	180 (+1)	2 (-1)	0,1 (-1)	1 (-1)
4	150 (0)	3 (0)	0,06 (0)	3 (0)
5	180 (+1)	4 (+1)	0,1 (+1)	5 (+1)
6	120 (-1)	4 (+1)	0,02 (-1)	5 (+1)
7	150 (0)	3 (0)	0,06 (0)	3 (0)
8	180 (+1)	4 (+1)	0,02 (-1)	1 (-1)
9	180 (+1)	2 (-1)	0,02 (-1)	5 (+1)
10	120 (-1)	2 (-1)	0,02 (-1)	1 (-1)
11	120 (-1)	4 (+1)	0,1 (+1)	1 (-1)

Tabela 5. Planejamento fatorial fracionário em termos de valores codificados utilizado para amostra BC₅₀₀Ca/3%Ru

Experimento	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (h)	Massa de catalisador (g)	Razão FA:LA
1	160 (+1)	3 (+1)	0,05 (-1)	1 (-1)
2	160 (+1)	2 (-1)	0,05 (-1)	5 (+1)
3	140 (0)	2,5 (0)	0,125 (0)	3 (0)
4	140 (0)	2,5 (0)	0,125 (0)	3 (0)
5	120 (-1)	3 (+1)	0,05 (-1)	5 (+1)
6	120 (-1)	2 (-1)	0,05 (-1)	1 (-1)
7	160 (+1)	2 (-1)	0,2 (+1)	1 (-1)
8	140 (0)	2,5 (0)	0,125 (0)	3 (0)
9	120 (-1)	3 (+1)	0,2 (+1)	1 (-1)
10	160 (+1)	3 (+1)	0,2 (+1)	5 (+1)
11	120 (-1)	2 (-1)	0,2 (+1)	5 (+1)

Para promover a reação de conversão do LA em GVL, em um reator hidrotérmico autoclave (25 mL) foram adicionados 10 mL de água, 4 mmol de LA e FA (4, 12 e 20 mmol), com quantidades predeterminadas de BC₅₀₀Ca/3%Ru (0,02, 0,06 e 0,100 g) para promover a reação. A reação foi realizada em banho de óleo sobre placa quente com agitação magnética, variando a temperatura (120, 140 e 160°C) em diferentes tempos (2,0, 2,5 e 3,0 horas). Após o tempo determinado, o reator hidrotérmico foi removido do banho de óleo e colocado em água fria para esfriar até a temperatura ambiente. Após a reação, a suspensão no reator foi separada utilizando um filtro de seringa de membrana substituível

com uma membrana de acetato de celulose 0,45 μm . As alíquotas foram diluídas em 25 mL de água e extraídas por extração líquido: líquido em acetato de etila (2 mL:2 mL) (Serrano-Ruiz et al., 2010b).

3.6.2. Superfície de resposta de central composto

A superfície de resposta da metodologia de central composto foi aplicada para determinar as melhores condições para produção de GVL com $\text{BC}_{500}\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ e $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$ como catalisador. De acordo com a análise do planejamento fatorial fracionado, os efeitos das variáveis independentes: temperatura de reação e massa do catalisador, foram os principais fatores que interferiram no rendimento da produção de GVL. Essas variáveis foram codificadas em quatro níveis, -1,4, -1,0, +1 e +1,4 (**Tabela 6** e **Tabela 7**). Foram feitos 11 experimentos, sendo os parâmetros: volume de solvente (10 mL), tempo de reação (3,5 h), a razão FA:LA (2 – 8:4 mmol) mantidas constante.

Tabela 6. Planejamento de composto central em termos de valores codificados utilizado para amostra $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$

Experimentos	Temperatura de reação (°C)	Massa de catalisador (g)
1	165 (0)	0,3 (0)
2	165 (0)	0,017 (-1,44)
3	165 (0)	0,58 (+1,44)
4	180 (+1)	0,5 (+1)
5	150 (-1)	0,5 (+1)
6	180 (+1)	0,1 (-1)
7	150 (-1)	0,1 (-1)
8	165 (0)	0,3 (0)
9	144 (-1,44)	0,3 (0)
10	165 (0)	0,3 (0)
11	186 (+1,44)	0,3 (0)

Tabela 7. Planejamento de composto central em termos de valores codificados utilizado para amostra BC₅₀₀Ca/3%Ru

Experimentos	Temperatura de reação (°C)	Massa de catalisador (g)
1	180 (+1)	0,5 (+1)
2	165 (0)	0,138 (-1,44)
3	150 (-1)	0,2 (-1)
4	144 (-1,44)	0,35 (0)
5	165 (0)	0,35 (0)
6	165 (0)	0,56 (+1,44)
7	165 (0)	0,35 (0)
8	180 (+1)	0,2 (-1)
9	150 (-1)	0,5 (+1)
10	165 (0)	0,35 (0)
11	186 (+1,44)	0,35 (0)

As relações matemáticas das variáveis independentes com o rendimento da produção de GVL foram estabelecidas ajustando os dados experimentais a um modelo quadrático dado pela **Equação 1**:

Equação 1

$$Y (\%) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

onde Y é o rendimento da produção de GVL; β_0 é uma constante; β_1 e β_2 são coeficientes lineares; β_{11} e β_{22} são os coeficientes quadráticos; β_{12} o coeficiente da interação das variáveis 1 e 2; X_1 e X_2 são as variáveis independentes (Muñiz-Márquez et al., 2019). A significância estatística foi determinada ao nível de confiança de 95%.

Os dados obtidos foram analisados nos softwares Design-Expert 11, Excel e Octave.

3.7. Análise dos produtos de hidrogenação do ácido levulínico

Para a análise em cromatógrafo gasoso, o GVL presente nas amostras aquosas foi extraído por extração líquido: líquido em acetato de etila (2 mL:2 mL). O extrato em acetato de etila foi analisado por um cromatógrafo gasoso (Agilent 7890A) equipado com uma coluna capilar de fase ligada SPB-5 5%

polidifenil/95% polidimetilsiloxano (30 μm x 0,25 mm x 0,25 μm) (Sigma-Aldrich) acoplada a um espectrômetro de massa (Agilent 5975C MSD). Um volume de 1 μL da amostra foi injetado na coluna capilar, e o equipamento foi operado sob o seguinte programa de temperatura: 70°C, que permaneceu por 3 min, seguido de uma rampa de aquecimento de 70-200°C a 45°C min⁻¹ e mantido a 200°C por 3 min, com fluxo de hélio a 1,5 mL min⁻¹, split 1:150, entrada a 220°C e linha de transferência de GC/EM a 220°C; os espectros de massa foram adquiridos a 70 eV usando um analisador de íon trap, entre 30 a 350 m/z.

Os resultados da conversão de LA em GVL são mostrados em termos de rendimento para a produção de GVL calculado a partir da **Equação 2**:

Equação 2

$$\text{Rendimento de GVL (\%)} = \left(\frac{\text{Mol de GVL formado}}{\text{Mol de substrato inicial}} \right) \times 100$$

3.8. Custos estimados para BC₅₀₀Fe/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru

As estimativas de custos foram compiladas no Microsoft Excel v.16 usando a versão de planilha do CatCost v.1.1.0 e o site <https://catcost.chemcatbio.org> (Baddour et al., 2018; Van Allsburg et al., 2022) que requer a entrada na ferramenta CatCost tanto de dados da síntese quanto de dados de negócios.

Os primeiros dados requisitados estão relacionados à composição do catalisador, consumo de matéria-prima, etapas de síntese e outras informações que podem ser obtidas a partir da reação em escala laboratorial. É necessário o tamanho do pedido, que foi considerado 2.000 toneladas.

Capítulo IV – Resultados (a)

$BC_x Fe/y\%Ru$

($x = 300, 500$ ou $700^\circ C$ / $y = 1, 3$ ou 5)

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

Resumo do Capítulo IV - Seção I

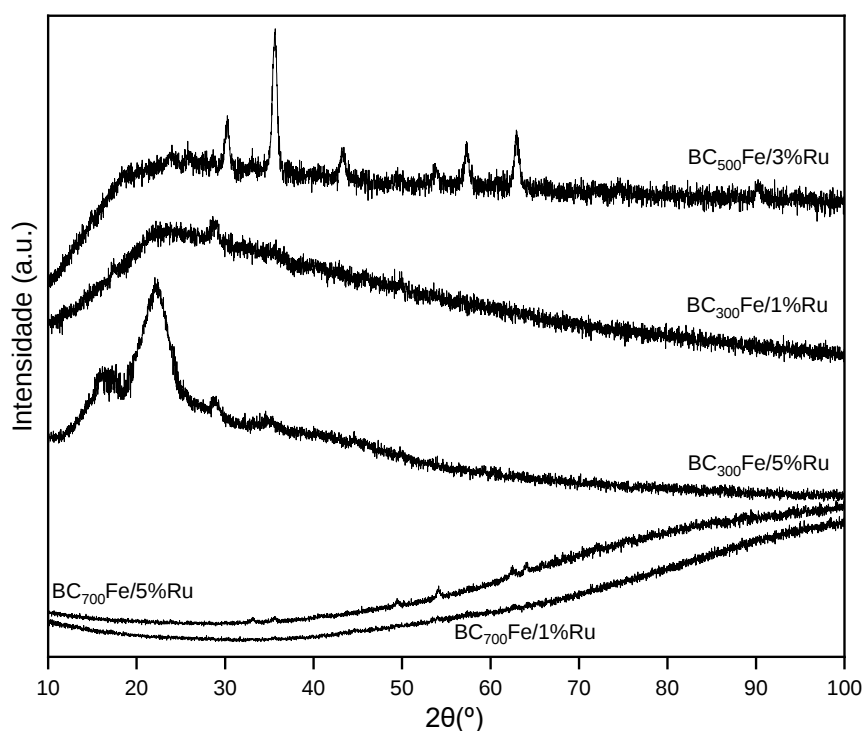
Biochar modificado (BC) com partículas de rutênio e ferro pode ser usado como catalisador verde para converter ácido levulínico (LA) em γ -valerolactona (GVL). Neste capítulo são apresentados os resultados da modificação do bagaço de cana BC (produzido a diferentes temperaturas de pirólise) em uma reação de etapa única com rutênio/ferro. O desempenho do BC bruto e modificado na conversão de ácido levulínico em GVL usando ácido fórmico (FA) como única fonte de hidrogênio foi investigado. Também é apresentado os resultados da caracterização dos BCs realizada por difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (SEM /EDS). Os principais resultados mostraram que a modificação do biochar no método de gelificação com alginato aumentou os teores de Ru e Fe na superfície do BC. O maior rendimento de GVL ($73,0 \pm 9,2\%$) foi obtido utilizando 0,5 g de catalisador a 180 °C por 3 horas em um sistema contendo 4 mmol de LA, 8 mmol de FA e 10 mL de água. A presença de ferro na superfície do biochar fornece locais de adsorção para o LA e funciona como área de reação para a hidrogenação. Os resultados apresentados neste capítulo são promissores para a proposta de um novo catalisador para conversão de ácido levulínico na presença de ácido fórmico em meio aquoso.

4.1.1. Caracterização dos catalisadores $BC_xFe/y\%Ru$ ($x= 300, 500$ ou $700^\circ C$ / $y= 1, 3$ ou 5)

4.1.1.1. Análise de DRX

O difratograma (**Figura 10**) das amostras $BC_{300}Fe/1\%Ru$ e $BC_{300}Fe/5\%Ru$ apresentou pico com baixa intensidade em $2\theta = 28,9^\circ$ relacionado à presença de silício na estrutura das amostras. No caso do $BC_{300}Fe/5\%Ru$, este apresenta uma difração típica da região cristalina da celulose, com picos presentes em $16,4^\circ$ e $22,0^\circ$ (Cui et al., 2017), picos que diminuem de intensidade nas demais amostras e tornou-se menos intenso, indicando que a estrutura cristalina da celulose foi perdida (Rafiq et al., 2016).

Figura 10. Difratograma do $BC_{300}Fe/1\%Ru$, $BC_{300}Fe/5\%Ru$, $BC_{500}Fe/3\%Ru$, $BC_{700}Fe/1\%Ru$ e $BC_{700}Fe/5\%Ru$



O difratograma da amostra $BC_{500}Fe/3\%Ru$ revelou uma série de picos de alta intensidade, indicando a presença de ferro. Esses padrões de difração podem ser consistentes com a presença de $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 e/ou Fe_3O_4 . (Du et al., 2020; Noraini et al., 2016). Os picos de difração em $30,2^\circ$, $35,6^\circ$, $43,2^\circ$, $53,8^\circ$, $57,3^\circ$ e $62,9^\circ$ são atribuídos aos seis planos indexados (206), (119), (0012), (012), (104) e (4012) de Fe_2O_3 , que é a principal fase cristalina no $BC_{500}Fe/3\%Ru$ (Huang et al., 2014; Zhou et al., 2021). Esses picos comprovaram a impregnação de Fe no biochar, onde foi adicionado ao bagaço de cana na

etapa de gelificação da suspensão de biomassa de cana-rutênio-alginato de sódio na solução 5% de Fe^{2+} , que se liga a dois grupos carboxílicos nos monômeros de alginato adjacentes (Wu et al., 2019).

As amostras $\text{BC}_{700}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$ e $\text{BC}_{700}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$ apresentam difratogramas deficiente em picos de difração distintos, indicando que os materiais sintetizados não são cristalinos e são essencialmente amorfos (Eslami et al., 2018). Os picos As amostras $\text{BC}_{700}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$ e $\text{BC}_{700}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$ apresentaram picos discretos em $35,6^\circ$, $54,1^\circ$ e $62,5^\circ$, os quais não possibilitam a determinação da fase cristalina do ferro nos materiais.

Os picos de difração característicos do Ru não foram observados nos perfis de difratograma das amostras analisadas, e isso pode ter ocorrido por dois motivos: as partículas de Ru podem estar bem dispersas no biochar, existe uma natureza amorfa do Ru nos catalisadores ou/e o teor de Ru nos catalisadores é relativamente baixo (Feng et al., 2018; Ruppert et al., 2016b).

4.1.1.2. Análise de MEV e EDS

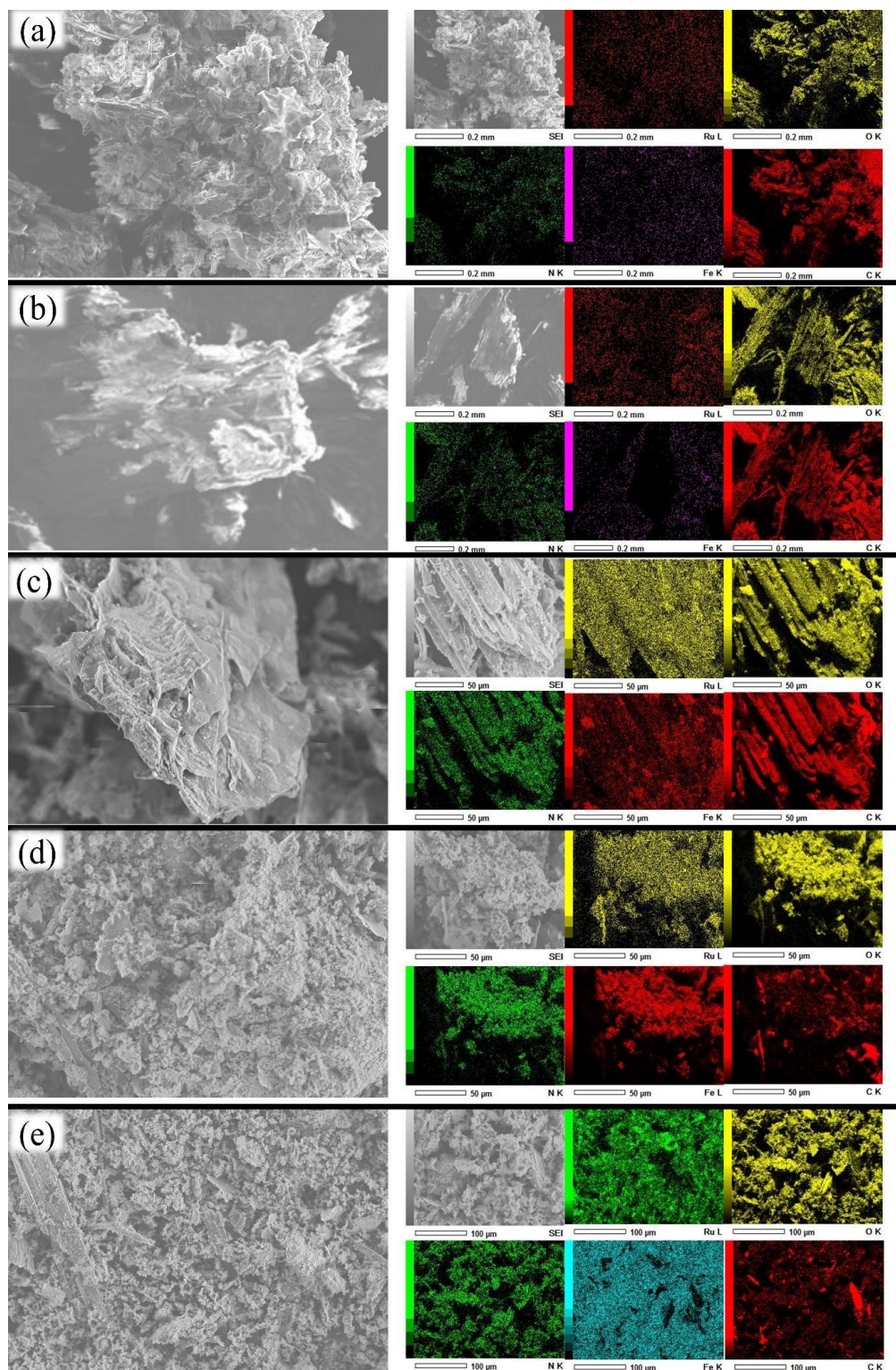
As morfologias superficiais do biochar modificado foram exploradas via imagem MEV (**Figura 11**), e a análise EDS (**Tabela 8**) mostrou que os principais elementos nas amostras de $\text{BC}_x\text{Fe}/y\%\text{Ru}$ ($x= 300, 500$ ou 700°C / $y= 1, 3$ ou 5) são C, N, O, Fe, S e Ru.

Tabela 8. Análise da composição elementar do $\text{BC}_{300}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$, $\text{BC}_{300}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$, $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$, $\text{BC}_{700}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$ e $\text{BC}_{700}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$

Elementos		Amostras				
		$\text{BC}_{300}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$	$\text{BC}_{300}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$	$\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$	$\text{BC}_{700}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$	$\text{BC}_{700}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$
Teor (%)	C	59,81±0,94	50,91±0,11	44,04±4,61	8,72±4,00	8,44±4,74
	N	0,97±0,28	0,00	0,52±0,17	0,00	0,00
	O	29,90±3,17	39,51±2,60	16,89±0,72	17,55±6,48	13,51±1,80
	Fe	8,68±1,97	7,05±1,94	27,51±4,87	64,73±12,85	67,82±2,83
	S	0,00	0,00	8,03±2,09	7,82±1,63	2,99±0
	Ru	0,59±0,01	2,52±0,77	2,90±0,28	0,81±0,24	9,20±1,09

As amostras $\text{BC}_{300}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$, $\text{BC}_{300}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$ e $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$ apresentaram significativa similaridade com a biomassa original, podendo-se observar elementos de vasos preservados.

Figura 11. Imagens de MEV das amostras $\text{BC}_{300}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$ (a), $\text{BC}_{300}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$ (b), $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$ (c), $\text{BC}_{700}\text{Fe}/1\%\text{Ru}$ (d) e $\text{BC}_{700}\text{Fe}/5\%\text{Ru}$ (e)



Ao analisar os catalisadores, nota-se que as amostras pirolisadas a 300°C e 500°C exibem quantidades significativas de carbono, enquanto as pirolisadas a 700°C mostram valores muito menores, se assimilando a valores de cinzas residuais. Isso sugere que a presença de Ru e Fe na pirólise da biomassa contribui para a redução do teor de carbono ao aumenta a temperatura. O rutênio pode facilitar a remoção de oxigênio na forma de H₂O ou CO₂ através de reações de desoxigenação, sendo que esta remoção de oxigênio é acompanhada pela quebra de estruturas carbonáceas, o que contribui para a perda de carbono na forma de gases.

As imagens e mapas de distribuição da **Figura 11** (d) e (e) das amostras BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru mostraram que as amostras são cobertas por óxido férrico na superfície, que pode estar protegendo a estrutura porosa (Su et al., 2023; Yu et al., 2017). A elevada presença de óxido férrico é confirmada pela análise da **Tabela 8**, onde o teor de Fe (%) representa $64,73 \pm 12,85$ e $67,82 \pm 38,22$ da composição superficial, respectivamente.

4.1.1.3. Análise de XPS

Os picos distintos e o teor de cada picos foram obtidos a partir da deconvolução dos espectros C1s, O1s, Fe3p, Ru3d e S2p, das amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru (**Figura 12** e **Tabela 9**).

O picos dos átomos de Fe e Ru nos espectros XPS de todas as amostras modificadas representam a impregnação de Fe e Ru no biochar, conforme corroborado pelos resultados de DRX e EDS na Seção **4.1.1.2** e **4.1.1.3**.

Figura 12. Espectros de XPS das amostras (a) BC₃₀₀Fe/1%Ru, (b) BC₃₀₀Fe/5%Ru, (c) BC₅₀₀Fe/3%Ru, (d) BC₇₀₀Fe/1%Ru e (e) BC₇₀₀Fe/5%Ru

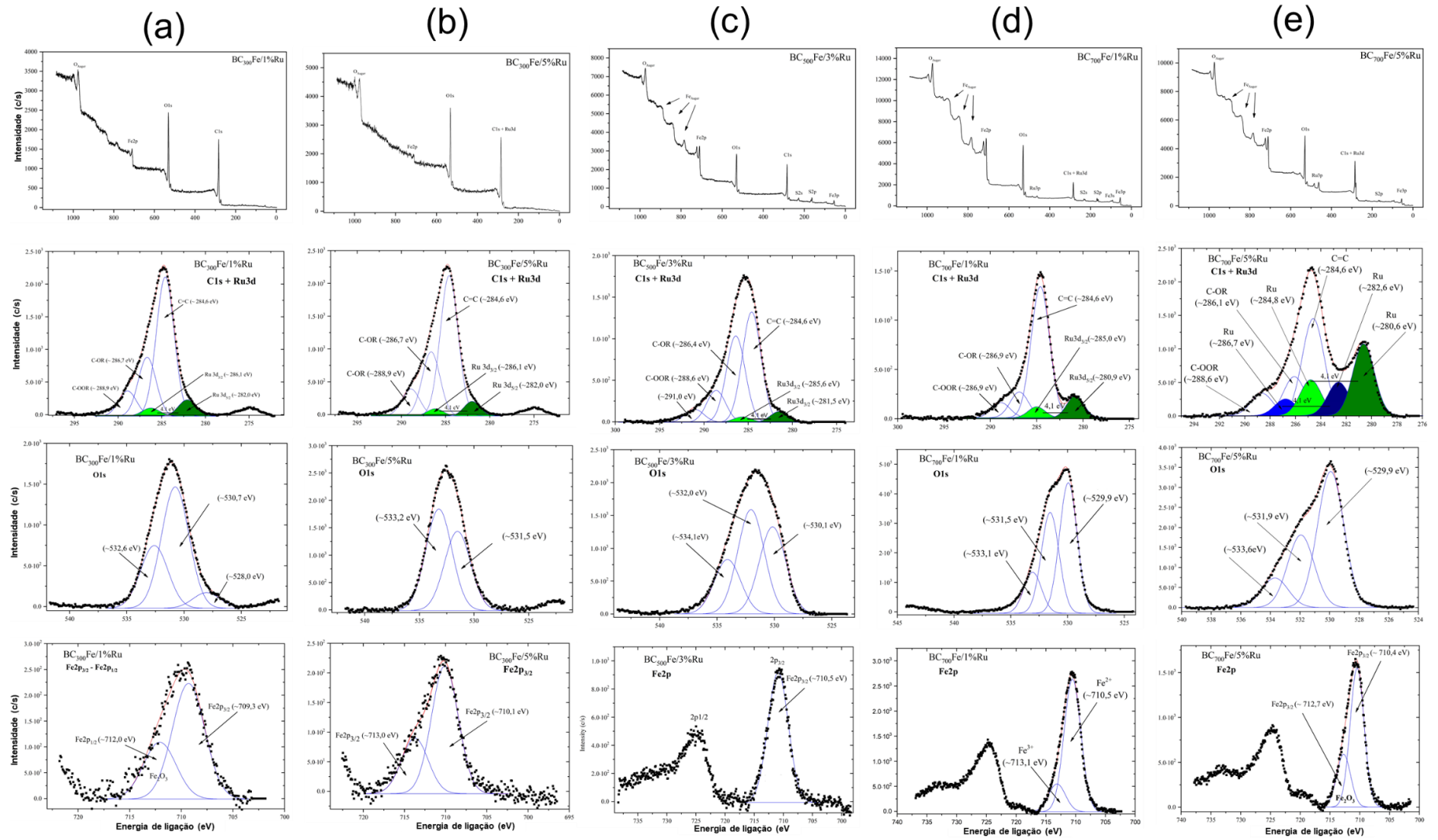


Tabela 9. Teor para as composições das ligações químicas (%) de carbono (C1s), rutênio (Ru3d), oxigênio (O1s) e ferro (Fe2p) do BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe /3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru

	Energia de ligação (eV) - (Teor (%))				
	Carbono				
Material	C=C	C-OR	C-OOR	Transição $\pi \rightarrow \pi^*$	
BC ₃₀₀ Fe/1%Ru	284,6 - (62,3 %)	286,7 - (26,4 %)	288,9 - (11,3 %)	-	
BC ₃₀₀ Fe/5%Ru	284,6 - (60,6 %)	286,6 - (27,7 %)	288,9 - (11,7 %)	-	
BC ₅₀₀ Fe/3%Ru	284,6 - (45,6 %)	286,4 - (35,7 %)	288,6 - (13,2 %)	291,0 - (5,4 %)	
BC ₇₀₀ Fe/1%Ru	284,6 - (76,2 %)	286,9 - (15,0 %)	288,9 - (8,8 %)	-	
BC ₇₀₀ Fe/5%Ru	284,6 - (61,2 %)	286,1 - (24,6 %)	288,6 - (14,2 %)	-	
	Rutênio				
Material	Ru3d _{5/2}	Ru3d _{5/2}	Ru3d _{3/2}	Ru3d _{3/2}	
BC ₃₀₀ Fe/1%Ru	-	282,1 - (66,6 %)	-	286,2 - (33,3%)	
BC ₃₀₀ Fe/5%Ru	-	282,1 - (66,6 %)	-	286,2 - (33,3 %)	
BC ₅₀₀ Fe/3%Ru	-	281,5 - (66,6%)	-	285,6 - (33,3 %)	
BC ₇₀₀ Fe/1%Ru	-	280,9 - (66,6 %)	-	285,0 - (33,3 %)	
BC ₇₀₀ Fe/5%Ru	280,6 - (45,4 %)	282,6 - (21,3%)	284,8 - (22,7 %)	286,8 - (10,6 %)	
	Oxigênio				
Material	O-Ru	C=O/RuO ₂ / Fe-O	-OH	C-O ou Fe ₂ O ₃	- H ₂ O
BC ₃₀₀ Fe/1%Ru	528,0 - (7,8%)	530,0 - (60,8 %)	-	532,6 - (31,4 %)	-
BC ₃₀₀ Fe/5%Ru		-	531,5 - (43,2 %)	-	533,2 - (56,8 %)
BC ₅₀₀ Fe/3%Ru		530,1 - (35,4 %)	-	532,0 - (42,4 %)	534,1 - (22,1 %)
BC ₇₀₀ Fe/1%Ru		530,0 - (47,9 %)	531,5 - (37,0 %)	-	533,1 - (15,1 %)
BC ₇₀₀ Fe/5%Ru		530,0 - (57,1 %)	531,9 - (30,4 %)	-	533,7 - (12,5 %)
	Ferro				
Material	Fe ²⁺	Fe ³⁺			
BC ₃₀₀ Fe/1%Ru	709,3 - (67,0 %)	712,1 - (33,0 %)			
BC ₃₀₀ Fe/5%Ru	710,1 - (69,7 %)	713,7 - (30,3 %)			
BC ₅₀₀ Fe/3%Ru		711,0 - (100 %)			
BC ₇₀₀ Fe/1%Ru	710,5 - (82,6 %)	713,1 - (17,4 %)			
BC ₇₀₀ Fe/5%Ru	710,4 - (72,4 %)	712,7 - (27,5 %)			

Os espectros de C1s apresentaram três picos: 1) o pico em 284,6 eV em C1s para todas as amostras foi atribuído a ligações C=C; 2) em 286,1 - 286,9 eV para C-OR e 288,6 - 288,9 eV para C-OOR; 3) o pico 291,0 eV para BC₅₀₀Fe/3%Ru foi atribuído aos picos de vibração dos satélites $\pi-\pi^*$ (decorrentes da excitação dos orbitais π durante o processo de fotoemissão) (Alves Macedo et al., 2021; Liang et al., 2022). As amostras submetidas à pirólise

a 300°C e 500°C manifestaram uma redução na faixa de 13% a 40% na fração atômica C=C após a impregnação com rutênio/ferro (conforme indicado na **Tabela 9**) em comparação as amostras não tratadas (71.4% e 73.8%, respectivamente). Este resultado sugere que, para esses materiais, a interação do cátion ocorre nas ligações C=C dos anéis aromáticos (Bardestani et al., 2020).

A deconvolução da curva Ru3d das amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru revelou dois dupletos de energia de ligação em 280,6 – 282,1 eV (atribuído a Ru3d_{5/2}) e 284,8 - 286,2 eV (atribuído a Ru3d_{3/2}) separados a 4,1 eV, que foram relacionados a presença de RuO₂ (Bardestani et al., 2020; Morgan, 2015; Singh et al., 2019).

As amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru e BC₃₀₀Fe/5%Ru revelou dupletos de energia 282,1 e 286,2 eV valores que de acordo com a literatura poderia ser atribuído a RuO₃, porém de acordo com Rolison et al., (1999) RuO₂ pode estar em sua forma hidratada. O caráter do espectro XPS para RuO₂·xH₂O implica que este óxido hidratado muda para energia mais altas do que aquela do óxido anidro (~280,5 eV).

A amostra BC₇₀₀Fe/5%Ru também apresentou os picos de 282,6 e 286,8 eV associados à RuO₃, foi relatado que o RuO₃ é encontrado em todas as superfícies do RuO₂ e desempenha um papel principal na estabilidade do RuO₂ (Ananth et al., 2015).

Os picos localizados em 709,3-710,5 eV correspondem a 2p_{3/2} de Fe²⁺, e os picos em 711,0-713,7,4 eV são atribuídos a 2p_{3/2} de Fe³⁺, indicando a existência de Fe²⁺ e Fe³⁺ nas amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru (Chen et al., 2022). Além disso, a amostra BC₅₀₀Fe/3%Ru apresenta um pico em 711,0 eV, correspondente a energia de ligação de Fe2p_{3/2}. Dessa forma, a presença de cátions Fe³⁺ (711,0 eV) em vez de cátions Fe²⁺ indica ausência da fase Fe₃O₄ e evidencia a presença do cristal Fe₂O₃ no material, conforme corroborado pelos resultados de DRX na Seção 4.1.1.1 (Li et al., 2011).

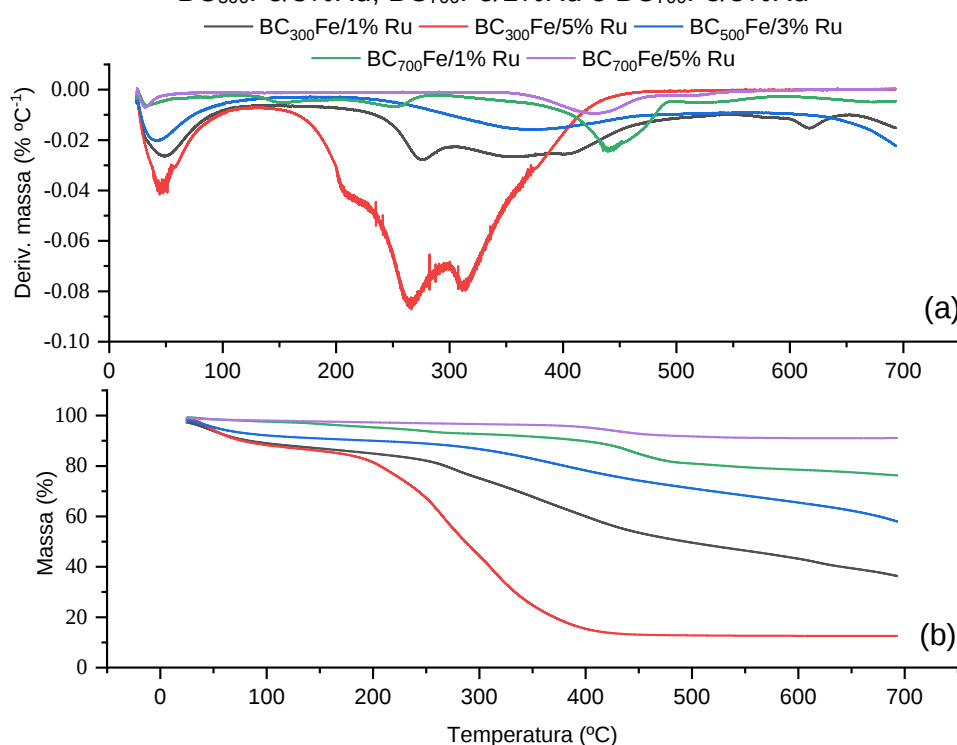
Os picos de O1s (**Figura 12**) em 528,0 eV, 530,0-530,1 eV, 531,5- 531,9 eV, 532,0-532,6 eV e 533,1-534,1 nas amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru podendo estar associados às espécies de oxigênio em relação às ligações Fe-O, O-Ru, O-H, C-O, C=O e

interações de hidrogênio com molecular de água superficial. A fim de compreender os picos de O1s, estudos mais aprofundados são necessários, pois os materiais apresentam em sua composição uma diversidade de óxidos com valores de energia muito próximos.

4.1.1.4. Curvas TG/DTG

As curvas TG/DTG das amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru são mostrados na **Figura 13**. Em temperaturas inferiores a 200°C, todas as amostras apresentaram perda de massa (1,91–12,05%) associada à presença de umidade nas amostras. Dois picos correspondentes a perdas de massa em torno de 275°C são revelados na curva DTG (**Figura 13** (a)) das amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru).

Figura 13. Curvas (a) DTG e (b) TGA das amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru



A perda de massa em torno de 275°C em BC₃₀₀Fe/1%Ru e BC₃₀₀Fe/5%Ru é atribuído à decomposição da celulose e degradação das frações da lignina (Oladipo, 2018). As amostras BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru apresentaram perdas de massa entre 367°C e 440°C são observadas na curva DTG e estão associadas à desvolatilização de orgânicos (Oladipo, 2018). A ausência de pico exotérmico em torno de 275°C nas curvas das amostras

BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀ Fe/5%Ru mostrou que a decomposição das frações hemicelulósicas das amostras ocorreu com o aumento da temperatura.

4.1.1.5. Análise de FTIR

Os principais grupos funcionais dos biochars, normalmente são carbonos aromáticos e heterocíclicos (Ahmad et al., 2014). Contudo, dependendo das características da biomassa utilizada na pirólise, as condições no processamento térmico e o tratamento químico nos materiais, os grupos funcionais presentes nos biochars podem variar, influenciando diretamente no processo catalítico (Hongbo Li et al., 2017).

Na **Tabela 10** e **Figura 14** são destacadas as principais bandas que caracterizam cada biochar sem e com modificação, nos cinco regimes de pirólise e com diferentes teores de Ru.

Figura 14. Espectros de FTIR das amostras BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru, BC₃₀₀, BC₅₀₀ e BC₇₀₀

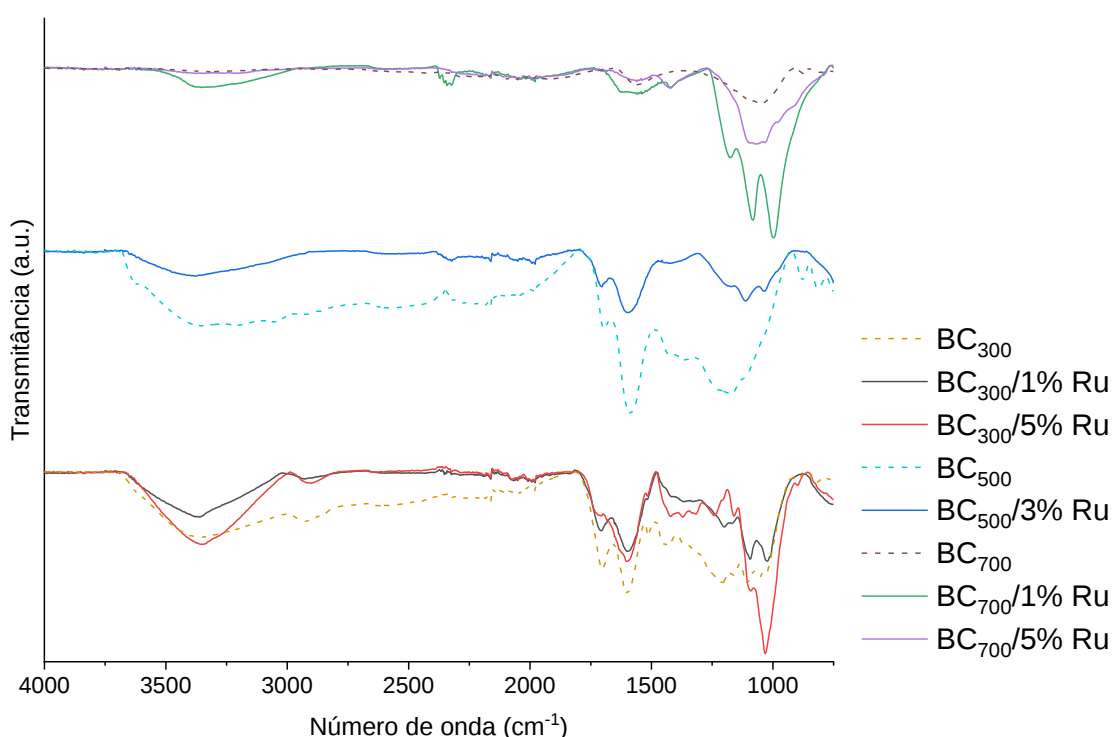


Tabela 10. Principais bandas presentes nas amostras de biochar não modificadas (300°C, 500°C e 700°C) e as amostras modificadas BC₃₀₀Fe/1%Ru, BC₃₀₀Fe/5%Ru, BC₅₀₀Fe/3%Ru, BC₇₀₀Fe/1%Ru e BC₇₀₀Fe/5%Ru

	300°C	500°C	700°C	BC ₃₀₀ Fe/ 1%Ru	BC ₃₀₀ Fe/ 5%Ru	BC ₅₀₀ Fe/ 3%Ru	BC ₇₀₀ Fe/ 1%Ru	BC ₇₀₀ Fe/ 5%Ru	Grupos funcionais
Número de onda (cm ⁻¹)	3371	3322	-----	3355	3343	3338	3221	-----	Deformação axial de –OH caracterizam presença de grupos hidroxílicos de álcoois ou carboxílicos
	2936	3000	-----	-----	2923	-----	-----	-----	Estiramento axial da ligação –CH
	1706	1645	1691	1709	-----	1703	-----	-----	Estiramento C=O de grupos carbonílicos
	1607	1590	1532	1587	1598	1587	1581	1559	Vibração angular fora do plano da ligação C–H de aromáticos
	1433	1430	-----				1421	1421	Absorção da ligação –CH angular fora do plano; indicação de compostos aromáticos
	1163	1175	-----	1200 - 1023	1376 - 1028	1188 - 1033	1173 - 1084	1089	Estiramento axial da ligação –CO de compostos fenólicos
	941	877	876	-----	890	-----	989	-----	Dobramentos fora do plano C-H de aromáticos
	763	752	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

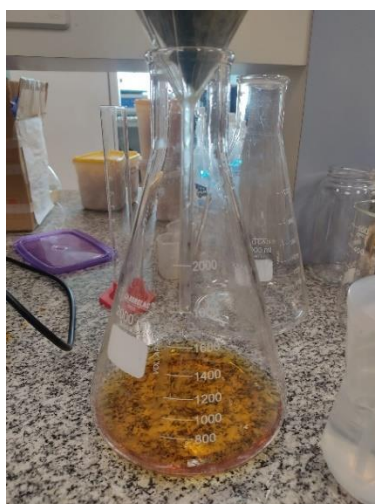
A **Tabela 10** indica que as bandas das amostras modificadas (BC-Fe/Ru) são similares às de biochar brutos, porém a relação de bandas são distintas, indicando que as partículas de ferro e rutênio podem interferem na relação dos grupos funcionais orgânicos. As bandas características em torno de 3221 cm⁻¹–3371 cm⁻¹, 1532 cm⁻¹–1607 cm⁻¹ e 1084 cm⁻¹–1376 cm⁻¹ representam os grupos hidroxila (O–H), ligações C-H (indicação de compostos aromáticos) e ligações -CO (indicação de compostos fenólicos) (Lopes and Fascio, 2004). Assim, as amostras modificadas e não modificadas são ricas em grupos funcionais oxigenados, como O–H, aromáticos e fenólicos que podem beneficiar a conversão do ácido levulínico em GVL, uma vez que se requer um suporte moderado de acidez para facilitar a síntese de GVL (Yu et al., 2020).

4.1.2. Efeito da temperatura de pirólise e teor de Ru na produção de GVL

Os experimentos com BC_xFe/y%Ru, sintetizados em diferentes temperaturas de pirólise (**Figura 16**), mostraram que BC₅₀₀Fe/3%Ru teve a maior atividade catalítica na produção de GVL. A baixa atividade catalítica das

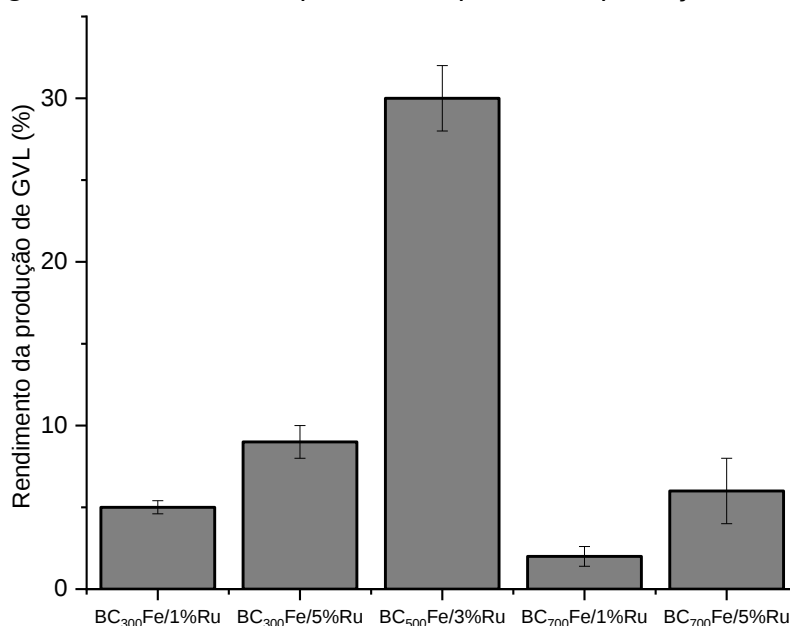
amostras $BC_{300}Fe/1\%Ru$ e $BC_{300}Fe/5\%Ru$ está relacionada ao baixo teor de Ru nos materiais. Foi possível notar que, após cada reação, a solução apresentou uma coloração marrom, o que indica a possibilidade de lixiviação de Ru, como mostrado na **Figura 15**.

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



De acordo com Su et al. (2023), a relação de Fe/C interfere na estrutura e distribuição dos poros do ferro/compósitos e, conseqüentemente, a atividade catalítica do material. Os materiais $BC_{300}Fe/1\%Ru$, $BC_{300}Fe/5\%Ru$, $BC_{500}Fe/3\%Ru$, $BC_{700}Fe/1\%Ru$ e $BC_{700}Fe/5\%Ru$ apresentaram valores de Fe/C de 0,14, 0,14, 0,62, 7,42 e 8,03, respectivamente (Fe/C calculado a partir da **Tabela 8**). O valor intermediário de Fe/C, presente em $BC_{500}Fe/3\%Ru$ indicou que a relação contribuiu para promover a atividade catalítica do material. Possivelmente um valor intermediário de Fe/C contribuiu para aumentar a área superficial do biochar e proporcionar mais pontos de contato (Su et al., 2023).

Além disso, o $BC_{700}Fe/1\%Ru$ e o $BC_{700}Fe/5\%Ru$ revelaram que a superfície das amostras estava saturada com partículas de óxido de ferro, o que pode ter causado o formato irregular do biochar e blindando a estrutura porosa e os sítios ativos do material (Su et al., 2023).

Figura 16. Efeito da temperatura de pirólise na produção de GVL

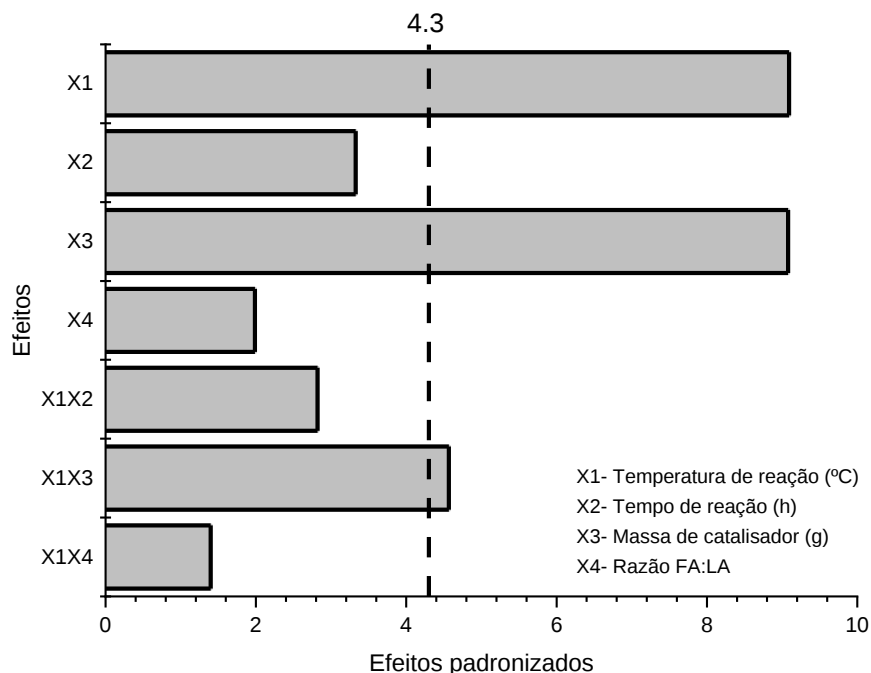
4.1.3. Análise estatística da produção de GVL com BC₅₀₀Fe/3%Ru como catalisador

4.1.3.1. Planejamento fatorial fracionário

O principal objetivo de utilizar o planejamento fatorial fracionário foi otimizar a síntese de GVL a partir de LA utilizando ácido fórmico como fonte de hidrogênio em água e tendo BC₅₀₀Fe/3%Ru como catalisador. Conforme mostrado na **Tabela 2**, quatro fatores foram considerados para esta investigação. O design implementado com a resolução designada permitiu a determinação tanto dos efeitos principais como das suas interações. O impacto de cada variável nas respostas (produção de GVL) foi verificado por meio do gráfico de Pareto de efeitos padronizados.

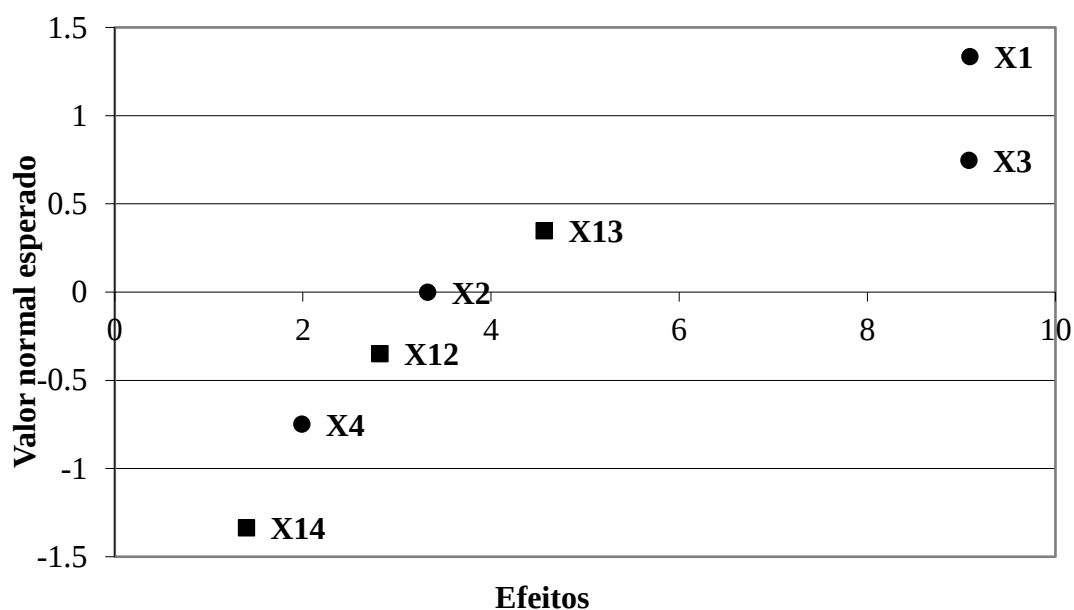
Conforme mostrado na **Figura 17** e **Figura 18** a influência dos quatro fatores e suas interações diferiram na resposta. Em relação aos principais efeitos para resposta, a temperatura de reação (°C – X1) foi a variável que mais influenciou, seguida pela massa do catalisador (g – X3).

Figura 17. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para produção de GVL usando $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$. Os painéis foram obtidos após a implementação da seleção direta usando um valor de $p < 0.05$



O valor dos efeitos das variáveis X1 e X3 é positivo, indicando que a passagem do nível inferior (-1) para o nível superior (+1) destas variáveis contribui para o aumento da produção de GVL e, portanto, deve ser aplicado na região de nível mais alto, conforme **Figura 18**.

Figura 18. Gráfico de efeitos versus valor normal esperado indicando a influência de cada efeito na produção de GVL usando $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$. Os efeitos negligenciáveis estão próximos de zero e os efeitos essenciais estão longe de zero.



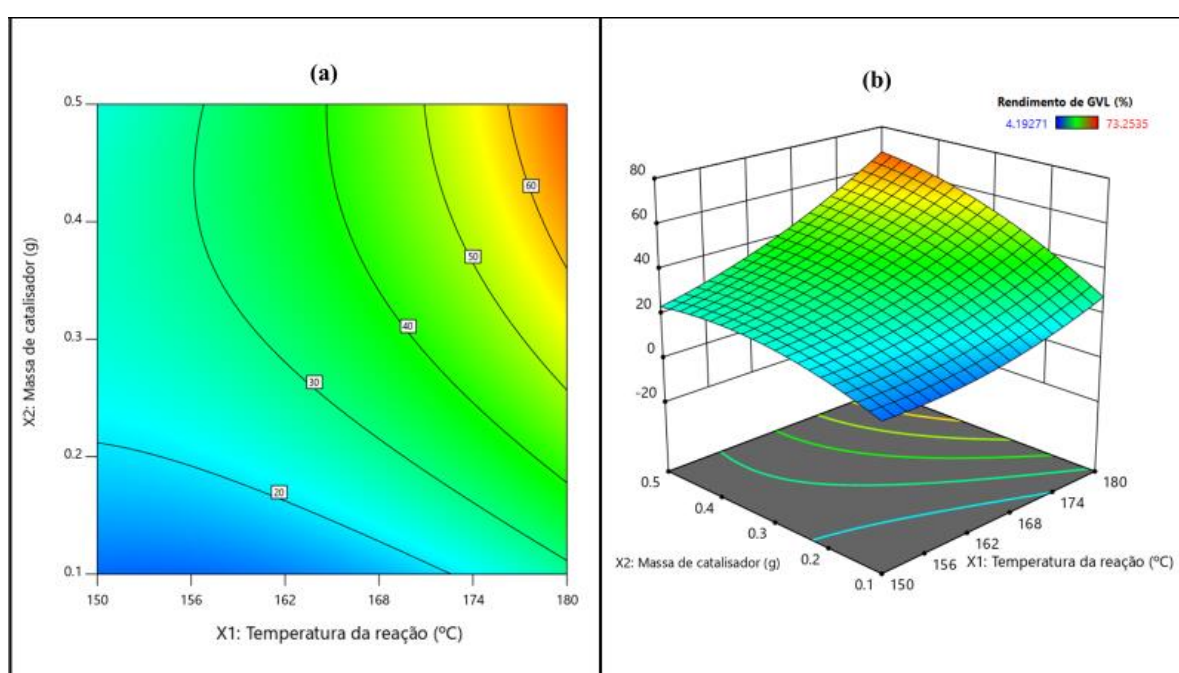
A alta temperatura contribuiu efetivamente para aumentar a seletividade e a produção de GVL, conforme relatado por Mihet et al. (2020), o qual comprovou que com o aumento da temperatura, a taxa de geração de H_2 a partir do ácido fórmico aumenta, o que pode favorecer a conversão do ácido levulínico em GVL (Mihet et al., 2020; Yu et al., 2020). A produção de GVL também foi influenciada pela dosagem do catalisador, que deve ser atribuída principalmente ao número mais disponível de sítios catalítico ativos (Chen et al., 2021), indicando que o catalisador $BC_{500}Fe/3\%Ru$ forneceu sítios ativos eficiente para a hidrogenação e subsequente conversão altamente seletiva de LA em GVL.

Dessa forma, os efeitos da temperatura de reação e da massa do catalisador foram os fatores escolhidos para se aperfeiçoar utilizando um planejamento de composto central.

4.1.3.2. Superfície de resposta: Composto central

A fim de otimizar a temperatura de reação e a massa do catalisador em relação ao rendimento de GVL, foi aplicado planejamento de composto central. Os gráficos de contorno e resposta de superfície obtidos são apresentados na **Figura 19**. A produção de GVL cresce de forma gradual com o aumento da temperatura de reação e da massa do catalisador.

Figura 19. Gráfico de contorno (a) e resposta de superfície (b) do efeito da temperatura de reação e da massa do catalisador



Para cada uma das 2 variáveis, a análise de variância (ANOVA) (**Tabela 11**) mostrou que ambas variáveis têm efeito significativo ($p\text{-valor} < 0,05$). A **Tabela 11** mostra que o valor F calculado é maior que o valor F tabelado (0,05; 5 = 2,57), o que implica que o modelo é significativo apenas com uma chance de 0,16% de que um valor F tão grande possa ocorrer devido ao ruído, então o modelo descreve adequadamente o processo catalítico. As variáveis independentes de acordo com sua ordem decrescente de influência no modelo são (altos valores de F e menor valor de p): X1, X2 e X2². A precisão obtida para o modelo de 15,62 é superior ao valor desejável de 4, e a falta de ajuste não foi significativa (Alabi et al., 2019). Os coeficientes de determinação (R^2) e R^2 ajustados são 0,96 e 0,92, respectivamente. Os valores de R^2 , que devem se aproximar da unidade, indicam uma alta correlação entre os valores observados e previstos (Elazazy et al., 2018).

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

	Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	Valor F	Valor p	
Modelo	3994,52	5	798,90	24,71	0,0016	significativo
X1 - Temperatura de reação	1870,02	1	1870,02	57,84	0,0006	
X2 - Massa do catalisador	1367,71	1	1367,71	42,3	0,0013	
X1X2	185,92	1	185,92	5,75	0,0618	
X1 ²	157,39	1	157,39	4,87	0,0785	
X2 ²	247,91	1	247,91	7,67	0,0394	
Residual	161,65	5	32,33			
Falta de ajuste	108,23	3	36,08	1,35	0,4521	não significativo
Erro Puro	53,42	2	26,71			
Total	4156,17	10				

As respostas obtidas foram propostas em um modelo quadrático ajustado para desenvolver uma correlação entre as condições de reação e a produção de GVL. As equações de segunda ordem resultantes para a produção de GVL em

termos de fatores codificados e não codificados são expressas pelas **Equação 3** e **Equação 4**, respectivamente:

Equação 3

$$Y (\%) = 34,05 + 15,29X_1 + 13,08X_2 + 5,28X_1^2 - 6,63X_2^2 + 6,82X_1 X_2$$

Equação 4

$$Y (\%) = 582,64 - 7,40X_1 - 210,2X_2 + 0,023X_1^2 - 165,64X_2^2 + 2,27X_1 X_2$$

A análise da superfície de resposta previu a temperatura de reação ideal e as concentrações de massa do catalisador para a produção máxima de GVL. A **Equação 3** e **Equação 4** foram utilizadas para determinada a solução com maior resposta no rendimento da produção de GVL.

As equações indicaram que os parâmetros: temperatura de reação e massa do catalisador deveriam ser 180°C e 0,5 g, respectivamente, para uma máxima resposta no rendimento de GVL. Os demais parâmetros, volume de solvente (10 mL), tempo de reação (3 h) e razão FA:LA (2 – 8:4 mmol), permaneceram fixos. O modelo previu que esta composição resultaria em um rendimento de 67,88% na produção de GVL. O valor obtido experimentalmente foi de $73 \pm 9,2\%$ do rendimento do GVL, valor similar obtido por Rodríguez et al (2023).

A validação das condições otimizadas é mostrada na **Tabela 12**. A análise de teste t bicaudal ($\alpha = 0,05$) indicam que os valores obtidos diferiram estatisticamente. O valor P calculado de 1,59 não confirma nenhuma diferença significativa entre os resultados das condições experimentais e as respostas previstas dos respectivos modelos. Esses resultados sugerem que a previsão do modelo é válida.

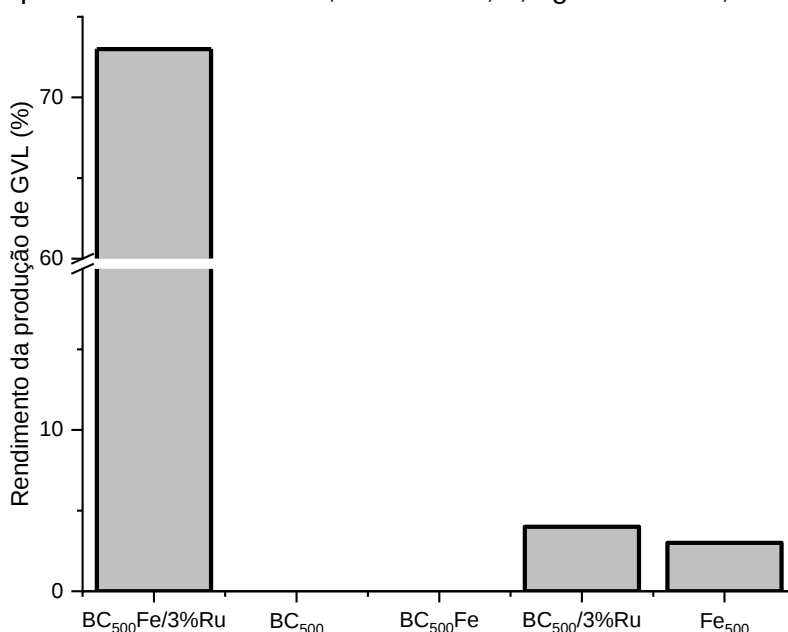
Tabela 12. Análise de teste t bicaudal ($\alpha = 0,05$) entre rendimento GVL previsto e experimental

Resposta	Média Prevista	Mediana Prevista	Desvio padrão	n	SE Pred	95% PI baixo	Média dos dados	95% PI alto
Rendimento GVL (%)	67,88	67,88	5,68	3	5,56	53,58	73	82,19

4.1.4. Validação das condições ótimas em comparação com outras amostras

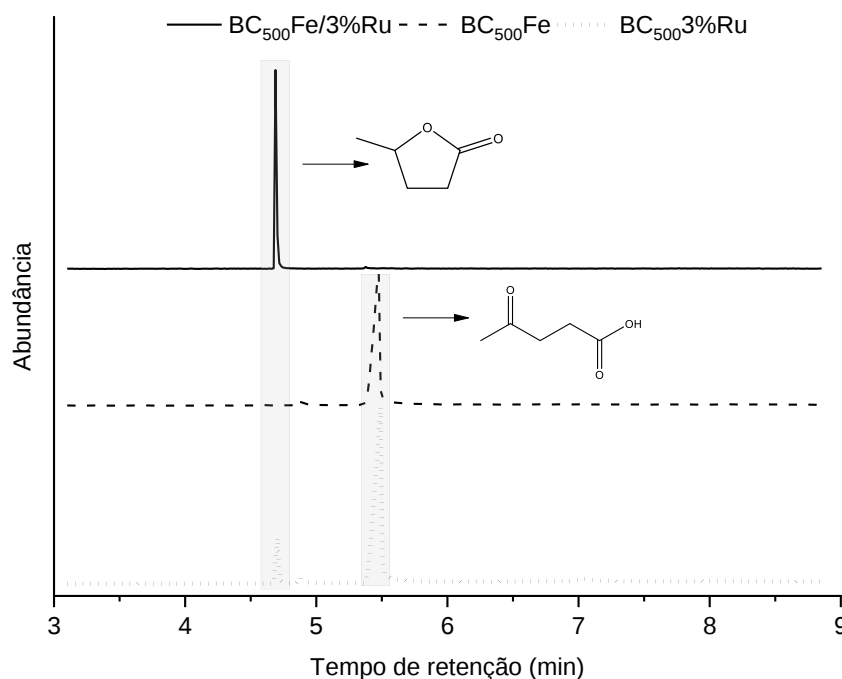
Em base nas condições de reação otimizadas, passamos a comparar os catalisadores com outros materiais (BC₅₀₀, Fe₅₀₀, BC₅₀₀3%Ru e BC₅₀₀Fe) que também foram preparados em temperatura de pirólise a 500°C e utilizados em condições de reação otimizadas como discutido na Seção 4.1.3.2. A comparação com outros materiais é demonstrada na **Figura 20**.

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



Utilizando BC₅₀₀3%Ru e BC₅₀₀Fe como catalisador, LA foi o único produto enquanto GVL foi o principal ou mesmo o único produto utilizando um catalisador bimetalico BC₅₀₀Fe/3%Ru como mostrado no cromatograma da **Figura 21**, o mesmo fenômeno foi observado por Ibrahim et al (2023), utilizando catalisadores bimetalicos à base de cobre (Ibrahim et al., 2023).

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



A **Figura 21** mostra que as amostras BC_{500} e $BC_{500}Fe$ em condições de reação otimizadas não apresentaram atividade catalítica devido os materiais não possuírem sítios catalíticos, especificamente de partículas metálicas de Ru/Fe responsáveis pela decomposição de FA e geração de H_2 . As amostras de Fe_{500} foram responsáveis por apenas 3% de rendimento de GVL; isso se deve ao fato de o material não possuir partículas de Ru responsáveis pela dissociação do hidrogênio nos sítios ativos.

O $BC_{500}3\%Ru$, assim como as amostras de Fe_{500} , apresentaram um rendimento de apenas 4% de GVL, mesmo contendo partículas de Ru no material. Os resultados mostram que os sítios Ru servem apenas como dissociação do hidrogênio e que o processo de hidrogenação deve ocorrer na superfície do Fe_2O_3 , onde o Fe_2O_3 fornece sítios de adsorção para o LA e também deve funcionar como sítios ativos para a hidrogenação (Jing et al., 2019).

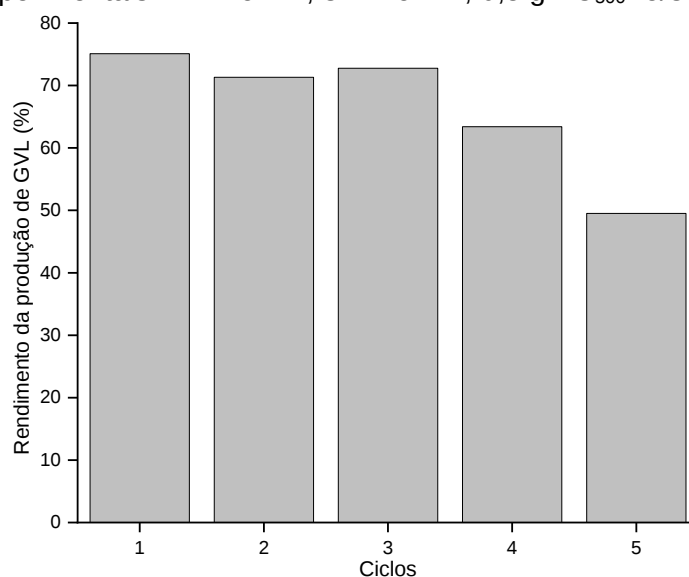
4.1.5. Reciclabilidade do catalisador bimetálico $BC_{500}Fe/3\%Ru$

A reciclabilidade do sistema catalisador $BC_{500}Fe/3\%Ru$ foi estudada e mostrada na **Figura 22**, segundo as condições otimizadas determinadas na

Seção **4.1.3.2.** Após a reação, o catalisador foi separado dos produtos e reutilizado (via lavagem com água, filtração e secagem a 60°C por 2 h). Durante os três ciclos de reação não foi notada uma diminuição significativa na produção de GVL.

A partir do ciclo 4, houve uma diminuição na atividade catalítica de 16%, logo em seguida de 34% no ciclo 5, no rendimento de GVL.

Figura 22. Reciclabilidade do BC₅₀₀3%Ru na conversão de LA a GVL
(Condições experimentais: 4 mmol LA, 8 mmol FA, 0,5 g BC₅₀₀Fe/3%Ru, 180°C, 3 h)



4.1.6. Investigação da lixiviação de Ru e Fe

Os materiais Fe₅₀₀, BC₅₀₀, BC₅₀₀Ru, BC₅₀₀Fe e BC₅₀₀Fe3%Ru foram preparados para a hidrogenação de LA, e a lixiviação de Ru e Fe foi estudada por análise no ICP-OES (**Tabela 13**).

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).

Material	Rendimento da produção de GVL (%)	Lixiviação (em peso%)	
		Fe	Ru
Fe ₅₀₀	3	4,61	0,000
BC ₅₀₀	0	0,06	0,000
BC ₅₀₀ Ru	4	0,04	0,00050
BC ₅₀₀ Fe	0	2,77	0,000
BC ₅₀₀ Fe3%Ru (1º ciclo)	75	2,77	0,00026
BC ₅₀₀ Fe3%Ru (2º ciclo)	71	1,58	0,00025
BC ₅₀₀ Fe3%Ru (3º ciclo)	73	1,33	0,00018
BC ₅₀₀ Fe3%Ru (4º ciclo)	63	1,84	0,00021
BC ₅₀₀ Fe3%Ru (5º ciclo)	50	2,47	0,00032

De acordo com a **Tabela 13**, a lixiviação de Ru atingiu o valor máximo (0,00050% em peso) para BC₅₀₀Ru, enquanto foi de apenas 0,00026% em peso para BC₅₀₀Fe3%Ru. Este resultado indica que a presença de Fe na composição de BC₅₀₀Fe3%Ru contribuiu para a estabilidade da partícula de Ru no material. No entanto, a lixiviação de Ru é insignificante para as amostras de catalisador apresentadas na **Tabela 13**, devido aos valores variáveis entre 0,00018% – 0,00050% em peso.

Wang et al. (2018), relataram que a lixiviação de Ru foi de 0,8% e 2,6% em massa para o catalisador Ru/Ti e Ru/Al-Ti, respectivamente, durante a conversão completa de LA em água a 80°C e 4,0 MPa H₂ - valor 4000 vezes superior ao encontrado neste estudo.

A **Tabela 13** apresenta, ainda, a lixiviação dos íons de ferro após a produção do GVL em condições otimizadas. É possível notar que a lixiviação de Fe de Fe₅₀₀ foi superior ao valor lixiviado pelo material BC₅₀₀Fe. A razão é que o biochar suporta os íons de ferro de forma eficiente, o que contribui para uma diminuição da lixiviação destes íons para a solução. Kim et al. (2010), relataram um fenômeno semelhante, onde foram introduzidos 50 g/L de Fe/Pd-alginato (3,7

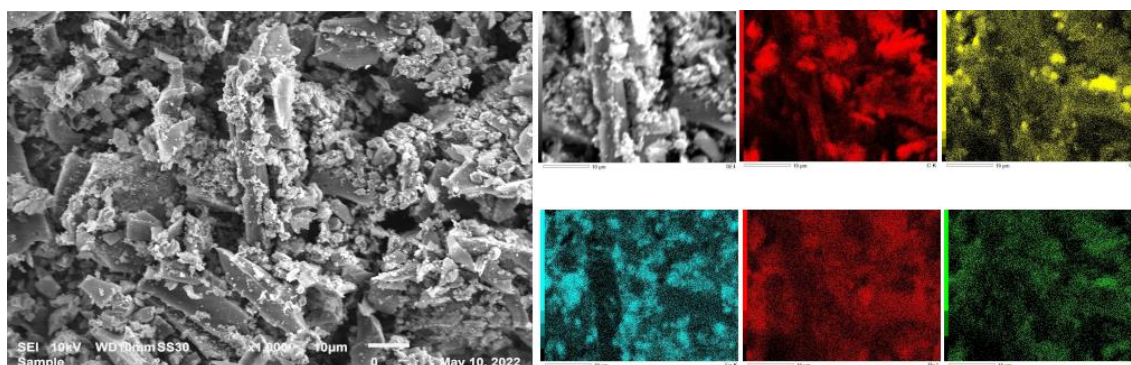
g Fe/L) em solução aquosa a 25°C, a liberação de metal do suporte foi < 3% do ferro suportado.

A análise de EDS apresentada na **Tabela 14** e **Figura 23** corroboram com o aumento da lixiviação após 5 ciclos de reação, uma vez que os dados apresentados na **Tabela 14** foram analisados quanto à variância pelo teste T-student a um nível de probabilidade de 0,05.

Tabela 14. Análise da composição elementar do BC₅₀₀Fe/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

		BC ₅₀₀ Fe3%Ru (Antes da reação)			BC ₅₀₀ Fe3%Ru (Após 5 ciclo de reação)		
		Triplicata			Triplicata		
Teor (%)	C	49,35	41,75	41,03	50,8	47,52	46,08
	N	0,6	0,64	0,33	0	0	0
	O	17,56	16,98	16,13	8,09	7,01	4,99
	Fe	21,93	29,66	30,94	25,38	31,71	35,69
	S	5,83	8,27	9,99	10,78	9,03	9,19
	Ru	3,1	2,7	1,58	4,94	4,73	4,04

Figura 23. Imagens MEV das amostras BC₅₀₀Fe/3%Ru após reação de conversão de ácido levulínico em GVL



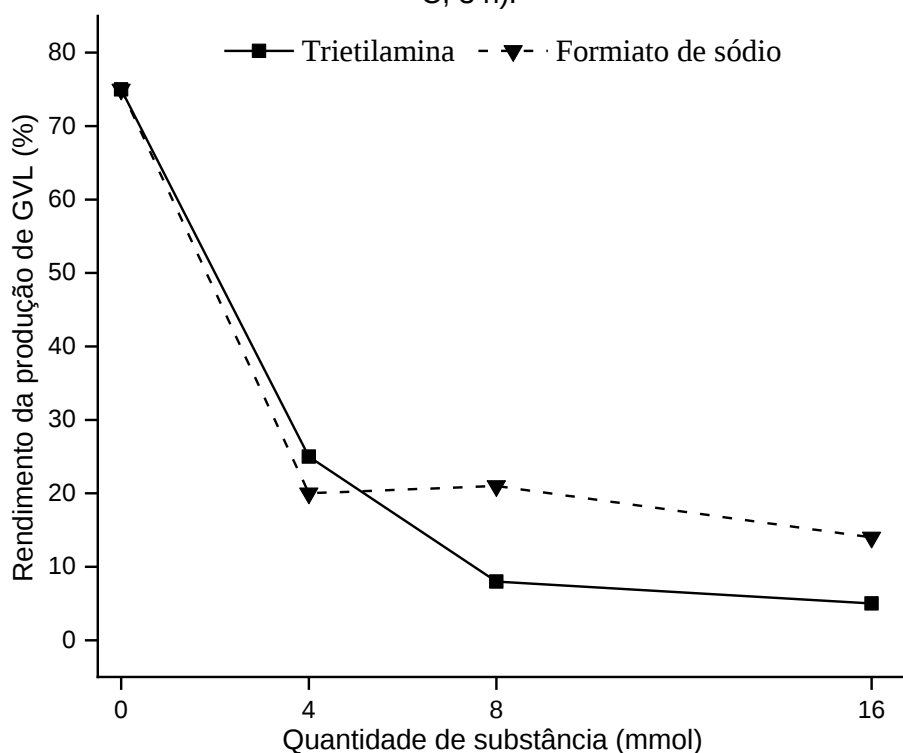
A análise indicou que o teor de oxigênio, ferro e rutênio (0,05; bicaudal; pareado = 0,0023, 0,0483 e 0,0074, respectivamente) apresenta uma diferença significativa em relação ao BC₅₀₀Fe3%Ru antes e depois de 5 ciclo de aplicação. Os resultados do teste T-student revelaram uma diferença significativa, de acordo com o EDS (**Tabela 14**), na lixiviação de ferro e rutênio, o que contribuir para decrescer a ação catalítica do material. Além disso, o teor de oxigênio também diminuiu devido ao ferro e rutênio na forma de óxidos no material (conforme corroborado pelo XPS na Seção 4.1.1.3).

4.1.7. Efeito da presença de trietilamina e formiato na conversão de LA para produção de rendimento de GVL

Na literatura, é relatado que na reação de conversão de LA em GVL na presença de FA indica que a base é necessária para a reação de hidrogenação (Feng et al., 2018; Wang et al., 2021). De acordo com Feng et al. (2018), a adição de trietilamina promove a atividade de catalisadores à base de rutênio o qual facilita a transferência de hidrogênio e reduz a formação de subprodutos.

Os resultados da **Figura 24** indicam que a adição de trietilamina não promove a atividade do catalisador para a conversão de LA e FA em GVL na presença de $\text{BC}_{500}\text{Fe}3\%\text{Ru}$. Ao aumentar a quantidade de trietilamina no meio reacional, o rendimento de produção de GVL tende a ser menor.

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 $\text{BC}_{500}\text{Fe}/3\%\text{Ru}$, 180 °C, 3 h).



A diminuição se deve à presença de trietilamina, uma vez que o meio alcalino pode inibir a ação do catalisador. Shao et al. (2022) relataram que os sítios ácidos de Brønsted facilitaram a lactonização do ácido 4-hidroxipentanóico para formar GVL. Portanto, a trietilamina pode estar inibindo os sítios ácidos de

Brønsted, impedindo a lactonização do ácido 4-hidroxipentanóico em GVL (Shao et al., 2022). Dessa forma, o uso de BC₅₀₀Fe3%Ru em um meio aquoso livre de base foi eficiente na produção de GVL.

A **Figura 24** também mostra que, para a conversão de LA e FA em GVL na presença de BC₅₀₀Fe3%Ru, a adição de formiato de sódio não estimula a ação do catalisador. O aumento da quantidade de formiato de sódio, causou uma queda acentuada na conversão de 73% para 14%. Gao et al. (2018) relataram que alterações no pH podem afetar a hidrogenação ao adicionar formiato de sódio. Os autores observaram que o pH da mistura reacional aumentou de 1,83 para 4,05 à medida que o formiato de potássio foi adicionado (Gao et al., 2018b).

A decomposição do formiato ocorre tendo o bicarbonato como coproduto: $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HCO}_3^-$ (Gao et al., 2018b). O complexo Ru/Fe-HCO₃⁻ em equilíbrio de desprotonação/protonação aparece à medida que o pH aumenta durante a reação. Como o bicarbonato se liga mais fortemente ao Ru do que ao CO₂, ele é menos facilmente liberado do complexo, diminuindo a atividade catalítica (Fellay et al., 2009).

4.1.8. Conclusão do Capítulo IV - Seção I

Os catalisadores bimetálicos, derivados da biomassa de cana-de-açúcar e partículas de Ru/Fe por pirólise em diversas temperaturas, foram empregados na conversão do ácido levulínico em γ -valerolactona, utilizando ácido fórmico (FA) como única fonte de hidrogênio. O catalisador bimetálico BC500Fe/3%Ru, sintetizado a 500°C com um teor de Ru de 3%, demonstrou um rendimento satisfatório na produção de GVL, alcançando 73%, prescindindo da adição de trietilamina ou formiato de sódio. A funcionalização do material com partículas de Ru/Fe sugere que estas desempenham um papel crucial na dissociação e hidrogenação do FA e LA. Além disso, o catalisador BC₅₀₀Fe/3%Ru exibiu bom desempenho ao longo de três ciclos de reação, evidenciando sua estabilidade e reuso.

(b)

$\text{BC}_x\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ ($x= 300, 500$ ou 700°C)

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

Resumo do Capítulo IV - Seção II

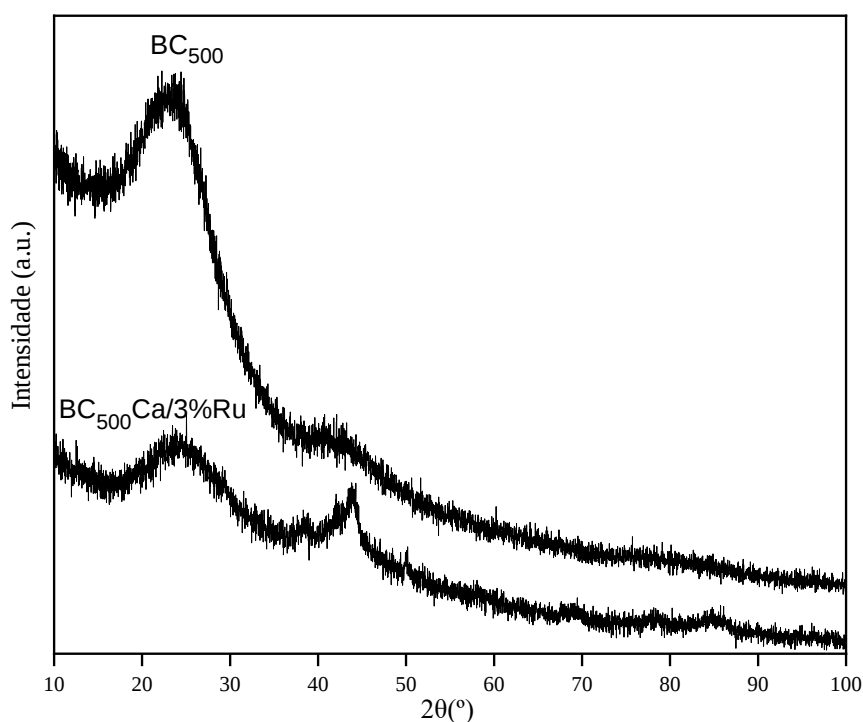
O biochar (BC) modificado pode ser empregado como um catalisador verde para a conversão do ácido levulínico (LA) em gama-valerolactona (GVL). Foi avaliado o desempenho do BC modificado para converter LA em GVL utilizando ácido fórmico (FA). Os resultados mostraram que a ocorrência da modificação da superfície do biochar com de Ru e Ca na superfície do BC possibilitando um rendimento de GVL de $53,0 \pm 2,6\%$ (m/m) em solução aquosa. Além disso, os resultados indicaram que a presença de Ca contribuiu para estabilização da partícula de Ru, indicando que o BC modificado com as partículas de Ru e Ca na superfície apresenta-se como um novo catalisador para produção de GVL em meio aquoso.

4.2.1. Caracterização do catalisador BC₅₀₀Ca/3%Ru

4.2.1.1. Análise de DRX

As imagens de DRX das amostras BC₅₀₀Ca/3%Ru e BC₅₀₀ são mostradas na **Figura 25**. O difratograma das amostras BC₅₀₀Ca/3%Ru mostrou que picos de CaCO₃ foram detectados em 43,2° e 50,1°, que foram atribuídos aos planos (202) e (116) do carbonato de cálcio (Hung et al., 2020). Além disso, o pico em 26,7° sugere que houve a formação de cristais turboestráticos na matriz amorfa (Hung et al., 2020).

Figura 25. Difratograma de BC₅₀₀Ca/3%Ru e BC₅₀₀

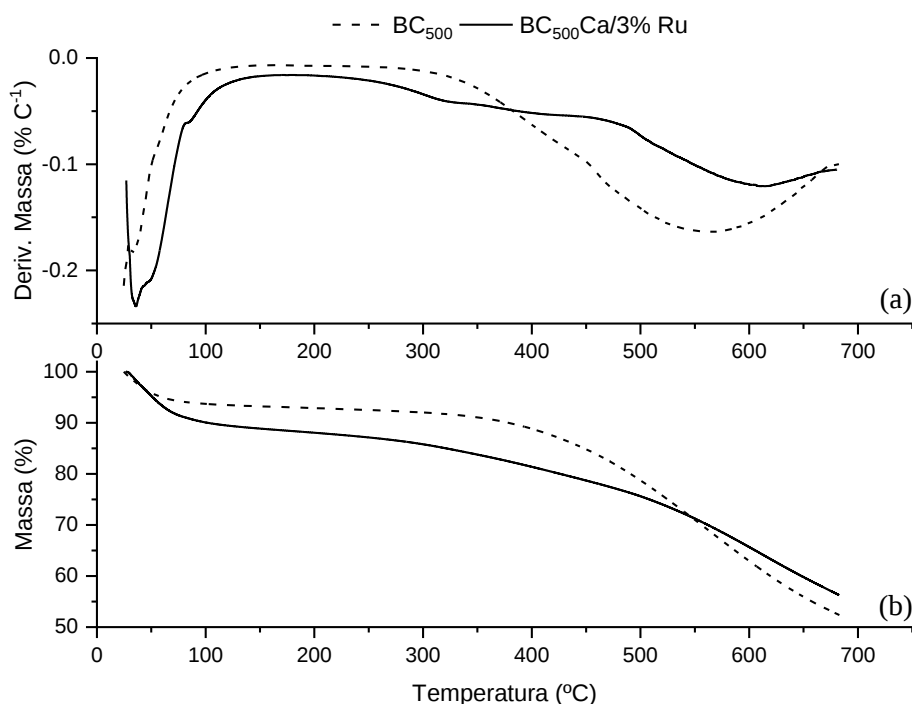


Os picos de difração característicos dos íons Ru não foram detectados nos perfis de difratograma de todas as amostras analisadas, o que pode ser atribuído por três razões: as partículas de Ru podem estar bem dispersas no biochar; há uma natureza amorfa do Ru nos catalisadores; e o teor de Ru nos catalisadores é relativamente baixo (Feng et al., 2018; Ruppert et al., 2016b).

4.2.1.2. Curvas TG/DTG

As curvas TG/DTG das amostras BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru são apresentadas na **Figura 26**. As amostras BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru exibiram uma perda de massa de 6,9% e 11,5% até 176°C, respectivamente. Isso pode ser atribuída à evaporação de água presente nas amostras (Eltaweil et al., 2022).

Figura 26. Curvas de (a)DTG e (b)TG das amostras BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru



A curva DTG revelou (**Figura 26 (a)**) picos em torno de 550°C e 602°C para BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru, respectivamente. Esses picos podem estar relacionados à decomposição da lignina e da estrutura semelhante à lignina (Sterenzon et al., 2022). A degradação ocorre lentamente a uma taxa de reação muito baixa e prossegue durante todo o período de pirólise até 800°C, com alguns picos em torno de 500°C (Elkhalifa et al., 2022).

A **Figura 26 (b)** apresenta a curva TGA de BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru. Após 550°C, a amostra BC₅₀₀Ca/3%Ru foi ligeiramente mais estável termicamente que a amostra BC₅₀₀. Esse fenômeno pode ser atribuído à formação de complexos organometálicos como Ca-O-C e Ru-O-C, que possibilita uma resistência à degradação térmica (Chen, 2015; Eltaweil et al., 2022). Ao término do

experimento termogravimétrico, a perda de massa total para as amostras BC₅₀₀Ca/3%Ru e BC₅₀₀ foram de 44% e 48% (m/m), respectivamente.

4.2.1.3. Análises de MEV, EDS e ICP-OES

As características morfológicas dos materiais modificados e do biochar bruto foram analisados pelo método MEV (**Figura 27**), enquanto os principais elementos na superfície do BC₅₀₀Ca/3%Ru, BC₅₀₀, BC₅₀₀Ca e Alginato₅₀₀Ca (C, N, O, Ca, Fe, S e Ru) foram determinados pelo método EDS e apresentados na **Tabela 15**.

Figura 27. Micrografias eletrônicas e mapas da composição de (a) BC₅₀₀, (b) BC₅₀₀Ca/3%Ru, (c) Alginato₅₀₀Ca e (d) amostra BC₅₀₀Ca (todas aplicadas em 1000x)

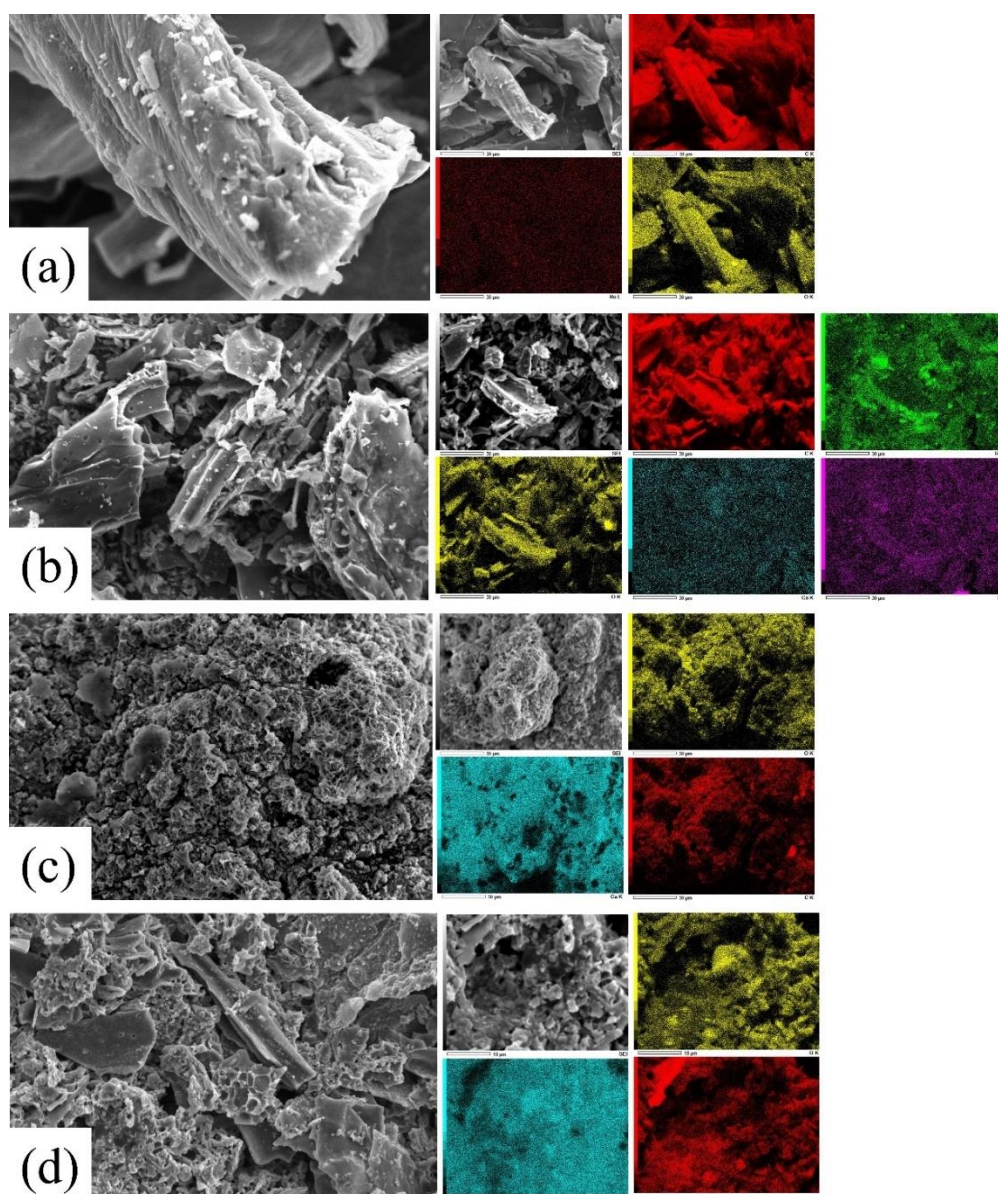


Tabela 15. Análise da composição elementar de BC₅₀₀Ca/3%Ru, BC₅₀₀, BC₅₀₀Ca e Alginato₅₀₀Ca por EDS. Todos os resultados são expressos em percentagem de composição dos elementos.

Elementos		Amostras			
		BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	BC ₅₀₀	BC ₅₀₀ Ca	Alginato ₅₀₀ Ca
Teor (%)	C	73,16 ± 6,98	83,37 ± 0,68	29,35 ± 7,57	19,08 ± 8,30
	N	0,00	0,00	0,00	0,00
	O	19,43 ± 7,96	16,25 ± 0,52	32,39 ± 1,93	36,31 ± 0,68
	S	0,06 ± 0,00	0,00	0,00	0,00
	Ca	1,49 ± 0,49	0,00	38,25 ± 5,63	44,61 ± 8,75
	Fe	0,22 ± 0,00	0,38 ± 0,30	0,00	0,00
	Ru	5,68 ± 1,04	0,00	0,00	0,00

A **Figura 27** mostra que os valores de BC₅₀₀Ca/3%Ru, BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca apresentam uma grande semelhança com a biomassa original, com elementos de vasos preservados.

O material BC₅₀₀Ca/3%Ru, da biomassa gelificada com CaCl₂ e RuCl₃ (**Figura 27** (b)) mostrou uma estrutura com agregação das partículas na superfície do material carbônico. A **Tabela 15** apresenta um teor de rutênio de 5,68 ± 1,04% e apenas 1,49 ± 0,49% de cálcio, o que indica que o Ru foi incorporado com êxito no suporte do catalisador. O cálcio, na forma de carbonato, por outro lado, pode ter sido lixiviado durante a lavagem ácida, após a pirólise.

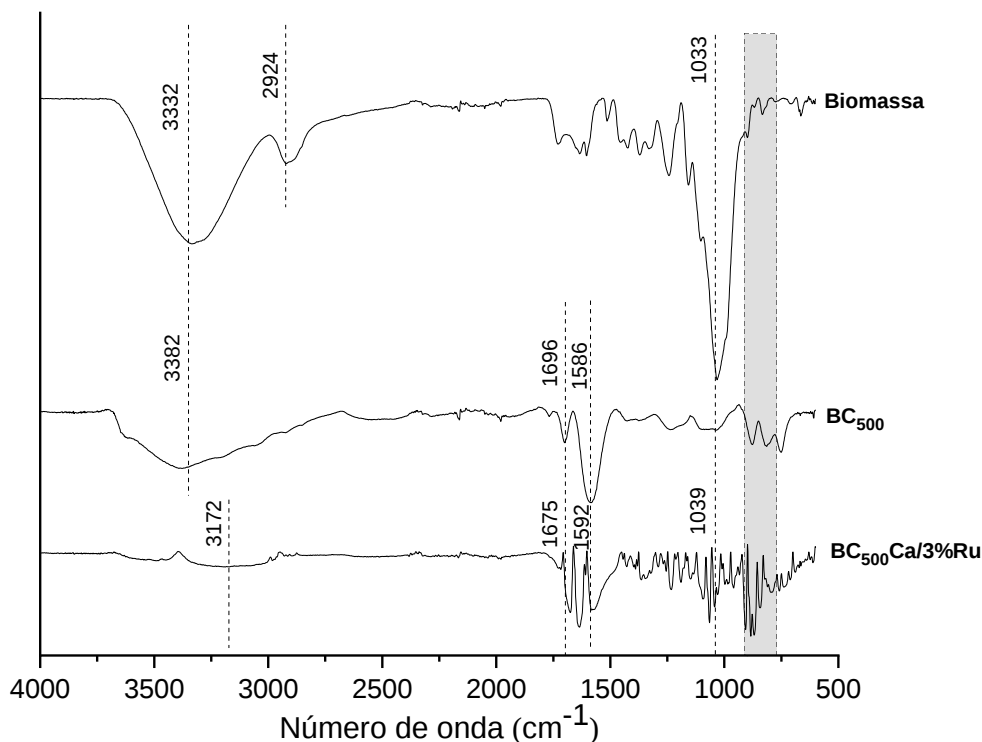
Nas amostras BC₅₀₀Ca e Alginato₅₀₀Ca apresentaram teores de oxigênio de 32,39 ± 1,93% e 36,31 ± 0,68%, respectivamente, valores superiores em relação à amostra de BC₅₀₀. Sendo o cálcio o elemento predominante nas amostras, o aumento de oxigênio nas amostras, está positivamente correlacionado a presença de Ca, indicando a presença na forma de carbonato, conforme mostrado na Seção 4.2.1.1.

Os resultados da análise por ICP-OES também confirmaram a presença de Ca e Ru no material, indicando um teor de rutênio de 3,43 ± 0,01% e 1,24 ± 0,003% do cálcio nas amostras BC₅₀₀Ca/3%Ru. Desta forma, apresentando diferença de 40% e 17%, respectivamente, comparados com os valores obtidos pela análise EDS.

4.2.1.4. Análise de FTIR

Os espectros de FTIR foram utilizados para identificar os grupos funcionais orgânicos das amostras de biomassa, BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru, conforme mostrado na **Figura 28**.

Figura 28. Espectros infravermelhos das amostras de biomassa, BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru



Como é mostrado na **Figura 28**, todas as amostras apresentaram bandas semelhantes em torno de 3172-3332 cm^{-1} , provavelmente devido à vibração de estiramento dos grupos -OH . Além disso a biomassa e BC₅₀₀ apresentam bandas largas e fortes, ao contrário das bandas em BC₅₀₀Ca/3%Ru, o que significa que os grupos hidroxila são substituídos pela presença de Ca/Ru durante a pirólise (Wang et al., 2022).

O pico localizado em aproximadamente 2924 cm^{-1} representa a banda de vibração de alongamento do anel C-H , presente apenas nas amostras de biomassa, implicando que a perda deste grupo ocorreu durante a pirólise na forma de CH_4 (Liu et al., 2015). Em contraste, apenas BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru mostram um pico em aproximadamente 1586 – 1592 cm^{-1} e 1675-1696 cm^{-1}

atribuído ao C=C aromático e vibração angular fora do plano da ligação C–H dos aromáticos (Xu et al., 2016).

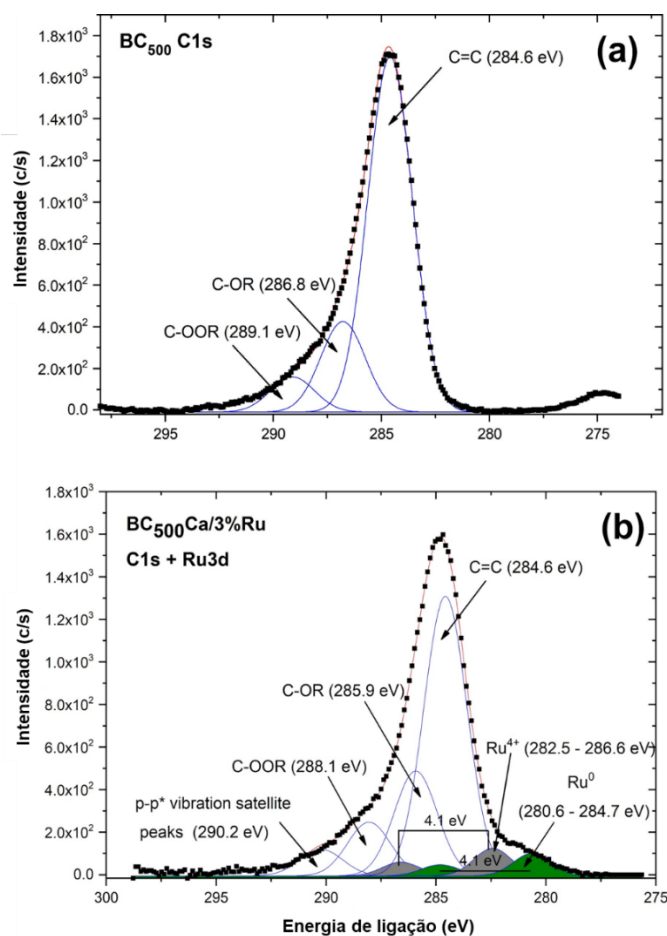
O BC₅₀₀Ca/3%Ru apresentou picos em aproximadamente 880 cm⁻¹ (destacado em cinza na **Figura 28**), e pode estar relacionado às vibrações de flexão e estiramento das ligações metal-hidróxido (Ca-O ou Ru-O) (Wang et al., 2022).

Assim sendo, de maneira geral, a diminuição da intensidade do grupo -OH na biomassa está relacionada à pirólise da biomassa a 500°C, assim como à presença de Ca e Ru, devido à conversão de Ca(OH)₂ em CaCO₃ (como é corroborado na Seção 4.2.1.1) ou Ru(OH)₂ em RuO₂ (Zeng and Kan, 2022).

4.2.1.5. Análise de XPS

A deconvolução dos espectros de XPS dos picos de C1s e Ru3d das amostras BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru estão demonstrados na **Figura 29** e na **Tabela 16**.

Figura 29. Espectros de XPS deconvolutos das amostras (a) BC₅₀₀ e (b) BC₅₀₀Ca/3%Ru



Ambos os espectros de C1s (**Figura 29**) foram deconvolutos em três picos: o pico em 284,6 eV em C1s foi atribuído às ligações C=C, em 285,9 - 286,8 eV para C-OR e 288,1 - 289,1 eV para C-OOR; o pico 290,2 eV para BC₅₀₀Ca/3%Ru foi atribuído aos picos de vibração dos satélites $\pi-\pi^*$ (decorrentes da excitação dos orbitais π durante o processo de fotoemissão) (Alves Macedo et al., 2021; Liang et al., 2022).

A deconvolução da curva Ru3d revelou um duplete separado de 4,1 eV de energia de ligação em 280,7 - 282,5 eV (atribuído a Ru3d_{5/2}) e 284,7 - 286,6 eV (atribuído a Ru3d_{3/2}), relacionados a Ru⁰ e Ru⁴⁺ em RuO₂, respectivamente (Bardestani et al., 2020; Morgan, 2015; Ruppert et al., 2016; Singh et al., 2019), confirmando a presença de ambas as fases baseadas em Ru no biochar modificado. Os espectros Ru3d descritos por Ruppert et al. (2016) para a amostra Ru/C (Cl) LR também revelaram as contribuições correspondentes ao Ru⁰ e Ru⁴⁺ metálico.

A **Tabela 16** apresenta a porcentagem das composições de ligação química (%) de carbono (C1s) das amostras BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru. O teor de C=C diminuiu significativamente de 73,8% para 52,7% entre o biochar bruto e modificado, enquanto o teor de grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo C-OR e C-OOR, aumentou.

Tabela 16. Teor das composições de ligações químicas (%) de carbono (C1s) e rutênio (Ru3d) das amostras BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca/3%Ru

Teor (%)						
Carbono (eV)					Rutênio (eV)	
Amostras	C=C	C-OR	C-OOR	Transição $\pi \rightarrow \pi^*$	Ru ⁰	Ru ⁴⁺
BC ₅₀₀	284,6 (73,8%)	286,8 (18,8%)	289,1 (7,3%)	-	-	-
BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	284,6 (60,1%)	285,9 (22,6%)	288,1 (11,5%)	290,2 (5,7%)	280,7 – 284,8 (45,1%)	282,5 - 286,6 (54,9%)

A redução do conteúdo da ligação C=C após a impregnação de Ca e Ru, pode ser atribuída à interação entre o esqueleto da estrutura C e o rutênio durante a pirólise do biochar. Além disso, o aumento nos grupos funcionais que

contêm oxigênio, como C-OR e C-OOR, sugere que houve um o efeito de oxidação na superfície do biochar (Tan et al., 2020).

4.2.2. Efeito da pirólise de temperatura na produção de GVL - BC_xCa/3%Ru (x= 300, 500 e 700°C)

A **Tabela 17** apresenta uma análise da composição elementar por EDS e o rendimento de GVL de BC_xCa/3%Ru em temperaturas diferentes (300°C, 500°C e 700°C). O material BC₅₀₀Ca/3%Ru, produzido à temperatura de pirólise de 500°C, apresentou um alto rendimento na produção de GVL. As amostras pirolisadas em temperaturas de 300°C e 700°C apresentaram baixos rendimentos de GVL (abaixo de 20%). Esses resultados catalíticos indicaram que o uso de 500°C é preferível devido a amostra apresentar uma proporção intermediária de Ru/C e Ru/Ca (**Tabela 17**).

A amostra pirolisada a 300°C apresentou um baixo teor de Ru, sendo que após cada reação a solução apresentou coloração marrom, indicando lixiviação de Ru, o mesmo fato apresentado na Seção 4.1.2. A amostra BC₇₀₀Ca/3%Ru mostrou que a superfície das amostras está coberta por óxido de cálcio, o que pode estar obstruindo a estrutura porosa e os sítios ativos. A elevada presença de óxido de cálcio é confirmada pela análise da **Tabela 17**, onde o teor de Ca (%) representa $64,73 \pm 12,85$ % da composição da amostra.

Tabela 17. Resultados da composição elementar (em %) por EDS e rendimento GVL das amostras BC_xCa/3%Ru em diferentes temperaturas (x= 300, 500 e 700°C)

Elementos		Amostras		
		BC ₃₀₀ Ca/3%Ru	BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	BC ₇₀₀ Ca/3%Ru
Teor (%)	C	77,81 ± 0,94	73,16 ± 6,98	8,44 ± 4,74
	N	0,00	0,00	0,00
	O	20,90 ± 3,17	19,43 ± 7,96	13,51 ± 1,80
	S	0,00	0,06 ± 0,00	2,99 ± 0,00
	Ca	0,68 ± 0,097	1,49 ± 0,49	67,02 ± 38,22
	Fe	0,42 ± 0,02	0,22 ± 0,00	0,52 ± 0,10
	Ru	0,19 ± 0,01	5,68 ± 1,04	7,52 ± 1,09
Razão	Ru/C	0,0024	0,078	0,89
	Ca/C	0,0087	0,020	7,94
Rendimento GVL (%)		5,7 ± 0,09	22,7 ± 0,5	1,2 ± 0,7

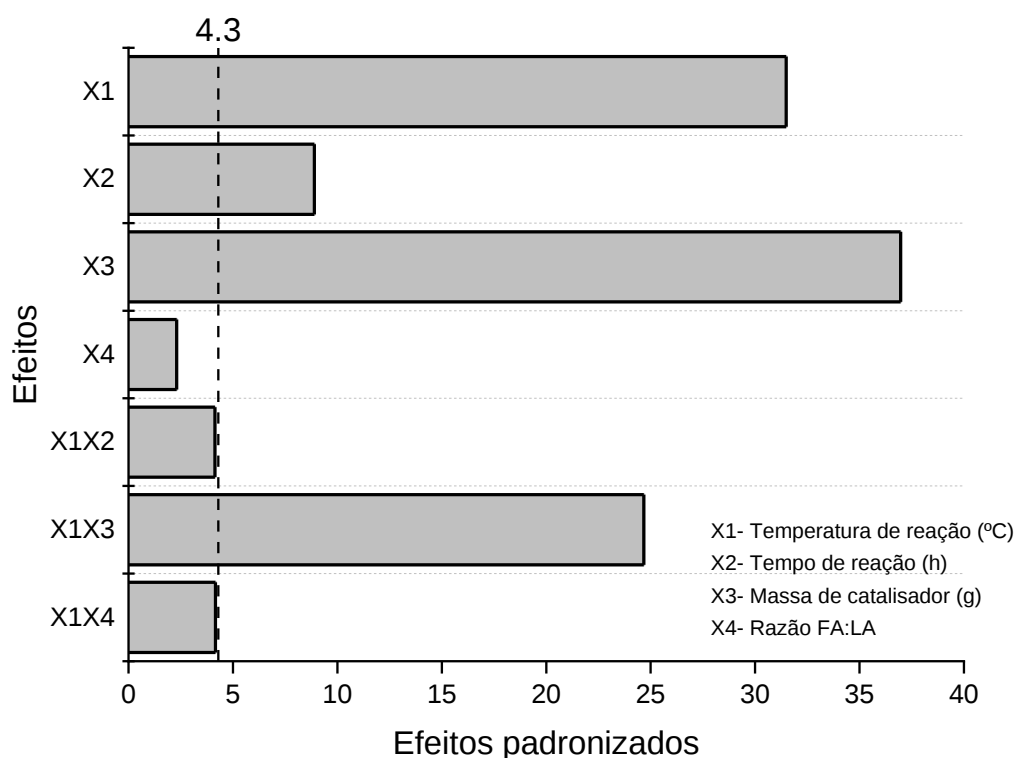
4.2.3. Análise estatística da produção de GVL com BC₅₀₀Ca /3%Ru como catalisador

4.2.3.1. Planejamento fatorial fracionário

O objetivo principal deste estudo foi otimizar a síntese de GVL a partir de LA, utilizando ácido fórmico como fonte de hidrogênio em solvente água e BC₅₀₀Ca/3%Ru como catalisador. Quatro fatores foram considerados para esta investigação, conforme apresentado na **Tabela 3**. Utilizando um gráfico de Pareto de efeitos padronizados, foi verificado o impacto de cada variável na resposta (rendimento da produção de GVL).

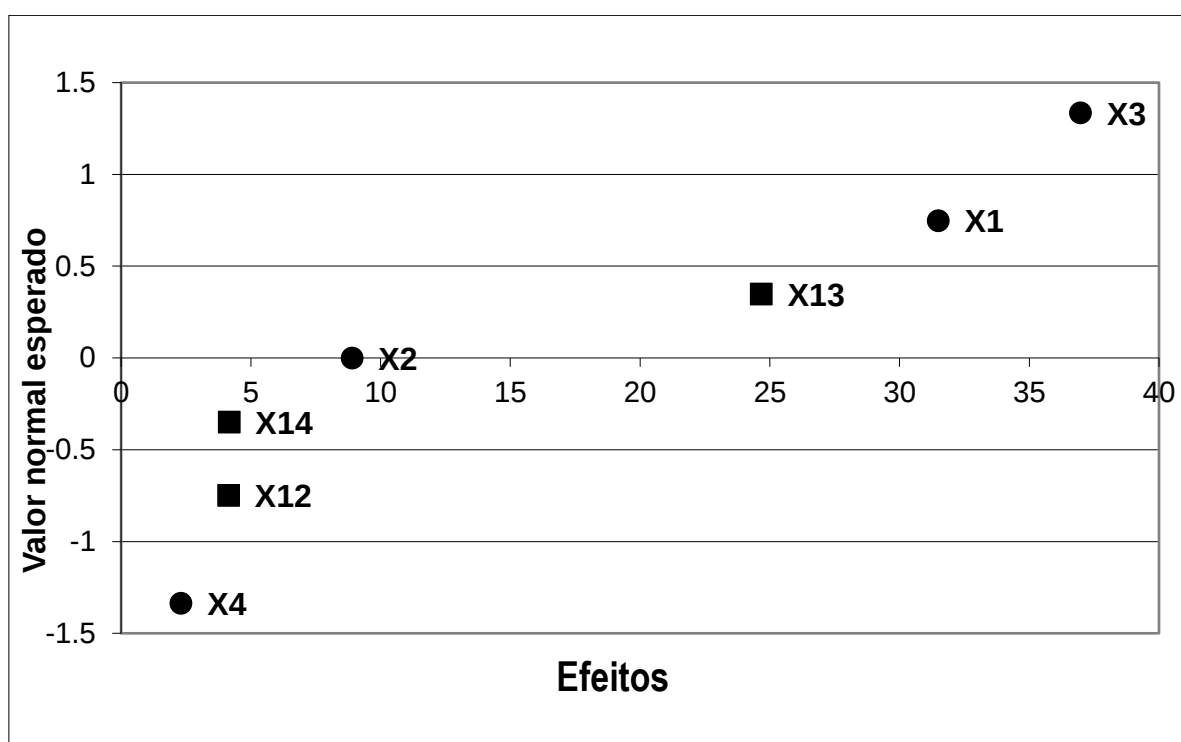
Conforme é demonstrado na **Figura 30**, a influência dos quatro fatores e suas interações de quatros vias influenciaram a resposta. Em termos dos principais efeitos para a resposta, a massa do catalisador (g – X3) foi a variável que mais influenciou, seguida da temperatura de reação (°C -X1) e do tempo de reação do catalisador (h – X3). Por outro lado, o fator relação FA:LA (X4) conforme **Figura 30**, não apresentam influência na produção de GVL.

Figura 30. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para produção de GVL usando BC₅₀₀Ca/3%Ru. Os painéis foram obtidos após a implementação da seleção direta usando um valor de $p < 0.05$



O valor dos efeitos das variáveis X1 e X3, é positivo, indicando que a passagem do nível inferior (-1) para o nível superior (+1) destas variáveis contribui para um aumento na produção de GVL e, portanto, deve ser aplicado na região de nível mais alto, conforme **Figura 31**. Além disso, a interação X1X3 apresenta um valor de efeitos positivos, concluindo assim que considerando as interações individualmente, obtém-se uma resposta mais significativa quando se trabalha no nível mais alto nível (+1) das variáveis 1 e 3.

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



De acordo com a análise do planejamento fatorial fracionário, a temperatura da reação e a massa do catalisador majoritariamente interferiu no rendimento da produção de GVL.

O tempo de reação apresentou pequena contribuição no rendimento de GVL, o que foi confirmado em um teste com aumento do tempo de reação para 5, 6 e 7 horas (em condições constantes a 165°C, 0,35 g, volume de solvente 10 mL e razão FA : LA (2 – 8:4 mmol). O experimento mostrou que em 5 horas o rendimento GVL manteve-se constante (52%), sendo que com o aumento do tempo ocorreu a diminuição do rendimento GVL (47% e 32%). O resultado

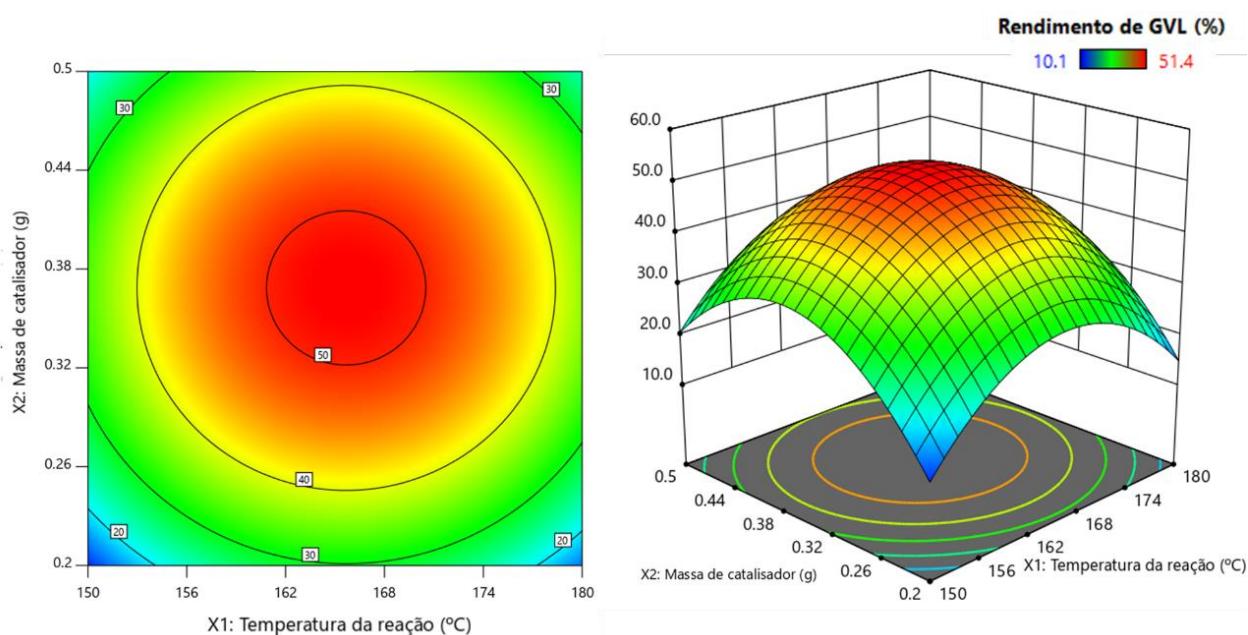
sugere que o catalisador $\text{BC}_{500}\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ foi desativado gradativamente no processo reacional (Wang et al., 2018). Portanto, este parâmetro não foi considerado para a superfície de resposta de teste do composto central e foi mantida constante por 3h30 min.

4.2.3.2. Superfície de resposta: Composto central

Para avaliar o efeito da temperatura de reação e da massa do catalisador, gráfico de contorno e a resposta de superfície foram plotadas na **Figura 32**. A produção de GVL aumenta de forma gradual com o aumento da temperatura e da massa, até 165°C e 0,35 g, respectivamente.

Também observada que a temperaturas acima desta condição, a produção de GVL diminui, pois, um excesso de temperatura pode exercer um efeito negativo no desempenho do catalisador, podendo causar efeitos como a aceleração de reações colaterais ou a deposição de coque no catalisador (Yu et al., 2020). O mesmo fenômeno ocorreu com o aumento da dosagem de catalisador; isso ocorre porque quando a quantidade de catalisador aumenta, contribui para a formação de aglomerado, aumentando o tamanho das partículas do catalisador e causando resistência à transferência de massa (Li et al., 2021).

Figura 32. Gráfico de contorno (a) e resposta de superfície (b) do efeito da temperatura de reação e da massa do catalisador



Para cada uma das 2 variáveis presentes na **Figura 32**, a análise de variância (ANOVA) (**Tabela 18**) mostrou que todas as variáveis têm efeito significativo ($p\text{-valor} < 0,05$). A **Tabela 18** mostra que o valor F calculado para o modelo modificado (273,75) é maior que o valor F tabelado (0,05; $df_1 = 4(\text{modelo})$, $df_2 = 3(\text{quadrático}) = 9,12$), afirmando a significância do modelo. Há apenas 0,01% de chance de que um valor F tão grande possa ocorrer devido ao ruído, é evidente que o modelo descreve adequadamente o processo catalítico. Os valores de p inferiores a 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos. Neste caso X_1 , X_2 , X_1^2 , X_2^2 são termos de modelo significativos. Os coeficientes do R^2 previsto (R^2) e ajustado são de 0,9741 e 0,9909, respectivamente. Esses valores de R^2 , aproximando-se da unidade, indicam uma alta correlação entre os valores observados e previstos (Elazazy et al., 2018).

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

	Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	Valor F	Valor p	
Modelo	2870,91	5	574,18	315,96	$< 0,0001$	significativo
X1 - Temperatura de reação	55,32	1	55,32	30,44	0,0027	
X2 - Massa do catalisador	79,46	1	79,46	43,72	0,0012	
X1X2	28,47	1	28,47	15,67	0,0108	
X1 ²	1641,49	1	1641,49	903,29	$< 0,0001$	
X2 ²	1859,70	1	1859,70	1023,36	$< 0,0001$	
Residual	9,09	5	1,82			
Falta de ajuste	6,50	3	2,17	1,67	0,3952	não significativo
Erro Puro	2,59	2	1,29			
Total	2879,99	10				

A resposta obtida foi proposta como um modelo quadrático ajustado para desenvolver uma correlação entre as condições de reação e a produção de GVL. As equações de segunda ordem resultantes para a produção de GVL em termos

de fatores codificados e não codificados são expressas pelas **Equação 5** e **Equação 6**, respectivamente:

Equação 5

$$Y(\%) = 51,40 - 1,48X_1 + 4,30X_2 - 16,31X_1^2 - 17,40X_2^2$$

Equação 6

$$Y(\%) = -2042,60 + 24,01X_1 + 570,13X_2 - 0,072X_1^2 - 773,48X_2^2$$

A análise da superfície de resposta previu a temperatura de reação ideal e as concentrações de massa do catalisador para resultar na produção máxima de GVL. As **Equação 5** e **Equação 6** foram usadas para otimizar, e foi escolhida a solução gerada com maior valor de desejabilidade. A análise determinou que a temperatura de reação e a massa do catalisador deveriam estar em 165°C e 0,37 g, respectivamente. Os demais parâmetros: volume de solvente (10 mL), tempo de reação (3h30 min) e relação FA:LA (2 – 8:4 mmol), permaneceram fixos. O modelo previu que esta composição resultaria em 51,4% de rendimento na produção de GVL. O valor obtido experimentalmente foi de $53,0 \pm 2,6\%$ (TOF = $2,52 \times 10^3$ mmol mol sítio ativo⁻¹ h⁻¹) do rendimento de GVL.

Os resultados de validação das condições ótimas são mostrados na **Tabela 19**. A análise do teste t bicaudal ($\alpha = 0,05$) foi realizada para determinar se os valores obtidos diferiram estatisticamente. O valor $\alpha = 0,05$ confirma que não há diferença significativa entre os resultados das condições experimentais e as respostas previstas dos respectivos modelos. Esses resultados sugerem que a previsão do modelo é válida.

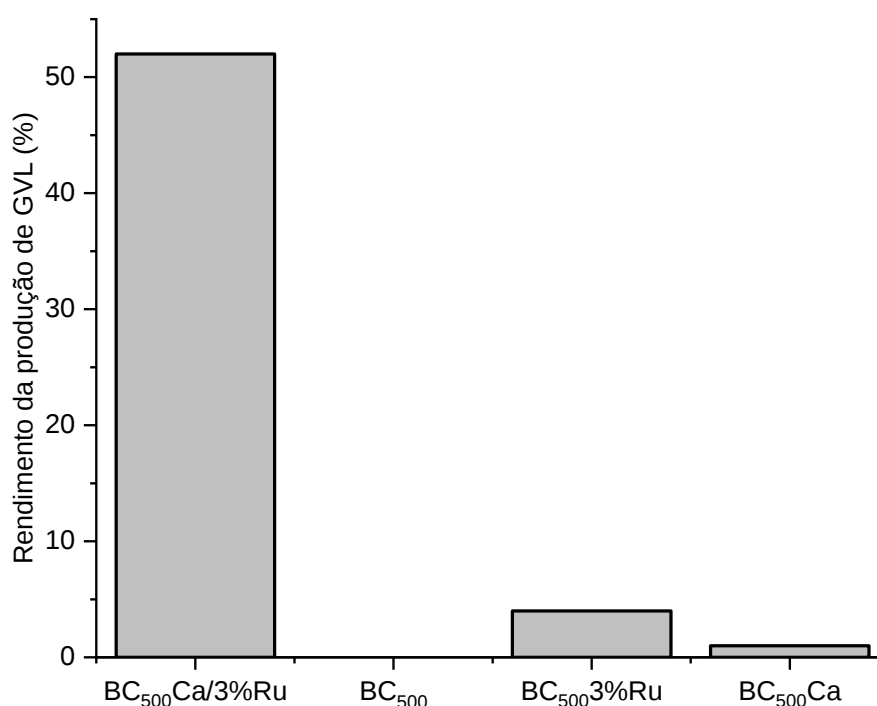
Tabela 19. Análise de teste t bicaudal ($\alpha = 0,05$) entre rendimento GVL previsto e experimental

Resposta	Média Prevista	Mediana Prevista	Desvio padrão	n	SE Pred	95% PI baixo	Média dos dados	95% PI alto
Rendimento GVL (%)	51,4	51,4	1,6	3	6	48,3	53	54,5

4.2.4. Validação das condições ótimas em comparação com outras amostras

Com as condições de reação otimizadas, outros materiais (BC₅₀₀, BC₅₀₀Ca e BC₅₀₀Ca/3%Ru) foram utilizados para comparar os resultados obtidos com o material BC₅₀₀3%Ru. A comparação do rendimento de produção de GVL dos materiais é mostrada na **Figura 33**.

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.



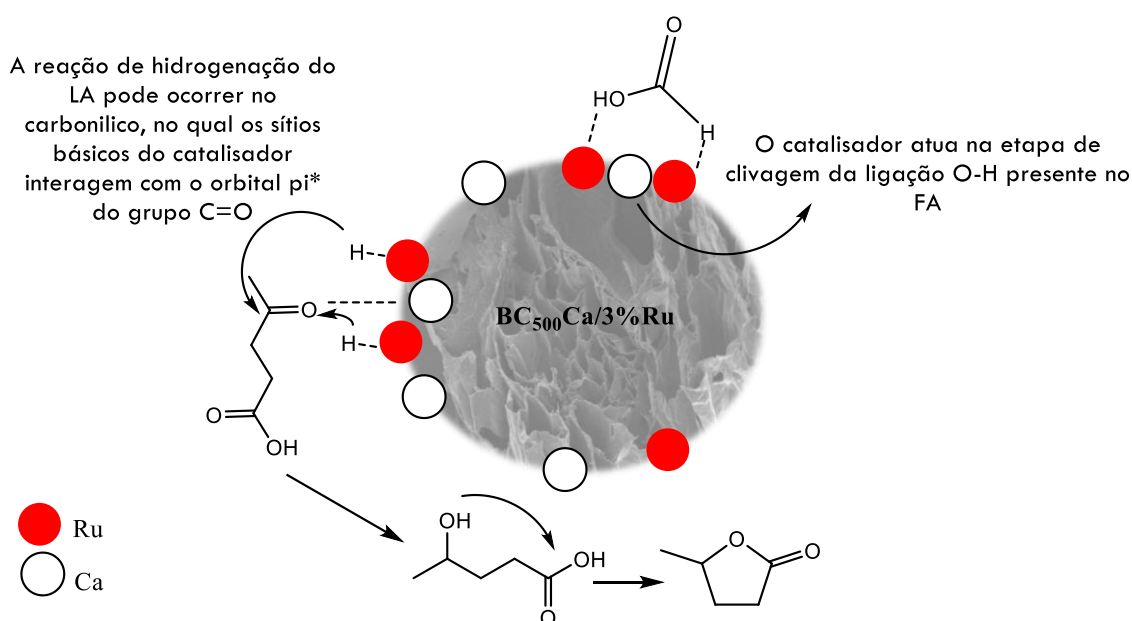
A **Figura 33** evidencia que as amostras BC₅₀₀ e BC₅₀₀Ca em condições reacionais otimizadas não contribuem para a conversão de LA em GVL, uma vez que não possuem sítios catalíticos, especificamente partículas metálicas de Ru, responsáveis pela decomposição do FA e geração de H₂. A amostra BC₅₀₀3%Ru foi responsável por apenas 4% do rendimento de GVL, apesar de conter partículas de Ru na composição. Os resultados demonstram que o catalisador com Ca apresentou maior atividade, o que sugere que a adição de Ca²⁺ teve um impacto significativo na atividade catalítica.

Em estudos semelhantes, Wojciechowska et al., (2019) relataram que em materiais à base de Ca, a adsorção de CO (produto da decomposição de FA) foi

menor, o que pode prejudicar o desempenho catalítico, uma vez que o CO poderia atuar como veneno para os sítios ativos (Wojciechowska et al., 2019).

Além disso, a modificação com Ca^{2+} aumenta a concentração de sítios superficiais básicos, melhorando ambas as reações (decomposição de FA e hidrogenação de LA). Na decomposição de FA atua como um captador de prótons na etapa de clivagem da ligação O-H e na reação de hidrogenação de LA poderia ativar o composto carbonílico, no qual os sítios básicos interagem com o orbital π^* do grupo C=O. Estes resultados corroboram o potencial do $\text{BC}_{500}\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ na hidrogenação do LA para GVL. A **Figura 34** mostra a sinergia proposta dos sítios de Ru-Ca do material $\text{BC}_{500}\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ na hidrogenação do LA.

Figura 34. Diagrama esquemático para descrever a sinergia dos sítios Ru-Ca de $\text{BC}_{500}\text{Ca}/3\%\text{Ru}$ na produção de GVL



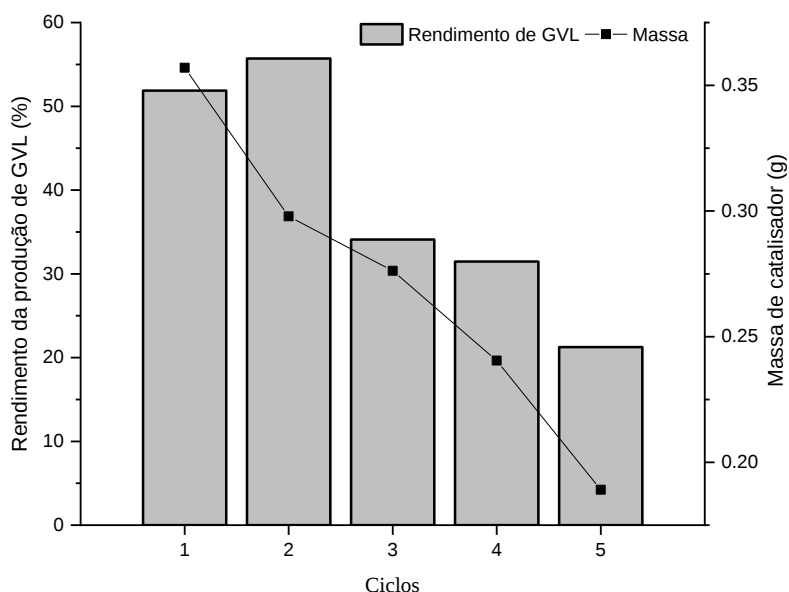
4.2.5. Reciclabilidade do catalisador bimetálico BC₅₀₀Ca/3%Ru

A reciclabilidade do catalisador BC₅₀₀Ca/3%Ru foi investigada, conforme mostrado na **Figura 35**. Após a reação de hidrogenação, o catalisador foi separado dos produtos e reutilizado (via lavagem com água, filtrado e seco a 60°C por 24h). Em dois ciclos de reação, não houve perda de atividade, mas, a partir do terceiro ciclo, houve uma diminuição na atividade catalítica. A diminuição pode ter sido, sobretudo, causada pela perda de massa do catalisador durante a recuperação do catalisador, do reator autoclave.

A redução da massa do catalisador durante os processos de recuperação, por extração por filtração, lavagem com água e posterior secagem, foi descrita como fenômeno semelhante ao exposto por Elazazy et al (2018). Este fenômeno diminui a eficácia catalítica do catalisador a cada ciclo, atribuído à recuperação do catalisador após a reação, no procedimento de extração e separação, fenômeno também observado no presente estudo (Elazazy et al., 2018).

No ciclo cinco, a massa foi reduzida em 50% durante a recuperação do catalisador e houve uma queda de 60% no rendimento do GVL, o que indica que a perda de massa durante os testes pode ter causado a diminuição do rendimento. Dessa forma, após 2 usos do catalisador, percebeu-se que o material permaneceu com sua ação catalítica.

Figura 35. Estudos de reciclabilidade catalítica para BC₅₀₀Ca/3%Ru
Condições experimentais: 4 mmol LA, 8 mmol FA, 0,35 g de amostras de catalisadores, 165°C por 3h30 min.



4.2.6. Investigação da lixiviação de Ru de BC₅₀₀Ca/3%Ru

A lixiviação de rutênio das amostras de catalisador BC₅₀₀3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru foi investigada por análise de ICP-OES (**Tabela 20**).

Tabela 20. Lixiviação de Ru e rendimento da produção de GVL dos materiais catalisador BC₅₀₀3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru. (Condições: 4 mmol de LA, 8 mmol de FA, 0,35 g de amostras de catalisador, 165°C, 3h30 min).

Material	Rendimento da produção de GVL (%)	Lixiviação (% em peso)
		Ru
BC ₅₀₀ 3%Ru	4	0,00050
BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	53	0,00035

Conforme mostrado na **Tabela 20**, a lixiviação de Ru mudou com as composições catalíticas. A lixiviação de Ru atingiu o máximo (0,00050% em peso) para BC₅₀₀Ru, mas foi de apenas 0,00035% em peso para BC₅₀₀Ca/3%Ru. Este resultado indica que a presença de Ca no BC₅₀₀Ca/3%Ru contribuiu para estabilizar a partícula de Ru no catalisador. Um aspecto importante a se destacar, refere-se ao fato da lixiviação de Ru ser insignificante para a amostra de catalisador, conforme mostra a Tabela 7.

Em estudo semelhante, Wojciechowska et al. (2019), observaram uma lixiviação de Ru de 0,0068% em peso na solução do catalisador Ru/5Ca-T500-P, durante a conversão de LA em água a 190°C e 5 h, valor 20 vezes maior que o encontrado em este estudo.

4.2.7. Conversão do ácido levulínico à GVL com catalisadores relatado na literatura em comparação com esse trabalho

A **Tabela 21** mostra que, ao comparar os resultados alcançados pelo BC₅₀₀Ca/3%Ru com o catalisador comercial à base de rutênio, em condições semelhantes, os catalisadores avaliados neste trabalho apresentaram um desempenho superior.

O catalisador de 5% em massa Ru/C (Cl) (alta temperatura de redução de 500°C), testado a 190°C durante 5 horas com uma razão FA/LA 1:5, proporcionou um rendimento de GVL de 57%, quase o exato valor de

BC₅₀₀Ca/3%Ru, que foram testados em condições menos favoráveis com temperatura e tempo elevados.

Tabela 21. Condições de reação e resultados da produção de GVL com catalisadores relatados neste trabalho e na literatura

Catalisador	LA/FA	Solvente	Massa de catalisador (g)	Teor de Ru (%)	T (°C)	t (h)	Rendimento GVL (%)	Ref.
BC ₅₀₀ Ca/3%Ru	1:2	H ₂ O	0,35	3	165	3.5	53	Este trabalho
Ru/Ca- TiO ₂ (Método de impregnação úmida incipiente)	1:1	H ₂ O	0,6	5	190	5	30	Wang et al., (2018)
Ru/Ca-TiO ₂ (método de fotodeposição)	1:1	H ₂ O	0,6	5	190	5	49	
Ru/C (comercial)	1:2	H ₂ O	0,2	5	160	3	8,96	Feng et al., (2018)
Ru/C (baixa temperatura de redução de 200°C)	1:5	H ₂ O	0,6	5	190	5	31	Ruppert et al., (2016)
Ru/C (alta temperatura de redução de 500°C)	1:5	H ₂ O	0,6	5	190	5	45	
Ru/C (Cl) (baixa temperatura de redução de 200°C)	1:5	H ₂ O	0,6	5	190	5	46	
Ru/C (Cl) (alta temperatura de redução de 500°C)	1:5	H ₂ O	0,6	5	190	5	57	

Em relação ao catalisador suportado em TiO₂, o método de fotodeposição mostrou-se eficaz, pois a fotodeposição proporcionou um rendimento de GVL de 49% em comparação ao método incipiente de impregnação úmida, sendo esse valor inferior (30%). Porém, ambas as amostras também foram testadas em condições menos favoráveis e renderam menos que o material sintetizado neste trabalho.

A partir da análise geral da **Tabela 21**, pode-se concluir que o material apresentado neste trabalho é promissor, devido às características do biochar,

que promovem a proximidade e interação das moléculas de ácido fórmico e sítios metálicos ativos, o que facilita a conversão de LA em GVL.

4.2.8. Conclusão do Capítulo IV - Seção II

Os resultados apresentados no estudo Capítulo IV - Seção II mostrou que o catalisador BC modificado preparado por gelificação-pirólise a 500°C apresentou o melhor desempenho em solvente aquoso com FA como fonte interna de hidrogênio. Os maiores rendimentos de GVL, de $53 \pm 2,6\%$, foram obtidos utilizando 0,35 g de catalisador com 3% de Ru, 165 °C, 3,5 horas, FA:LA = 2 e 10 mL de água. Além disso, a presença de Ca no BC modificado contribuiu para estabilizar o Ru e diminuir a lixiviação de Ru para o meio reacional. As partículas de Ru e Ca na superfície do biochar permitiram propor um novo catalisador para a conversão de ácido levulínico para GVL na presença de ácido fórmico em meio aquoso.

Capítulo V – Custos estimados

BC₅₀₀Fe/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru

**Custos estimados na produção dos catalisadores
BC₅₀₀Fe/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru**

5. Custos estimados na produção de BC₅₀₀Fe/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru

O “CatCost” é uma ferramenta de estimativa baseada em planilhas e na web lançada no outono de 2018 pelo Chemical Catalysis for Bioenergy Consortium (ChemCatBio). Esta ferramenta pode obter mais informações com mais detalhes sobre a estimativa de preços catalíticos heterogêneos pré-comerciais (Baddour et al., 2018; Van Allsburg et al., 2022).

O valor dos catalisadores BC₅₀₀Ru/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru foi estimado utilizando o CatCost web. Além dos insumos comerciais, a aplicação prevista dos catalisadores seria em uma planta de hidrogenação de ácido levulínico em grande escala com uma demanda hipotética de catalisador de 8 toneladas/ano. Com base no tamanho do pedido, a escala pequena (1 tonelada/dia) foi selecionada e a duração da campanha foi determinada em 2,5 dias, incluindo limpeza. Um custo total da campanha de US\$ 25.584 (sem incluir materiais, despesas gerais ou margem) foi então calculado multiplicando o custo total da etapa pela duração da campanha (2,5 dias).

O primeiro passo na estimativa dos preços dos catalisadores BC₅₀₀Ru/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru foi a determinação da matéria-prima, a composição do catalisador e o procedimento de desenvolvimento do método de síntese em escala laboratorial. Ambos os catalisadores, conforme descrito na Seção 3.2, foi preparado por impregnação/gelificação/pirólise úmida do suporte de biochar (por bagaço de cana) com cloreto de rutênio hidratado (RuCl₃ xH₂O).

O equipamento utilizado para atender as necessidades de matéria-prima tem como base o modelo de processo: Metal sobre Óxido Metálico - Umidade Incipiente. Com base no procedimento em escala de laboratório, as unidades de equipamentos de processo em escala industrial incluem umidade incipiente, reator de múltiplas etapas, purificador, filtro de placa e estrutura, reator simples, aquecedor (pirólise) e secador rotativo (40–100 °C).

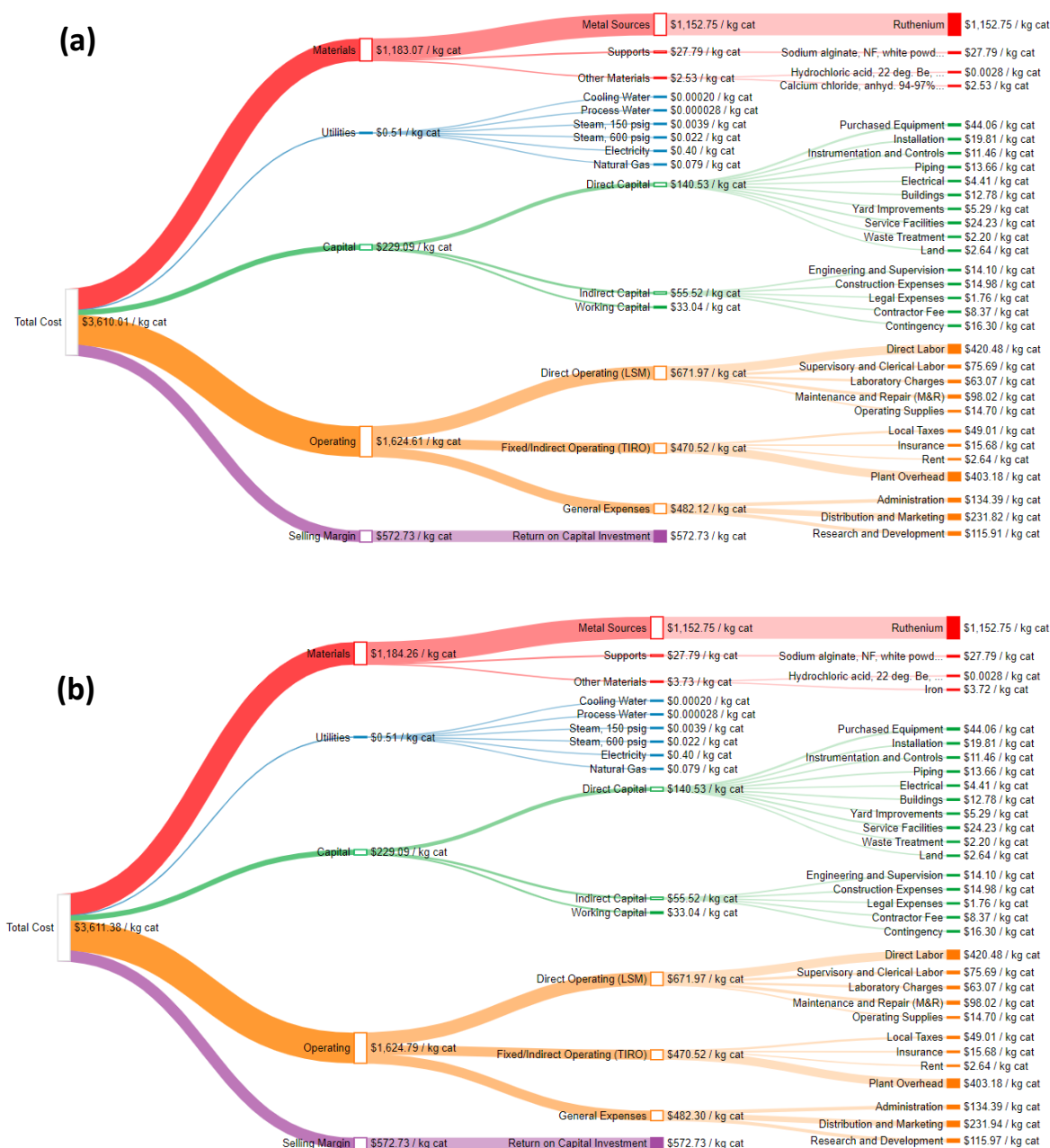
Os maiores contribuintes para a incerteza são o sistema operativo e o preço da matéria-prima rutênio, onde este precursor é o maior contribuinte para o custo de compra do catalisador nesta escala, como mostrado na **Figura 36**.

Os custos dos materiais são os mais altos, representando cerca de 80% do custo total. O metal de base, o rutênio, é o componente mais caro, representando cerca de 50% do custo total dos materiais, isso é devido à sua

escassez e às suas propriedades catalíticas únicas. Os reagentes auxiliares, como o alginato de sódio, representam cerca de 10% do custo total dos materiais. Os outros materiais químicos representam cerca de 40% do custo total dos materiais.

Os custos de capital e operação representam cerca de 20% e 10% do custo total, respectivamente

Figura 36. Diagramas de Sankey para custos de catalisadores. Detalhamento dos contribuintes para o custo da produção de $\text{BC}_{500}\text{Ru}/3\%\text{Ru}$ e $\text{BC}_{500}\text{Ca}/3\%\text{Ru}$



O preço, incluindo a síntese, despesas gerais e margem de venda, foi estimado em 3,611.38 (2021 \$/kg) para BC₅₀₀Fe/3%Ru e 3,610.01 (2021 \$/kg) para BC₅₀₀Ca/3%Ru, valores aproximadamente metade do valor comercial para Ru/C (5%), que é 7780 \$/kg (Sigma Aldrich, acesso em 06/12/2023). Assim, comparando o preço e desempenho entre os estudos com Ru/C (5%) e o desenvolvimento neste trabalho, os materiais BC₅₀₀Fe/3%Ru e BC₅₀₀Ca/3%Ru apresentam melhores desempenhos em condições sem adição de aditivos e preço estimado.

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.

6.2. Propostas para estudos futuros

- Preparar carvões ativados, a partir de bagaço de cana-de-açúcar utilizando outros metais e otimizando a estratégia de “gelificação-pirólise”;
- Caracterizar os materiais preparados por técnicas complementares, como temperatura programada de dessorção para realizar estudo quantitativo do grau de acidez dos materiais preparados, BET para compreender a área superficial dos materiais, microscopia eletrônica de transmissão para uma análise do tamanho de partículas presente na composição do material, titulação ácido-base para compreensão da quantidade de grupo, heterogeneidade e pKas dos grupos presente nos materiais;
- Realizar experimento visando encontrar melhores condições reacionais em escala piloto e/ou em fluxo contínuo;
- Aplicação dos materiais em outras reações de hidrogenação utilizando o ácido fórmico como fonte de H_2 , como na conversão de fenol em ciclohexanona, um precursor na obtenção do nylon.

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. Muñiz-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.