



MATEUS OLIVEIRA SILVA

**BIOCARVÕES DE CASCA DE LARANJA MODIFICADA
COM CLORETO DE COBRE: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
CATALÍTICA NA OBTENÇÃO DE UM DERIVADO
HEXAHIDROQUINOLÍNICO**

**LAVRAS-MG
2025**

MATEUS OLIVEIRA SILVA

**BIOCARVÕES DE CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM CLORETO DE
COBRE: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA OBTENÇÃO DE UM
DERIVADO HEXAHIDROQUINOLÍNICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Coorientadores

Dr. Plinio Tadeu Cristofolletti Junior

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

LAVRAS-MG

2025

**Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração
de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Mateus Oliveira.

BIOCARVÕES DE CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM CLORETO
DE COBRE : AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA OBTENÇÃO DE
UM DERIVADO HEXAHIDROQUINOLÍNICO / Mateus Oliveira Silva. - 2025.
115 p. : il.

Orientador: Guilherme Max Dias Ferreira

Coorientador: Plinio Tadeu Cristofolletti Junior

Coorientador: Juliano Elvis de Oliveira

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2025.
Bibliografia.

1. Resíduo agroindustrial. 2. Metal. 3. Catalisador. 4. Modificação pré-pirólise. I.
Ferreira, Guilherme Max Dias. II. Cristofolletti Junior, Plinio Tadeu. III. Oliveira,
Juliano Elvis de. IV. Universidade Federal de Lavras. V. Título.

MATEUS OLIVEIRA SILVA

BIOCARVÕES DE CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM CLORETO DE COBRE: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA OBTENÇÃO DE UM DERIVADO HEXAHIDROQUINOLÍNICO

COPPER CHLORIDE–MODIFIED ORANGE PEEL BIOCHAR: EVALUATION OF CATALYTIC ACTIVITY IN THE SYNTHESIS OF A HEXAHYDROQUINOLINE DERIVATIVE

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 16 de julho de 2025
Dr. Guilherme Max Dias Ferreira - UFLA
Dr^a. Maria Lucia Bianchi - UFLA
Dr. Victor Augusto Araújo de Freitas - UFSJ

Orientador
Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Coorientadores
Dr. Plinio Tadeu Cristofolletti Junior
Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

**LAVRAS-MG
2025**

AGRADECIMENTOS

Sou grato à Deus por ter sido meu amparo e sustento ao longo de toda essa caminhada. A Ele, que me deu forças em dias difíceis, esperança quando a dúvida tentou tomar espaço, e sabedoria para reconhecer Sua ajuda ao carregar minha cruz. Sua presença silenciosa e constante me manteve firme, nas madrugadas exaustivas e em momentos de dificuldades. Portanto, toda honra e glória ao Senhor.

Com todo amor e carinho, agradeço à minha família - Wilson, Vicentina, Wilson Júnior e Karol. Não existem adjetivos capazes de descrever o quanto vocês representam para mim. Este é o mais profundo agradecimento que um filho e irmão consegue expressar. Obrigado por serem os pilares que sustentaram meu crescimento, foram um exemplo de luta, oração, sacrifício e amor incondicional. Se hoje estou aqui, foi graças às nossas tantas risadas e apoio que recebi de todos. Obrigado por enxugarem as lágrimas que, muitas vezes, nem cheguei a derramar, mas que vocês sabiam que existiam. Essa conquista nunca foi apenas minha, todos vocês se tornam mestres junto comigo. Agradeço pela dedicação e trabalho árduo para me ajudarem a estudar. Espero que um dia eu possa retribuir o que fizeram por mim. De todo meu coração, obrigado mesmo. Amo vocês, família.

Agradeço a você, minha noiva, Gabrielly Corrêa. Você esteve comigo em cada linha escrita, em cada apresentação, em cada experimento realizado e em cada conquista. Em meio a tantos desafios, você foi meu alívio, minha paz, e a serenidade que me fez amar todo o processo. Hoje, ao olhar para trás e reconhecer toda conquista minha, não posso deixar de notar sua presença em todas. Você que sempre acreditou em mim, por mais que eu mesmo duvidasse. Obrigado por segurar minha mão quando eu mais precisei. Me apoiar e vibrar por mim, mesmo quando estava exausta. Obrigado por ter aceitado caminhar ao meu lado, faremos desse percurso uma linda história. Que aqui, se eternize todo amor que sinto por você.

À minha madrinha Cida, padrinho Emando, Amanda e Ângelo. Obrigado por compartilharem comigo tantos momentos bons ao longo da vida e por acompanharem desde os meus primeiros passos. A presença de vocês na minha vida torna tudo melhor.

Ao Aureliano, Ana Paula, Gustavo e Luís Otávio. Agradeço pela amizade e apoio na minha carreira acadêmica. Vocês são pessoas incríveis.

Ao meu orientador Guilherme. Reservo esse espaço para agradecer com profunda gratidão sua ajuda e empenho em me ajudar na formação que sempre desejei. Sua dedicação e compromisso fazem de você uma referência de profissional. O senhor se tornou um grande amigo que pretendo levar para a vida inteira.

Aos professores da banca, Maria Lúcia e Victor. Obrigado por aceitarem participar da banca desse trabalho. O contato que tive com vocês foi de grande importância no meu aprendizado.

Ao professor Sérgio. Quero agradecer por tantos ensinamentos e paciência com meu entusiasmo.

Aos meus amigos que vivenciaram minha jornada e tornaram o ambiente sempre mais leve e descontraído. Meu muito obrigado.

Agradeço ao laboratório MATIS, onde pude melhorar minhas habilidades e desenvolver diferentes linhas de pesquisa. Agradeço também ao LAMAB e ao laboratório de química orgânica.

Agradeço à professora Ângela pela realização das análises de espectroscopia Raman e ajuda na análise dos dados.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos, via projeto Tecnologia e Inovação no Desenvolvimento de Novos Produtos e Processos, projeto número 400109/2023-9 (Chama Pública 068/2022) e demais projetos (CNPq 407799/2022-2; 406474/2021-4; 309999/2022-7). À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, projetos APQ-01134-23 e RED-00161-23). O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço à Bayer S.A. por contribuir com o auxílio financeiro para a pesquisa vinculada a bolsa de estudos MAI/DAI. Ao meu coorientador Plínio Cristofolletti, no período em que estive a frente da Bayer S.A. no acompanhamento do projeto vinculado ao revestimento de sementes.

Ao meu coorientador Juliano, pelos valiosos ensinamentos acadêmicos e pelos momentos de diálogo que tornaram a jornada mais leve e agradável.

À Central de Análises e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras, e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo análise termogravimétrica. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo análises de MEV.

*“...devemos ter raízes,
não âncoras...”*

Mario Sergio Cortella

RESUMO

Em reações orgânicas multicomponentes, como na síntese de derivados hexahidroquinolínicos, o uso de catalisadores é frequentemente necessário para diminuir os tempos de reação e possibilitar condições de síntese menos severas, especialmente aquelas que demandam elevada energia. Compostos metálicos, como aqueles derivados de cobre, têm sido utilizados em processos catalíticos em reações orgânicas. Entretanto, problemas como elevada solubilidade dificultam seu reuso. Assim, o uso de suportes torna-se uma estratégia para superar esse problema. O aproveitamento da casca de laranja (*Citrus sinensis*), um resíduo produzido em larga escala no Brasil, para a produção de biocarvões surge como opção promissora para o desenvolvimento de novos catalisadores. Isso se deve, especialmente, à possibilidade de o material apresentar elevada área superficial específica e estabilidade térmica, características que o tornam adequado como suporte para espécies catalíticas. Assim, esta pesquisa teve como objetivo preparar e caracterizar catalisadores a partir da pirólise da casca de laranja modificada com cloreto de cobre e avaliar seu efeito sobre o rendimento da reação de síntese multicomponente da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato. Os catalisadores foram produzidos por diferentes rotas de incorporação de cloreto de cobre na biomassa da casca da laranja e caracterizados por técnicas como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial zeta e termogravimetria (TG). Os resultados obtidos por DRX indicaram a formação predominante do mineral clinoatacamita para os materiais modificados com cloreto de cobre, sem ajuste de pH, enquanto o cobre metálico foi formado majoritariamente quando o pré-tratamento da biomassa envolveu aumento do pH na presença do sal de cobre, mostrando que o método de incorporação pré-pirólise é determinante da espécie de cobre formada nos biocarvões. A presença do cobre durante a pirólise mostrou efeito catalítico na liberação de grupos oxigenados e formação de biocarvões mais grafitizados. Entretanto, os biocarvões desenvolvidos não apresentaram melhora no rendimento da reação do derivado hexahidroquinolínico. No entanto, os resultados evidenciam que o biocarvão não influencia na diminuição do rendimento, indicando seu potencial como suporte para outras espécies catalíticas.

Palavras-chave: resíduo agroindustrial; metal; catalisador; modificação pré-pirólise.

ABSTRACT

In multicomponent organic reactions, such as the synthesis of hexahydroquinoline derivatives, the use of catalysts is often required to reduce reaction times and enable milder synthesis conditions, particularly in processes that demand high energy. Metal-based compounds, such as those derived from copper, have been employed as catalysts in organic reactions. However, issues such as high solubility hinder their reuse. Thus, the use of supports becomes a strategy to overcome this limitation. The valorization of orange peel (*Citrus sinensis*), a residue abundantly generated in Brazil, for the production of biochars emerges as a promising option for the development of new catalysts. This potential is mainly associated with the possibility of obtaining materials with high specific surface area and thermal stability, characteristics that make them suitable as supports for catalytic species. Therefore, this research aimed to prepare and characterize catalysts obtained from the pyrolysis of orange peel modified with copper chloride and to evaluate their effect on the yield of the multicomponent synthesis reaction of ethyl-2-methyl-5-oxo-4-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate. The catalysts were produced through different routes of copper chloride incorporation into the orange peel biomass and characterized by techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), zeta potential analysis, and thermogravimetry (TG). XRD results indicated the predominant formation of the mineral clinoptilolite in materials modified with copper chloride without pH adjustment, whereas metallic copper was formed mainly when the biomass pretreatment involved pH increase in the presence of the copper salt. These findings demonstrate that the pre-pyrolysis incorporation method is decisive for the copper species formed in the biochars. The presence of copper during pyrolysis showed a catalytic effect on the release of oxygenated groups and on the production of more graphitized biochars. However, the developed biochars did not improve the yield of the hexahydroquinoline derivative synthesis reaction. Nonetheless, the results show that biochar does not negatively affect the reaction yield, indicating its potential as a support for other catalytic species.

Keywords: agro-industrial residue; metal; catalyst; pre-pyrolysis modification.

INDICADORES DE IMPACTO

O presente trabalho produziu biocarvões a partir da casca de laranja modificada com cloreto de cobre, visando sua aplicação como catalisador na síntese multicomponente de um derivado hexahidroquinolínico. Dessa forma, este estudo tem impacto científico ao discutir fundamentos das estratégias de reaproveitamento da casca de laranja, permitindo uma compreensão mais aprofundada acerca das metodologias de modificação de biomassa pré-pirólise. Ressalta-se a relevância do estudo em direcionar o design de novos catalisadores que possam ser utilizados em sínteses multicomponentes, de forma a potencializar futuramente os resultados de rendimentos de potenciais fármacos e o desenvolvimento de catalisadores mais ambientalmente amigáveis. Ambientalmente, o impacto se traduz na possibilidade de redução de resíduos no ambiente oriundos de atividades agrícolas, mostrando o potencial dos biocarvões da casca da laranja como novos produtos, gerando valor agregado.

IMPACT INDICATORS

The present work produced biochars from orange peel modified with copper chloride, aiming at their application as catalysts in the multicomponent synthesis of a hexahydroquinoline derivative. Thus, this study provides scientific impact by addressing strategies for the valorization of orange peel, enabling a deeper understanding of biomass pre-pyrolysis modification methodologies. The relevance of this study lies in guiding the design of new catalysts that can be employed in multicomponent syntheses, thereby enhancing product yields of potential pharmaceuticals and fostering the development of more environmentally friendly catalytic systems. From an environmental perspective, the impact is reflected in the potential reduction of agricultural residues released into the environment, demonstrating the value of orange peel-derived biochars as novel products with added value.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Anatomia da laranja.....	21
Figura 2	– Estrutura base do flavonóide e derivados.....	23
Figura 3	– Reação de oxirredução do flavonóide com uma espécie metálica.....	24
Figura 4	– Alguns açúcares redutores presentes na casca da laranja.....	25
Figura 5	– Reação de oxidação de um álcool primário com ácido crômico.....	26
Figura 6	– Nanopartículas metálicas solvatadas por moléculas metaestabilizadoras da casca de laranja.....	29
Figura 7	– Grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do material após diferentes tipos de modificação.....	32
Figura 8	– Papel catalítico do metal sobre a transformação da biomassa durante a pirólise.....	38
Figura 9	– Trabalhos selecionados na Tabela 4 que utilizaram seus materiais para adsorção, degradação e catálise.....	46
Figura 10	– Reagentes genéricos da reação de Hantzsch.....	48
Figura 11	– Estrutura base das HHQs nas moléculas e diferentes estruturas sintetizadas na literatura.....	49
Figura 12	– Mecanismo completo proposto para a síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	51
Figura 13	– Etapa 1 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	51
Figura 14	– Etapa 2 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	52
Figura 15	– Etapa 3 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	52
Figura 16	– Etapa 4 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	52
Figura 17	– Etapa 5 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	53
Figura 18	– Etapa 6 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	53
Figura 19	– Etapa 7 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	53

Figura 20	– Etapa 8 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	54
Figura 21	– Etapa 9 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.....	54
Figura 22	– Gráfico de energia de ativação da reação sem catalisador (a), com catalisador (b) e com intermediário catalítico mais estável (c).....	56
Figura 23	– Etapas em que o cobre (II) atua como catalisador na reação de formação da HHQ.....	59
Figura 24	– Metodologia de preparo dos biocarvões.....	62
Figura 25	– Metodologia de síntese da HHQ.....	65
Figura 26	– Difratoograma dos biocarvões.....	66
Figura 27	– Estrutura base do mineral clinoatacamita.....	67
Figura 28	– Espectros de FTIR das biomassas.....	68
Figura 29	– Espectros de FTIR dos biocarvões.....	71
Figura 30	– Espectros Raman dos biocarvões.....	73
Figura 31	– Micrografias dos biocarvões.....	76
Figura 32	– Curvas de TG-DTG das biomassas em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.....	78
Figura 33	– Curvas de TG-DTG dos biocarvões em gás nitrogênio.....	81
Figura 34	– Espectro de FTIR do derivado HHQ obtido sem catalisador.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Trabalhos que utilizaram a casca da laranja para sintetizar nanopartículas metálicas	27
Tabela 2	Metodologias envolvendo a modificação de biocarvões.....	31
Tabela 3	Biocarvões obtidos da casca da laranja e suas aplicações reportadas na literatura.....	33
Tabela 4	Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas.....	39
Tabela 5	Catalisadores para reação de síntese da HHQ e rendimentos de reação.....	56
Tabela 6	Resultados do potencial zeta para os biocarvões.....	77
Tabela 7	Percentual de rendimento para as sínteses de HHQ na presença e ausência de catalisadores com 10 mL de etanol.....	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo específico	18
2.2	Objetivos gerais	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	Resíduos: definições e destinação	19
3.2	Resíduos da cultura da laranja	20
3.2.1	Propriedade redutora da casca da laranja	22
3.3	Produção de biocarvões e estratégias de modificação	30
3.3.1	Biocarvões modificados com cobre	38
3.4	Síntese Multicomponente	47
3.4.1	Hexahidroquinolina	48
3.4.2	Catalisadores na síntese da HHQ	54
3.4.3	Catalisador de cobre na síntese da HHQ	58
4	METODOLOGIA	61
4.1	Materiais	61
4.2	Preparo dos Biocarvões	61
4.3	Caracterização dos catalisadores	63
4.3.1	DRX	63
4.3.2	FTIR	63
4.3.3	Raman	63
4.3.4	MEV	63
4.3.5	Potencial Zeta	63
4.3.6	Análise termogravimétrica	64
4.4	Síntese da HHQ	64
4.4.1	Procedimento Experimental	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	Caracterização dos materiais	66
5.1.1	Análises de DRX	66
5.1.2	Análises de FTIR	68
5.1.3	Análises de Raman	72
5.1.4	Análises de MEV	75

5.1.5	Análises de Potencial Zeta.....	76
5.1.6	Análises termogravimétricas.....	77
5.2	Caracterização do produto de síntese.....	82
5.2.1	Análise do rendimento da reação da HHQ.....	84
6	CONCLUSÃO.....	86
7	PROJETO VINCULADO À BAYER S.A.	87
	REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

A síntese de moléculas pertencentes à classe das hexahidroquinolinas (HHQs) tem recebido destaque na literatura devido às suas propriedades anticâncer, bactericida e fungicida, além de bloqueadora dos canais de sódio (Çetin *et al.*, 2022; Steiger *et al.*, 2022). Entretanto, certas dificuldades têm sido relatadas na produção dessa classe de moléculas, especialmente em metodologias que utilizam síntese multicomponentes, que envolvem a mistura de todos os reagentes num único frasco reacional para formação do produto de interesse. Apesar de apresentar vantagens, como a redução na quantidade de solvente, diminuição do número de etapas de síntese e eliminação etapas de purificação, a síntese dessas moléculas ainda apresentam limitação relevante. A literatura destaca, entre os principais desafios, o longo tempo e condições severas de reações, a necessidade de solventes orgânicos voláteis, e, principalmente, o baixo rendimento da reação (Bera *et al.*, 2021; Rahro; Shirini, 2023 A; Shirali; Beni, 2021; Sarkar; Mondal; Nayek, 2020). Esses obstáculos demandam o desenvolvimento de estratégias que utilizem novos catalisadores que tornem o processo de síntese mais eficiente, menos agressivos ao meio ambiente e mais economicamente acessíveis (Kar; Kök, 2023; Taheri; Heravi; Mohammadi, 2022; Shi *et al.*, 2024; Yusuff, 2022).

O cobre é um metal frequentemente utilizado como catalisador em reações orgânicas (Cai; Zhou, 2020; Ferreira; Barbosa; Jordão, 2023; Wang *et al.*, 2022). Sua escolha se dá pelo seu baixo custo comercial, fácil disponibilidade e excelente eficiência em reações catalíticas (Wang; Astruc, 2017). Gritzenco (2020) destaca que a utilização desse metal não qualifica a metodologia como desfavorável ao meio ambiente, pois o cobre, quando comparado a outros metais de transição também utilizados na catálise, é menos tóxico. A ampla utilização desse metal em reações de síntese das HHQs deve-se à sua capacidade de atuar como ácido de Lewis, permitindo a coordenação com elétrons livres de outros átomos, facilitando ataques de nucleófilos (Miller; Solomon, 2000) e diminuindo a energia de ativação das reações.

Diferentes catalisadores baseados em cobre podem desempenhar papel catalítico, como o catalisador de iodeto de cobre (I) suportado em glicose (CuI/CSP) (Rajesh; Purohit; Rawat, 2015), nanopartículas de iodeto de cobre (CuI) (Safaei-Ghomi; Ghasemzadeh; Kakavand-Qalenoie, 2016), partículas de cobre suportadas em nanotubos de carbono (CoFe₂O₄-CNT-Cu) (Zhang *et al.*, 2016), partículas de óxido de cobre (CuO) (Duan *et al.*, 2022). Entretanto, problemas como dificuldade de separação do catalisador do meio reacional, baixa área de contato e lixiviação de cobre no meio reacional tem impulsionado o desenvolvimento de estratégias de síntese de catalisadores de cobre mais eficientes, fáceis de separar e

ambientalmente mais seguros, visando à minimização dos danos ao meio ambiente e redução da demanda de elevados investimentos na obtenção e tratamento para descarte desta classe de compostos. Um estudo feito pela Fortune Business Insights (2023) apontou que o mercado global de catalisadores em 2023 atingiu a marca de 26,48 bilhões de reais, com uma taxa de crescimento anual esperada de 3,8%. Considerando esse grande investimento e as demandas do setor, o uso de resíduos agrícolas para produção de materiais que atuem como catalisadores para diferentes processos, que causem menor dano ao meio ambiente e sejam economicamente viáveis é uma alternativa promissora (Kumar *et al.*, 2023).

Nesse processo de busca por novos catalisadores eficientes e sustentáveis a partir de resíduos, os biocarvões, materiais carbonáceos oriundos do processamento térmico da biomassa em condições de baixo teor ou ausência de oxigênio (Shan *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022), têm se destacado no design de novos materiais para a síntese de diversas moléculas de interesse. Kang *et al.* (2023), por exemplo, desenvolveram um biocarvão a partir de resíduos agrícolas para ancorar partículas metálicas de magnésio (Mg) e potássio (K) que atuaram como catalisadoras da reação de conversão da glicose em frutose. Os resultados apontaram que o biocarvão modificado com os metais foi um catalisador eficiente em comparação a catalisadores reportados em outros estudos. O rendimento alcançado foi de 36,7% para a síntese da frutose. Mohammadi *et al.* (2022) prepararam também um biocarvão funcionalizado com polivinil imidazol e nanopartículas de prata para atuar como catalisador na síntese de compostos do tipo espiro-2-amino-4H-pirano. O melhor rendimento sob a presença do catalisador apresentou 98% de conversão no produto desejado nas condições avaliadas.

Dentre os inúmeros resíduos que podem ser utilizados como precursores para obtenção de novos materiais modificados com sais de cobre, destaca-se a casca da laranja. A casca de laranja é um dos resíduos gerados em grande quantidade no Brasil, que é o país com maior produção mundial da fruta (Croplife, 2020). No entanto, as metodologias atuais de reaproveitamento que são mais utilizadas, não são ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis, enfatizando a necessidade de desenvolver formas de reutilizar a casca de laranja considerando o contexto ambiental, econômico e social (Domingues *et al.*, 2021; Mohshin *et al.*, 2022). Além disso, as propriedades biorredutoras da casca de laranja (Anwar; Alghamdi, 2020; Bashir; Ali; Farrukh, 2020; Zhao *et al.*, 2021) podem permitir diferentes estratégias de síntese de catalisadores a base de cobre incorporado em biocarvões, permitindo maior versatilidade de síntese.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo específico

Melhorar o rendimento da reação de síntese multicomponente da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato utilizando catalisadores obtidos a partir da pirólise da casca de laranja modificada com cloreto de cobre.

2.2 Objetivos gerais

2.2.1 Produzir biocarvões a partir da casca de laranja utilizando diferentes metodologias de incorporação de cloreto de cobre na etapa pré-pirólise;

2.2.2 Caracterizar os materiais produzidos pelas técnicas de difração de raios X (DRX); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); espectroscopia Raman; microscopia eletrônica de varredura (MEV); potencial zeta e termogravimetria (TG).

2.2.3 Avaliar a performance catalítica dos materiais produzidos na reação de síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Resíduos: definições e destinação

No cenário contemporâneo é comum deparar-se com diversas situações de risco para a sociedade decorrente dos danos causados ao meio ambiente. Assim, a necessidade da preservação de recursos naturais e a redução de impactos ambientais negativos têm sido discutidas e refletidas com certa urgência no mundo inteiro, fazendo relação ao proposto por Da Costa e Assahara (2020, p. 30): “A sadia qualidade de vida apenas é alcançada por meio do equilíbrio ambiental”. Nesse contexto, pesquisas direcionadas a buscar proporcionar o desenvolvimento sustentável e melhores condições de vida para a sociedade ocupam lugar de grande importância.

Uma questão que se destaca quanto aos danos severos causados ao meio ambiente é o descarte inadequado de resíduos, pois seu impacto abrange a poluição e contaminação de rios, solos e ar por meio da lixiviação de compostos, proliferação de insetos indesejados, além de outros problemas. Isso coloca em risco a flora e fauna local, além de aumentar as chances de transmissão de doenças (Campos; Faria; Joele, 2023; Da Costa; Assahara, 2020; Guimarães; Rocha, 2015; Qazanfarzadeh *et al.*, 2023).

A definição de resíduos é trazida pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), por meio da lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, como:

“Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.” (Brasil, 2010).

Deste modo, compreende-se o resíduo como material ou substância que tem como destino o descarte ou o reaproveitamento, sendo encontrado nos estados sólidos, semi-sólidos, líquidos e gases, resultante de atividades humanas, industriais, hospitalar, agrícola, e que apresenta inviabilidade de ser lançado nos rios, solos e na atmosfera (OECD, 2024).

A partir do reconhecimento desta problemática, foram criadas leis que estabelecem a obrigação da sociedade para com o bem do meio ambiente e não poluição, como a lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, decretada pela Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), a qual tem como objetivo preservar o equilíbrio ambiental e recuperar danos já causados, além de responsabilizar e obrigar o poluidor a recuperar e/ou indenizar os danos causados ao meio ambiente. Isso engloba o adequado manejo dos resíduos.

Singh *et al.* (2021) apontam que o acúmulo de resíduos agrícolas por ano ultrapassa 2 bilhões de toneladas no mundo, podendo se agrupar em três tipos: resíduos baseados em plantas, como resíduos de campo (folhas, caules, vagens, hastes) e resíduos de processamento (subprodutos de processamentos no campo ou industriais, e refino dos produtos brutos); baseados em animais e alimentos (subprodutos do processamento de peixes, aves, carne e demais alimentos produzidos no campo e na indústria); e os baseados em atividades agroindustriais não alimentares (subprodutos de indústria têxtil e de cortume, por exemplo).

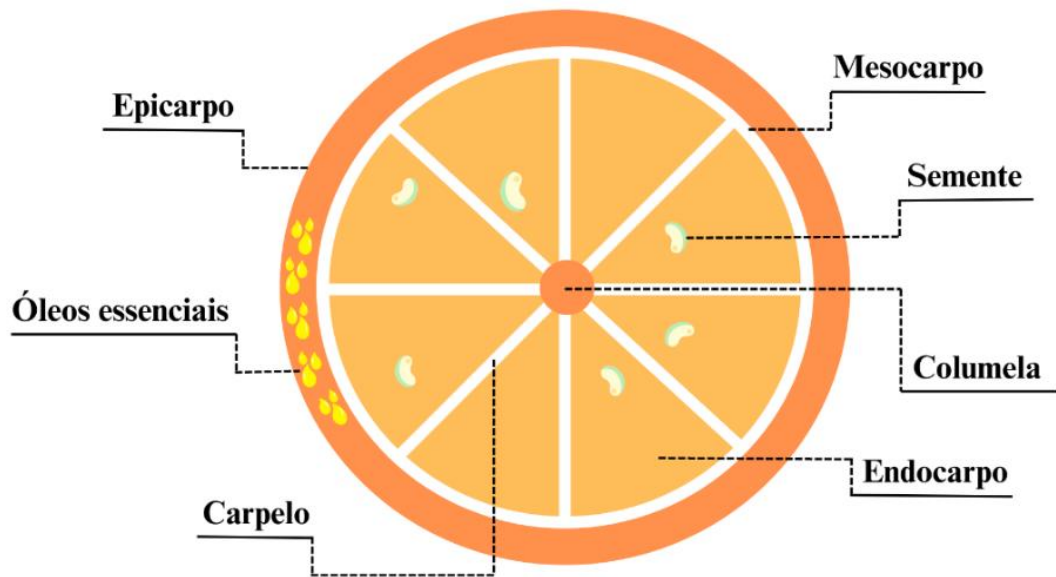
A maior parte desses materiais são ricos em lignocelulose e compostos bioativos, podendo ser encontrados na forma de caules, talos, folhas, cascas, sementes, bagaços, dentre outros (Ahmad Khorairi *et al.*, 2023). Nesse sentido, Naik *et al.* (2023) ressaltam que a reutilização desses resíduos é viável pelo fato de serem orgânicos e apresentarem um bom custo-benefício, em razão de terem como principal destino atual o descarte, muitas vezes inadequado. Os autores trazem em destaque a reutilização de resíduos gerados a partir das culturas da maçã, manga, uva, banana, arroz, trigo, e a laranja, a qual é protagonista nesta pesquisa.

3.2 Resíduos da cultura da laranja

De acordo com um estudo feito em 2024 pelo departamento de agricultura dos Estados Unidos (USDA), a produção de laranja na safra de 2023-2024 no Brasil foi de aproximadamente 16,5 milhões de toneladas, classificando o país como o principal produtor de laranja do mundo e maior exportador do seu suco, contribuindo com 80% do suco de laranja vendido no mundo. Nessa produção e preparo, estima-se que o resíduo da fruta, que pode ser utilizado de outras formas ou descartado, corresponde a 42% da quantidade de laranja produzida (Nunes, 2023), ou seja, estima-se que 6,93 milhões de toneladas de resíduos foram produzidos a partir da laranja na safra de 2023-2024 no Brasil.

Quanto à anatomia da laranja (Figura 1), ela é composta pelas seguintes partes: o epicarpo, onde estão contidas as glândulas de óleos essenciais e corantes; o mesocarpo, que corresponde à membrana branca entre a casca e a polpa da fruta, rica em pectina, d-limoneno e flavonóides; o carpelo e membrana do gomo, que são as membranas que revestem os gomos da fruta; o endocarpo, correspondente ao gomo da fruta; a semente, onde também está presente óleos essenciais; e a columela, a parte central da fruta (Ayala *et al.*, 2021; Da Silva; De Oliveira; Mendes, 2020; De Souza *et al.*, 2021; Moshin *et al.*, 2022).

Figura 1 – Anatomia da laranja.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os resíduos provenientes do processamento da fruta incluem o bagaço, composto pelo epicarpo, mesocarpo, carpelo, semente, columera e resquício do endocarpo; cascas, composta pelo epicarpo e mesocarpo; membranas, composto pelo carpelo e mesocarpo; e polpa, composta pelo carpelo, semente, columera e resquício do endocarpo (Clemente *et al.*, 2012; Rezzadori; Benedetti, 2009). Vale ressaltar que a casca representa mais da metade do material residual. A composição da casca da laranja, que pode variar de espécie e local onde é cultivada, inclui 22,45% de celulose; 8,05% de hemicelulose; 0,66% de lignina; 23% de açúcares; 25% pectina, sendo o restante composto por outros extrativos (Ayala *et al.*, 2021; Patsalou *et al.*, 2020; Tavker *et al.*, 2021). As metodologias de tratamentos mais utilizados atualmente para manejo desse resíduo são a incineração e o descarte em aterro sanitário (Fu; Balaban, 2024; Gervasi; Mandalari, 2024), porém, esses processos não agregam valor ao material e ainda podem liberar chorume e gases que poluem o meio ambiente e contribuem para o efeito estufa (Mohshin *et al.*, 2022; Singh *et al.*, 2021).

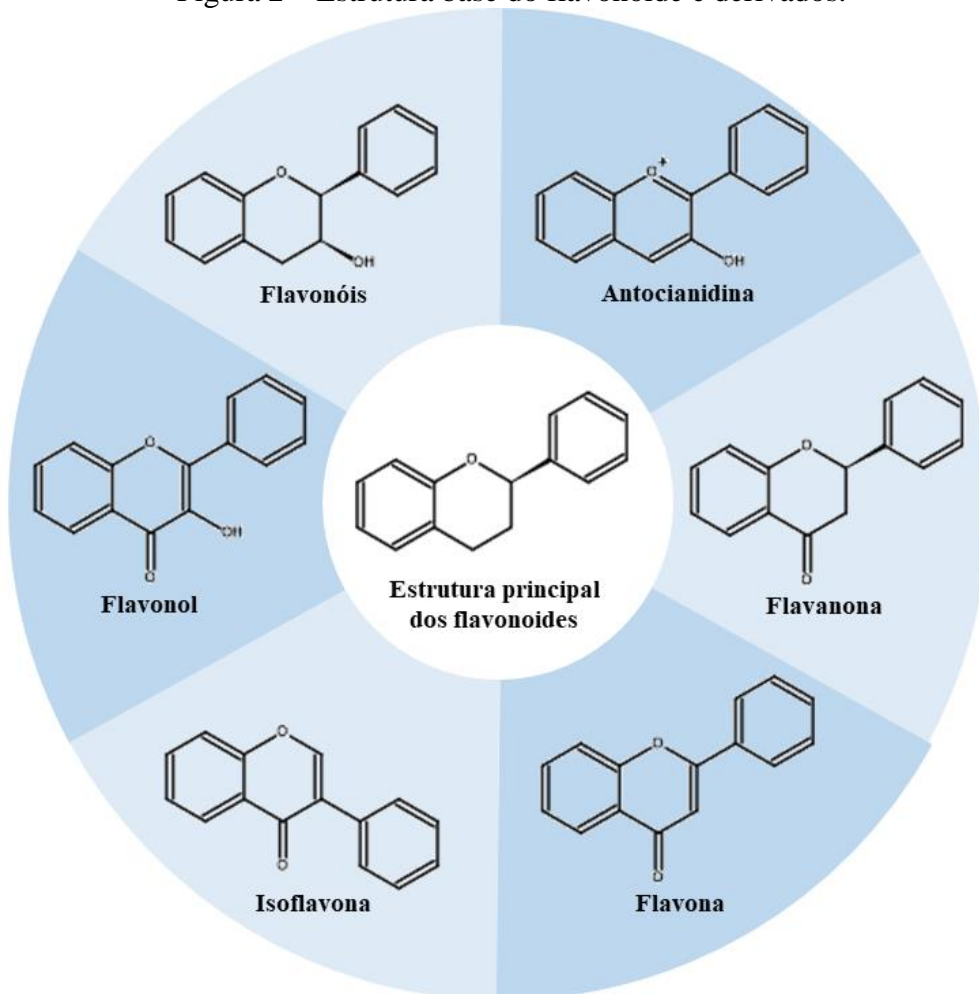
Diversas pesquisas têm proposto diferentes metodologias de reaproveitamento dos resíduos da fruta, como a extração de componentes presentes na casca com potenciais aplicações. Dentre os principais compostos que podem ser extraídos destacam-se os óleos essenciais, sendo esse processo uma das práticas mais comuns de reaproveitamento da casca de laranja atualmente (Ayala *et al.*, 2021; Mahato *et al.*, 2021). Nessa classe, o limoneno é o componente majoritário presente na casca (91-95%), seguido pelo pinoleno (1,83-2,61%), n-octanol (1,50-1,64%), micereno (1,3%) e outros compostos em menores quantidades (Mahato

et al., 2021). Ainda nessa perspectiva, outros produtos podem ser extraídos e produzidos a partir de tratamentos com a casca, como o bioetanol, biogás, combustíveis, biossorventes, enzimas, proteínas unicelulares, corantes, compostos aromáticos, pectina, ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico (Ayala *et al.*, 2021; Gervasi; Mandalari, 2024; Mahato *et al.*, 2021; Mamma; Christakopoulos, 2014). Outra classe de componentes presente na casca da laranja são os agentes redutores, que tem a capacidade de reduzir o estado de oxidação de outras espécies (Liu *et al.*, 2015), que permite o uso de extratos desse resíduo para a síntese de vários materiais para aplicações em diferentes campos, como destacado na seção seguinte.

3.2.1 Propriedade redutora da casca da laranja

Entre os componentes redutores presentes na casca da laranja se encontram os polifenóis, metabólitos secundários das plantas, e os flavonóides. Estes últimos são pertencentes à família dos polifenóis e possuem uma estrutura básica de dois anéis aromáticos, ligados entre si por meio de três carbonos fechados em ciclo com um oxigênio de heteroatomo, podendo conter diferentes grupos hidroxilas ligados aos anéis aromáticos (Eghbaliferiz, Iranshahi 2016; Wang *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2020). De acordo com a modificação nessa estrutura principal, podem se obter os seguintes compostos: flavanóis, flavanol, isoflavonas, flavona, flavanona e antocianidina (Galleano *et al.*, 2010). A Figura 2 apresenta a estrutura base dos flavonóides, e seus derivados.

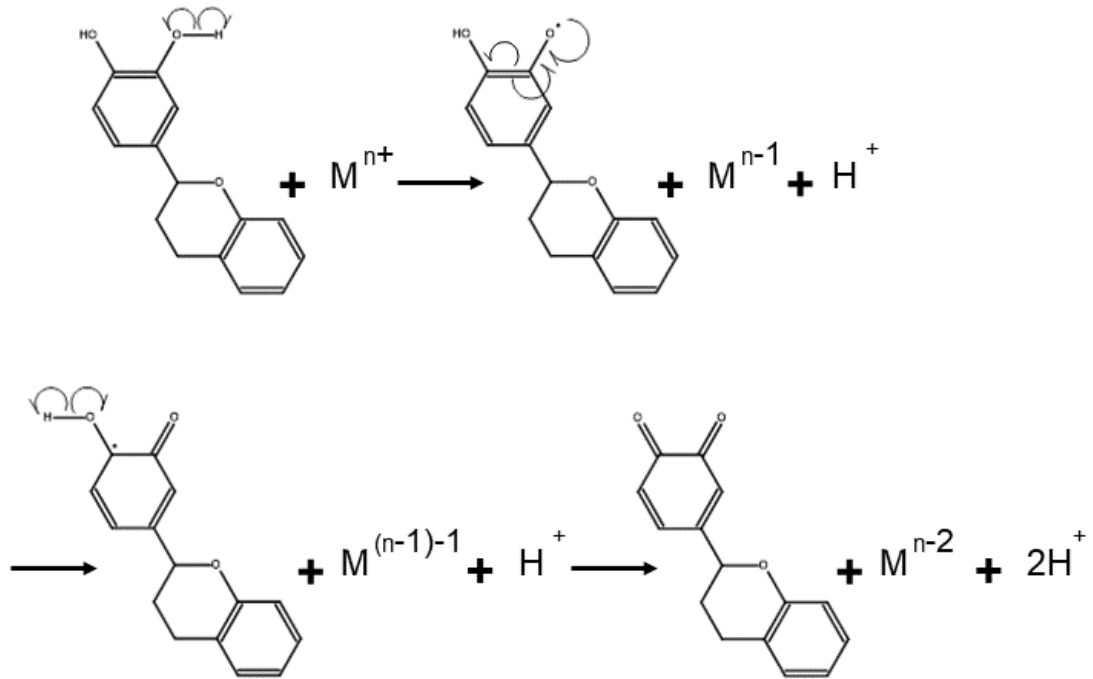
Figura 2 – Estrutura base do flavonóide e derivados.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os flavonóides atuam como agentes redutores por meio da oxidação de grupos hidroxilas ligados próximos a insaturações (Alinezhad; Pakzad, 2020; Kir *et al.*, 2024; Mohamed, 2020; Oza *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021). Esse processo envolve a quebra homolítica da ligação entre o oxigênio e hidrogênio, resultando na formação de radicais. O radical hidrogênio gerado é responsável pela redução do cátion metálico, enquanto o radical gerado com o elétron sobre o átomo oxigênio interage com a dupla ligação vizinha, formando a carbonila (Miller; Solomon, 2000). Esse mecanismo é exemplificado na Figura 3, utilizando um flavonóide contendo duas hidroxilas ligadas ao anel aromático e um metal na sua forma catiônica.

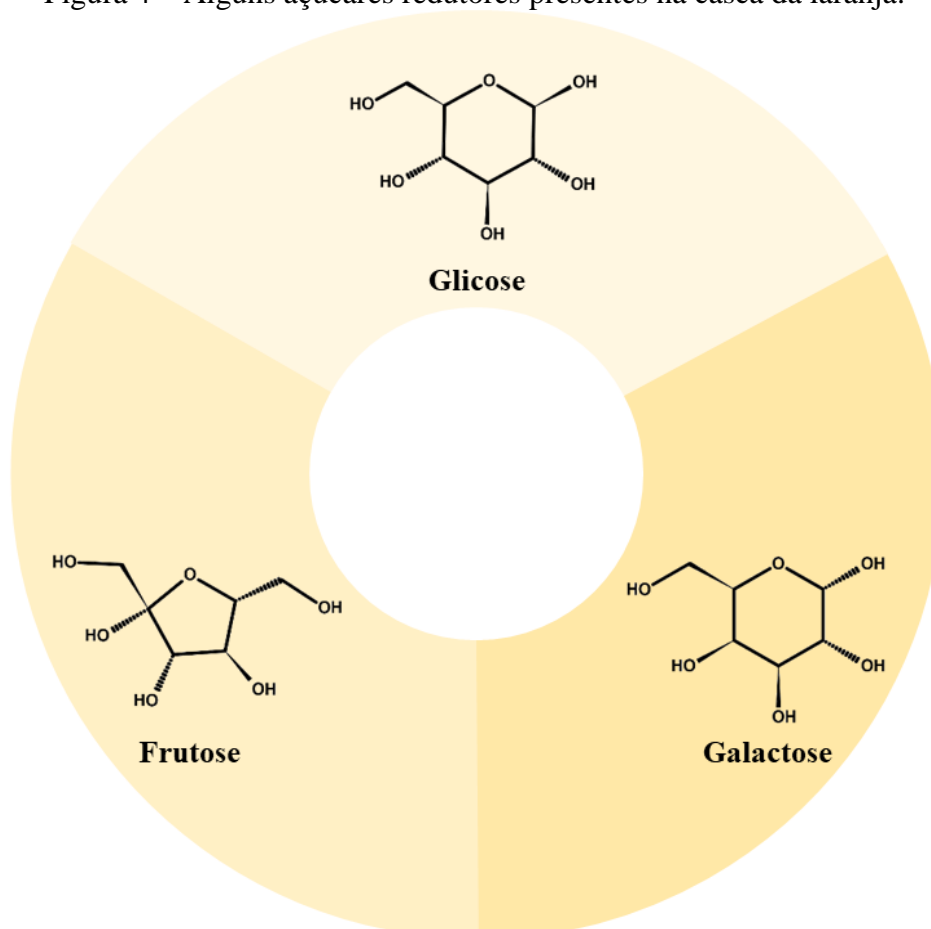
Figura 3 – Reação de oxirredução do flavonóide com uma espécie metálica.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Outra classe de compostos que também está presente na casca da fruta são os açúcares redutores. Os principais encontrados nesse resíduo são a frutose, glicose e galactose (Nunes, 2023; Utekar; Kininge; Gogate, 2021), apresentados na Figura 4.

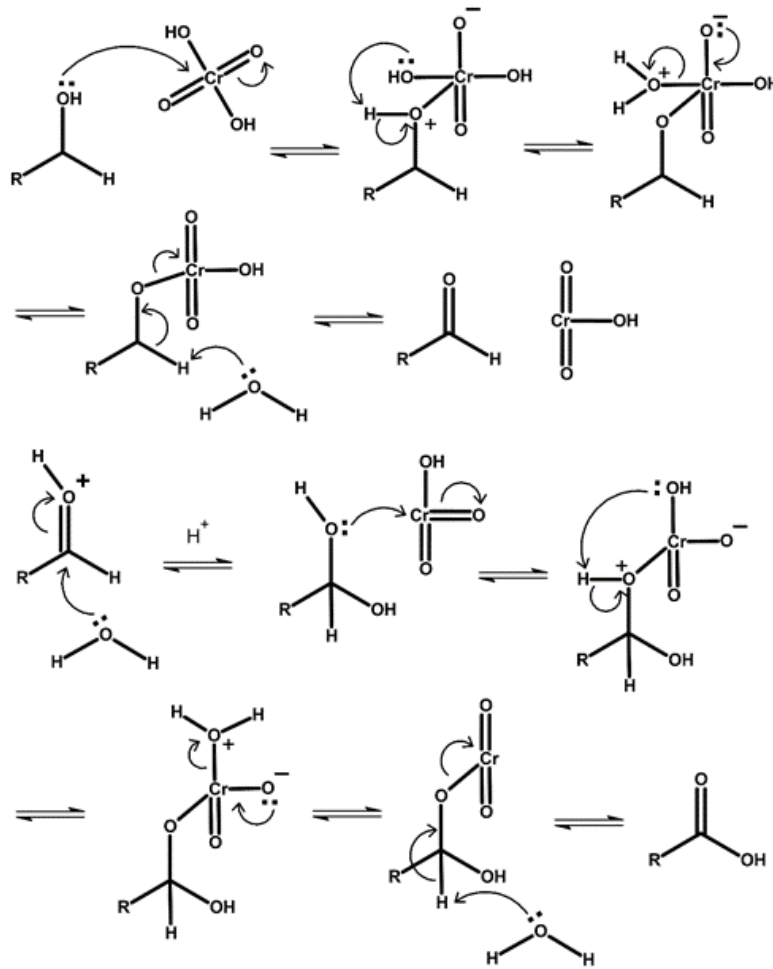
Figura 4 – Alguns açúcares redutores presentes na casca da laranja.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O mecanismo associado à redução de íons metálicos por essa classe de moléculas pode ser compreendido a partir da oxidação de grupos funcionais presentes nos açúcares redutores, como, por exemplo, a conversão de hidroxilas de um álcool primário em aldeído e, em seguida, em ácido carboxílico. Esse processo promove a redução da espécie desejada. A reação entre um álcool primário com ácido crômico em meio aquoso demonstra esse processo. Nessa reação, ocorre a oxidação do álcool a ácido carboxílico, promovendo a redução do cromo (VI) a cromo (IV) (Clayden; Greeves; Warren, 2012). A Figura 5 mostra o mecanismo desse processo.

Figura 5 – Reação de oxidação de um álcool primário com ácido crômico.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Há diversas metodologias para quantificar os açúcares redutores na casca de laranja, que envolvem, por exemplo, o uso de hidrólise em ácido sulfúrico (Majumdar; Mishra; Bhunia, 2018), irradiação com raios gama (Lugo-Lugo; Ureña-Núñez; Barrera-Díaz, 2017), ultrassom e o método utilizado o ácido 3,5-dinitrosalicílico (Utekar; Kininge; Gogate, 2021). Nesse sentido, a pesquisa conduzida por Majumdar, Mishra e Bhunia (2018) utilizaram do método de hidrólise com ácido sulfúrico para encontrar a quantidade de açúcares redutores na casca da laranja *Citrus sinensis*, e obtiveram como resultado 315,54 mg a cada grama de casca de laranja. Essa quantidade é apontada como grande potencial para ser utilizada em estudos que visam reduzir íons metálicos em soluções aquosas (Mickky *et al.*, 2024). Portanto, diversos estudos têm utilizado essa propriedade dos compostos da casca da laranja para produzir partículas metálicas de carga zero, principalmente nanopartículas, que são aglomerados de átomos que se ligam de forma regular para formar partículas de tamanho entre 1 nm a 100 nm (Garg *et al.*, 2021; Oza *et al.*, 2020), por meio de sínteses consideradas ambientalmente sustentáveis.

Uma breve revisão da literatura na plataforma *Web of Science* sobre os trabalhos que utilizaram da propriedade biorredutora presente na casca da laranja (*Citrus sinensis*) foi realizada utilizando as palavras-chave: “orange peel” and “green synthesis”. A busca especificou apenas os artigos publicados nos últimos 5 anos, sendo retornados 64 artigos, dos quais 41 se adequaram ao escopo desejado. A Tabela 1 apresenta os trabalhos selecionados, apresentando as nanopartículas sintetizadas e a aplicação para a qual foram destinadas.

Tabela 1 – Trabalhos que utilizaram a casca da laranja para sintetizar nanopartículas metálicas (continua).

Nanopartícula	Função do material	Referência
Ag	Degradação do alaranjado de metila e do azul de metileno.	Anwar e Alghamdi (2020).
Fe ₂ O ₃	Ação bactericida contra cepas de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli.</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .	Bashir, Ali e Farrukh (2020).
Fe ₃ O ₄	Degradação do alaranjado de metila.	Zhao <i>et al.</i> (2021).
CuO	Adsorção de ferro, níquel e cádmio.	Mahmoud <i>et al.</i> (2021).
Ag	Degradação do azul de metileno.	Skiba e Vorobyova (2019).
Ag	Ação antifúngica contra <i>Alternaria solani</i> .	Mostafa <i>et al.</i> (2021).
Ag/Au	Ação anticâncer, e bactericida contra <i>Escherichia coli.</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> .	Hendi <i>et al.</i> (2023).
Ag	Ação antifúngica contra <i>Macrophomia phaseolina</i> .	Mohamed e Elshawy (2022).
Ag/Au	Degradação do vermelho congo.	Christina <i>et al.</i> (2024).
FeO	Fortificação de cultivar de tomates.	Rojo <i>et al.</i> (2024).
ZnO	Degradação da amoxicilina.	Rana <i>et al.</i> (2023).
SnO ₂	Degradação do azul de metileno.	Luque <i>et al.</i> (2020).
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Ação bactericida contra <i>Escherichia coli.</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> .	García <i>et al.</i> (2023).
Ag/Fe/Ni	Degradação do vermelho de metila, vermelho de fenol e amarelo eosina. Atuar como antioxidante e anticâncer.	Gupta <i>et al.</i> (2024).
HfO ₂	Detecção de NH ₃ .	Dehury, Rath e Panigrahi (2023).
Ag	Ação antimicrobiana e citotóxicas.	Mohamed (2022).
Se/ZnO	Adsorção de compostos fenólicos.	Trinh <i>et al.</i> (2022).
ZnO	Ação bactericida contra <i>Escherichia coli.</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> .	Thi el a. (2020).
CuO	Ação citotóxica em células H9c2.	Jayaprakash <i>et al.</i> (2020).
Ag	Ação contra <i>Escherichia coli.</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Candida albicans</i> e propriedade anticâncer.	Hani <i>et al.</i> (2024).
CaCO ₃	Estudo sobre melhorar métodos de síntese de nanopartículas.	Garg <i>et al.</i> (2021).
ZnSe	Degradação do azul de metileno e do vermelho congo.	Nayak, Gupta e Chauhan (2023).
Au	Incorporação em máscara facial.	Manatunga <i>et al.</i> (2020).
ZnFe ₂ O ₄	Degradação do azul de metileno, atividade anticâncer e bactericida contra <i>Escherichia coli</i> .	Krishnan <i>et al.</i> (2021).
Si	Ação antioxidante.	Abomughaid (2022).
Ag	Detecção de mercúrio (II).	Aminu e Oladepo (2021).
Au	Melhora de propriedade anti-inflamatória.	Gao <i>et al.</i> (2022). A
ZnO	Diminuição da condutividade térmica do material.	Doan <i>et al.</i> (2024).
ZnO	Amplificação de supercapacitor.	Büyükkürkçü <i>et al.</i> (2024).
MoO ₂ /MoO ₃	Implementação em baterias de lítio.	Wang <i>et al.</i> (2021).

Tabela 1 – Trabalhos que utilizaram a casca da laranja para sintetizar nanopartículas metálicas (conclusão).

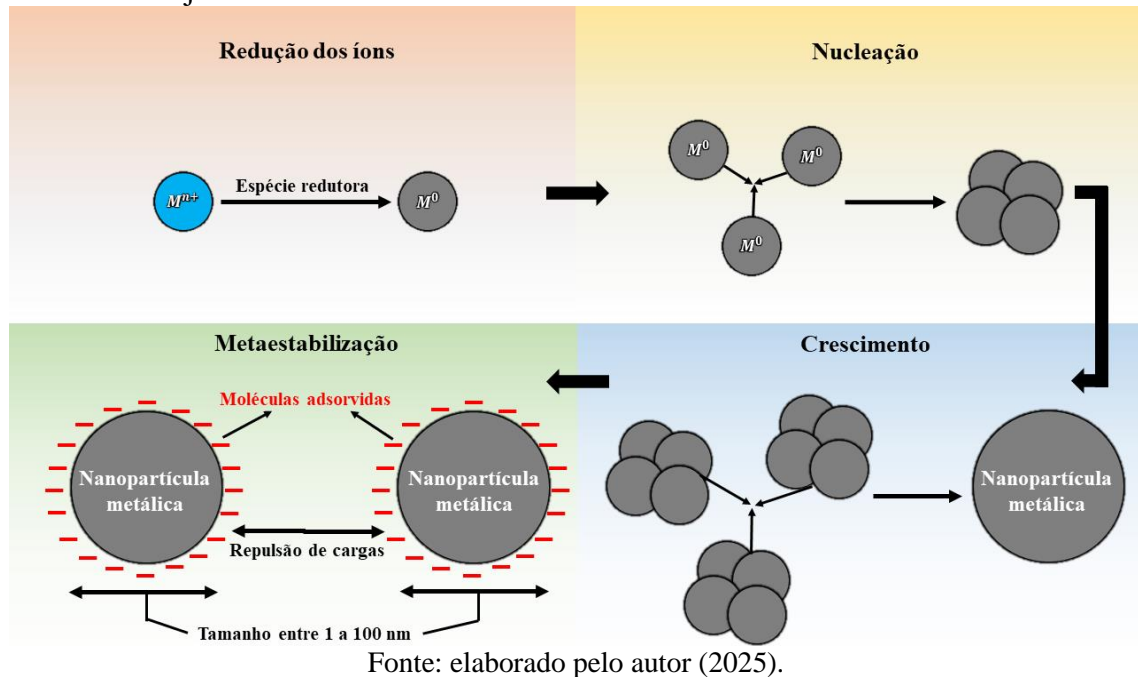
Nanopartícula	Função do material	Referência
V	Avaliação de propriedade anticâncer e antifúngica contra <i>Fusarium graminearum</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Candida albican</i> , <i>Aspergillus niger</i> e <i>Aspergillus flavus</i> , e bactericida contra <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacilly cereus</i> , <i>Yersinia enterocolitica</i> , <i>Salmonella typhimurium</i> e <i>Escherichia coli</i> .	Abdel-Ghafar <i>et al.</i> (2022).
Ag	Ação anticâncer.	Ahmed <i>et al.</i> (2021).
Fe ₂ O ₃	Adsorção de azul de metileno e ação bactericida contra <i>Escherichia coli.</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> .	Sithara <i>et al.</i> (2024).
Fe	Adsorção cobre, cromo, níquel e cádmio.	Slijepčević <i>et al.</i> (2024).
Ag	Ação bactericida contra <i>Staphylococcus aureus</i> .	Merghni <i>et al.</i> (2022).
ZnO	Ação acaricida contra <i>Colaglyphus mycophagous</i> e <i>Mycetoglyphus fungivorus</i> .	Barghout e Samy (2023).
Ag	Ação apoptótica contra Hep3B.	Dutta <i>et al.</i> (2020).
Al ₂ O ₃	Deteção de alaranjado de metila.	Njimou <i>et al.</i> (2024).
Au	Deteção de tiorame.	Fu <i>et al.</i> (2022).
Pd/TiO ₂	Geração de hidrogênio e metano.	Mbrouk <i>et al.</i> (2023).
Au	Degradação de alaranjado de metila, azul de metileno, verde bromocresol e 4-nitrofenol.	Pradhan <i>et al.</i> (2022).

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os resultados na Tabela 1 evidenciam o interesse na utilização de resíduos da laranja como agente redutor e metaestabilizador na síntese de nanopartículas metálicas. Uma das abordagens para formação de nanopartículas metálicas é o método *bottom-up*, que consiste em inicialmente promover a redução dos íons precursores presentes em solução para sua forma metálica elementar (NOX=0), a partir de uma fonte redutora. Em seguida, devido à interação pouco favorável entre os átomos metálicos reduzidos e o solvente (geralmente água), a agregação se torna espontânea, com a diminuição do número de interações energeticamente desfavoráveis (dipolo permanente-dipolo induzido) e formação de interações metálicas favoráveis no *bulk* das partículas, caracterizando a etapa denominada nucleação (Jun *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2022). Na sequência, o crescimento da partícula pode se dar pela deposição de unidades atômicas na superfície dos núcleos formados, ou até mesmo por colisões efetivas com outras partículas já formadas, caracterizando a etapa de crescimento (Li; Deepak, 2022; Ye; Zhang; Whang. 2023). Por fim, para que as partículas formadas permaneçam em tamanhos nanométricos, mecanismos de metaestabilização devem atuar, o que pode se dar pela adsorção de moléculas na interface das nanopartículas (Dutta *et al.*, 2020; Gosh *et al.*, 2017; Mohamed, 2020; Osman *et al.*, 2024; Oza *et al.*, 2020). Esse processo de metaestabilização pode ocorrer pela coordenação dos metais com espécies que tenham grupos carbonila, hidroxila, fenóis e/ou ácidos carboxílicos. A adsorção dessas espécies químicas pode resultar em repulsão eletrostática entre as partículas, o que dificulta colisões capazes de gerar coalescência ou

floculação entre as nanopartículas e favorece que permaneçam por mais tempo em estado coloidal (Javed *et al.*, 2020; Myers, 1999). A Figura 6 exemplifica as etapas de formação de nanopartículas.

Figura 6 – Nanopartículas metálicas solvatadas por moléculas metaestabilizadoras da casca de laranja.



Esse processo de síntese verde desses nanomateriais apresentam-se, portanto, como uma forma relevante de promover o avanço da ciência e tecnologia, preservando o meio ambiente a partir da reutilização de resíduos, que agrega valor ao material que seria destinado para o descarte, por meio de tratamentos acessíveis (Singh *et al.*, 2021; Rosa *et al.*, 2011). Essa alternativa mostra-se relevante para agregar valor ao resíduo. Contudo, cabe considerar que após preparar o bioextrato, permanece uma torta residual das partes utilizadas da laranja. Nesse sentido, estudos que promovem o reaproveitamento integral das partes da laranja, de forma a não gerar novos resíduos, apresentam grande potencial quando estratégias ambientalmente amigáveis, como a produção de biocarvões. Além disso, essa ação atende às leis de cuidado ambiental, pois promove a redução de descartes que são enviados a aterros sanitários, contribuindo, portanto, para a diminuição da poluição, emissão de gases de efeito estufa e promovendo a preservação do meio ambiente. Ainda, tais práticas fomentam a economia circular, a qual se fundamenta na reutilização de produtos que chegam ao final de sua vida útil, porém serão reaproveitados, reutilizados ou reciclados, com objetivo de alcançar um desenvolvimento sustentável, e gerar benefícios econômicos, ambientais e sociais (Prochnow *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2021; Vier *et al.*, 2021).

No contexto da produção de novos materiais, a utilização das propriedades redutoras da laranja discutidas acima, especialmente a possibilidade de promover a redução do cobre, pode modular propriedades catalíticas do cobre na síntese de biocarvões modificados com este metal.

3.3 Produção de biocarvões e estratégias de modificação

Dentre as formas de reaproveitamento de resíduos de biomassa, destaca-se a produção de biocarvões (Fang; Tao; Dai, 2020; Kareem *et al.*, 2024). Os biocarvões são definidos como materiais obtidos do processo de conversão de uma biomassa (matéria orgânica) em um material carbonizado, normalmente por meio da pirólise, um processo de degradação térmica realizado sob altas temperaturas (300-800 °C) e em condições de baixa concentração ou ausência de oxigênio, de modo a prevenir a rápida oxidação do material em dióxido de carbono (Dayoub; Toth; Anda, 2023; Franco *et al.*, 2024; Hussin; Aroua; Szlachta, 2022; Lehmann; Joseph, 2009; Schmidt *et al.*, 2021; Singh *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2022). Outras metodologias de degradação térmica podem ser utilizadas para produção de biocarvões, como a gaseificação, micro-ondas, carbonização hidrotermal e torrefação (Akhil *et al.*, 2021; Xie *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2019).

As principais matérias primas para produção desse material são diferentes resíduos sólidos, descartes agrícolas, lodo de esgoto, esterco de animais, caules, talos, folhas, sementes, cascas, e bagaços de culturas diversas (Ahmad Khorairi *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2022). Ao final do processo, o biocarvão se forma com um alto teor de carbono, uma estrutura geralmente porosa com e de área superficial que pode variar entre 8 a 490,8 m²/g, além de diferentes grupos funcionais para diversas aplicações (Leng *et al.*, 2021; Prochnow *et al.*, 2024). Essas aplicações incluem: alimentação animal, compostagem, fertilizante, tratamento do solo e água, aumento da sequestração de carbono, biocombustível, adsorvente de poluentes do ar, solo e água, e suporte para catalisador de reações químicas (Cha *et al.*, 2016; Dayoub; Toth; Anda, 2023; Goswami *et al.*, 2022; Rostocki *et al.*, 2022; Schmidt *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2019).

De forma a potencializar as aplicações dos biocarvões, modificações específicas no material podem ser realizadas, sendo as três abordagens principais a modificação química (mediante a adição de substâncias ou materiais), a biológica (por meio do tratamento com bactérias ou fungos) e a física (envolvendo procedimentos como secagem, trituração, lavagem, peneiramento). Esses procedimentos têm como objetivo alterar as características físico-químicas do material, promovendo o aumento da porosidade e tamanho dos poros, ou alterando os grupos funcionais presentes na superfície do material (Sun *et al.*, 2022). Além disso, os

processos de modificação podem ser realizados pré- ou pós-pirólise, a depender se é realizada na biomassa ou no biocarvão, respectivamente.

Alguns pesquisadores optam por realizar a modificação na biomassa (pré-pirólise) para que durante a pirólise haja transformação química das substâncias utilizadas para o tratamento, como por exemplo no trabalho feito por Tang *et al.* (2022), que utilizaram da copirólise para converter os íons de cobre ancorados na biomassa de serragem em óxidos metálicos desse metal. De maneira semelhante, Tang *et al.* (2023) produziram um biocarvão a partir da biomassa modificada com íons de ferro e cobre, que foram reduzidos para suas formas zerovalentes por meio da pirólise. Os autores ainda ressaltam a viabilidade dessa redução quando comparada à utilização do reagente borohidreto de sódio. Nargesi *et al.* (2021) adotaram uma estratégia de modificação pós-pirólise, ou seja, realizaram alterações diretamente no biocarvão, empregando o sal sulfato de cobre e a biomassa proveniente de esterco de galinha. Tang *et al.* (2023) também realizaram a modificação diretamente no biocarvão produzido a partir da casca de arroz, e o sal cloreto de cobre foi utilizado para melhorar a capacidade adsorptiva de mercúrio em meio aquoso.

Dentre as estratégias de modificação de biocarvão, os tratamentos com ácidos, bases, metais, reagente oxidantes, entre outros, além de ativação física, podem ser empregados. Cabe destacar que os materiais que passam por ativação são comumente chamados de carvão ativado. (Akhil *et al.*, 2021; Bushra; Remya, 2024; Goswami *et al.*, 2022; Kumar *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2023; Tian *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2022). A Tabela 2 apresentam alguns agentes de modificação mais usuais e seus respectivos efeitos sobre o biocarvão produzido.

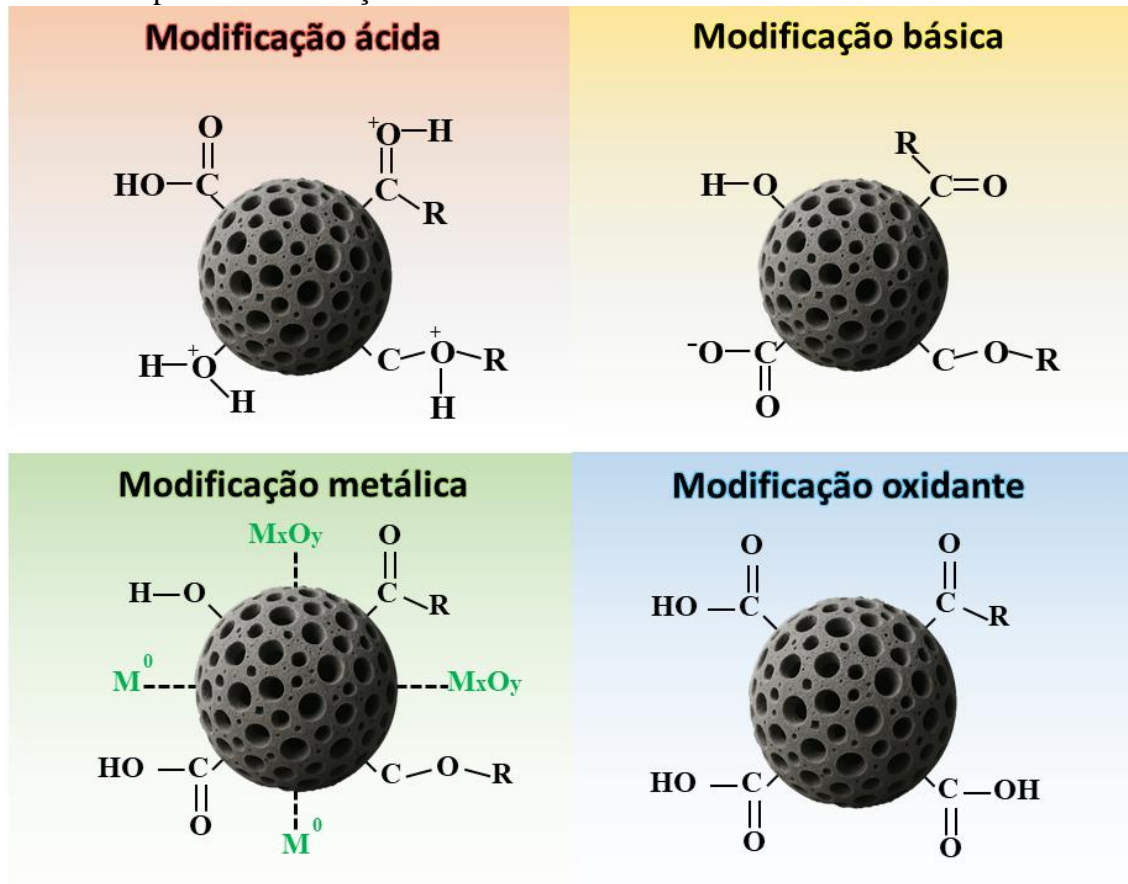
Tabela 2 – Metodologias envolvendo a modificação de biocarvões.

Modificação	Reagentes e/ou métodos	Efeitos esperados
Ácida	HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , HCl	Aumento da área superficial e porosidade; oxidação dos grupos funcionais. Pode ser realizada antes e/ou após a pirólise.
Básica	KOH, NaOH, NH ₄ OH	Aumento da área superficial e porosidade; redução no estado de oxidação dos grupos funcionais. Pode ser realizada antes e/ou após a pirólise.
Oxidante	H ₂ O ₂ ; KMnO ₄ ; NaClO	Aumento de grupos funcionais com oxigênio. Pode ser realizada antes e/ou após a pirólise.
Metálica	Sais de Cu, Mn, Zn, Bi, Ce, Mg, Al, Ca, Fe	Aumento de cargas positivas na superfície. Pode ser realizada antes e/ou após a pirólise.
Ativação Física	Vapor de CO ₂ /H ₂ , Triturar em moinho de facas	Aumento da área superficial e porosidade. Normalmente realizada após a pirólise.
Outros	Quitosana, Grafeno, nanotubos de carbono, nanocristais de ZnS, metanol, O ₂ , ultrassom, micro-ondas, O ₃ , surfactantes	Aumento da estabilidade, aumento de grupos funcionais específicos; aumento da área superficial. Podem ser realizados antes e/ou após a pirólise.

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A Figura 7 mostra os procedimentos de modificações nos grupos oxigenados presentes na superfície, tanto das biomassas quanto de biocarvões:

Figura 7 – Grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do material após diferentes tipos de modificação.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A utilização desses reagentes é amplamente aplicada por apresentar grande eficiência na melhoria das propriedades do biocarvão (Alghamdi *et al.*, 2024; Hainan *et al.*, 2024; Maamoun *et al.*, 2024; Manawi *et al.*, 2024). Isto posto, diversos pesquisadores têm direcionado suas pesquisas a preparar biocarvão a partir da casca da laranja (*Citrus sinensis*) e modificá-los, visando às aplicações discutidas anteriormente. Uma pesquisa na plataforma *Web of Science* utilizando as palavras-chave “orange peel” and “biochar”, para artigos publicados nos últimos 5 anos, retornou 96 publicações, dos quais 30 foram selecionados com relevantes para esta revisão, envolvendo trabalhos que produziram biocarvões de casca de laranja utilizando diferentes modificações (Tabela 3).

Tabela 3 – Biocarvões obtidos da casca da laranja e suas aplicações reportadas na literatura (continua).

Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão	Referência
-	600 °C; 2 h	L-hidroxilamina hidrocloreto	Adsorver urânio	Fang, Tao e Dai (2020).
-	900 °C; 1 h	KOH	Adsorver cromo (VI)	Cao e Xu (2024).
	500 °C; 3 h; 5 °C/min 850 °C; 2 h; 5 °C/min	NaOH, HNO ₃ , Co(NO ₃) ₂ , C ₂ H ₆ O	Otimizar supercapacitores	Khedulkar <i>et al.</i> (2024).
-	500 °C; 2 h	-	Adsorver bismuto	Kareem <i>et al.</i> (2024).
-	650 °C; 2 h	MnSO ₄ , KMnO ₄ , NaOH	Adsorver urânio (VI)	Ying <i>et al.</i> (2020).
ZnCl ₂ , CaCl ₂ , NaOH	700 °C; 2 h; 5 °C/min	-	Adsorver fosfato	Chen <i>et al.</i> (2022).
-	700 °C; 2 h; 10 °C/min	-	Adsorver arsênio	Kumar <i>et al.</i> (2022). B
-	500 °C; 3 h; 10 °C/min	TiO ₂ , C ₂ H ₆ O	Degradar acetaminofeno	Mohtaram <i>et al.</i> (2024).
NaOH, H ₃ PO ₄	500 °C; 2 h	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Adsorver vermelho congo	Hua, Pan e Hong (2023).
CaCl ₂ , NaOH	500 °C; 1 h	-	Adsorver corante alizarina amarelo R	Mihai <i>et al.</i> (2024).
	300 °C; 2 h; 10 °C/min			
Grafite, KNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	500 °C; 2 h; 10 °C/min 700 °C; 2 h; 10 °C/min	-	Adsorver chumbo (II)	Liu <i>et al.</i> (2022).
-	600 °C; 6 h; 20 °C/min	HCl, CH ₃ OH, Fe ₃ O ₄	Adsorver ibuprofeno e sulfametoxazol	Ai <i>et al.</i> (2020).
-	600 °C; 6 h	Ni _x Mn _x Fe ₂ O ₄ , C ₂ H ₆ O ₂ , C ₂ H ₃ NaO ₂ , FeCl ₃	Adsorver 2,4-difluoranilina e cobre (II)	Zhao <i>et al.</i> (2023).
-	450 °C; 2 h	FeSO ₄ , FeCl ₃ , NaOH	Catalisar reações Fenton	Kenda <i>et al.</i> (2024). A
-	450 °C; 2 h; 10 °C/min	FeSO ₄ , FeCl ₃ , NaOH, TiO ₂	Degradar amarelo-145	Kenda <i>et al.</i> (2024). B
-	450 °C; 2 h; 5 °C/min	C ₂ H ₄ O ₂ NH ₄ OH	Adsorver sulfametoxazol e carbamazepina	Xue <i>et al.</i> (2024).

Tabela 3 – Biocarvões obtidos da casca da laranja e suas aplicações reportadas na literatura (continuação).

Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão	Referência
-	300 °C; 1 h 400 °C; 1 h 500 °C; 1 h 600 °C; 1 h	Argila de caulim, C ₂ H ₆ O, Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Degradar tetraciclina	Adesina <i>et al.</i> (2024).
ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄	550 °C; 30 min 600 °C; 30 min	HCl, H ₃ PO ₄	Adsorver azul de metileno	Giraldo <i>et al.</i> (2021).
-	800 °C; 3 h	Cu(NO ₃) ₂ , LDH, NaOH, HCl, Fe(NO ₃) ₃ , Zn(NO ₃) ₂ , NH ₃	Adsorver cobre	Amin, Alazba e Shafiq (2021).
Co(NO ₃) ₂ , C ₄ H ₆ MnO ₄	550 °C; 4,5 h	-	Adsorver formaldeído	Gao <i>et al.</i> (2022). B
-	300 °C; 2 h; 5 °C/min	KOH, MgCl ₂ , AlCl ₃ , CH ₄ N ₂ O,	Adsorver azul de metileno e tetraciclina	Li <i>et al.</i> (2022).
-	150 °C; 2h 150 °C; 8h 150 °C; 16h 150 °C; 24h 200 °C; 2h 200 °C; 8h 200 °C; 16h 200 °C; 24h	FeCl ₃ , FeCl ₂ , HCl, NH ₃	Adsorver preto brilhante BN	Çatlioğlu <i>et al.</i> (2020).
-	550 °C; 4 h 800 °C; 1 h	KOH, HCl, H ₃ Mo ₁₂ O ₄₀ P, C ₅ H ₉ NO	Incorporar a eletrodo para supercapacitor	Madhusree <i>et al.</i> (2023).

Tabela 3 – Biocarvões obtidos da casca da laranja e suas aplicações reportadas na literatura (conclusão).

Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão	Referência
-	800 °C; 3 h	Zn(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃ , NH ₃ , LDH	Adsorção de chumbo	Shafiq, Alazba e Amin (2022).
-	550 °C; 1 h; 10 °C/min 800 °C; 1 h; 10 °C/min	CO ₂	Estudo de reaproveitamento da casca de laranja	Rizzioli <i>et al.</i> (2024).
NaOH	600 °C; 3 h; 2 °C/min	HCl, FeSO ₄ , Na ₂ S	Adsorver selênio (IV)	Fu <i>et al.</i> (2023).
-	900 °C; 15 min; 5 °C/min 900 °C; 15 min; 5 °C/min	CO ₂ , H ₂ O	Adsorver cobre (II)	Da Silva <i>et al.</i> (2022).
-	180 °C; 1 h	NaOH	Identificar nitritos e sulfitos	Ferlazzo <i>et al.</i> (2023).
H ₃ PO ₄	550 °C; 30 min; 10 °C/min	-	Adsorver cromo	Azaiez <i>et al.</i> (2024).
-	900 °C; 15 min; 5 °C/min 900 °C; 15 min; 5 °C/min	CO ₂ , H ₂ O	Adsorver cobre (II)	Da Silva <i>et al.</i> (2023).

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os trabalhos reportados na Tabela 3 apontam o vasto potencial de aplicações para os biocarvões produzido a partir da casca da laranja, bem como as diversas modificações no material, incluindo tratamentos com ácidos, bases e metais. Dentre essas aplicações, destaca-se que grande parte é voltada para estudos de adsorção, com poucos estudos aplicados a catálise. É possível, a despeito disso, elencar algumas propriedades gerais resultantes de abordagens de modificações realizadas nos biocarvões obtidos da casca de laranja.

Dentre essas abordagens, diversos autores que investigaram a aplicação do material em adsorção optaram pela modificação alcalina com o objetivo de aumentar a área superficial do biocarvão, disponibilizando mais sítios adsorptivos e melhorando seu desempenho (Cao; Xu, 2024; Ferlazzo *et al.*, 2023; Xue *et al.*, 2024). Esse tipo de modificação tem sido amplamente utilizado para remoção de contaminantes catiônicos.

Em outros casos, os autores utilizam bases específicas não apenas com o objetivo de aumentar a área superficial, mas também para incluir grupos funcionais específicos na superfície do material. Por exemplo, Çatlioğlu *et al.* (2020) desenvolveram um material para adsorver o corante Brilhante BN. A modificação com amônia permitiu incorporar grupos nitrogenados na estrutura superficial do biocarvão. De maneira semelhante, Xue *et al.* (2024) modificaram o biocarvão com hidróxido de amônio para potencializar a adsorção de sulfametoxazol e carbamazepina por meio da adição de grupos nitrogenados em sua estrutura.

A modificação ácida também foi utilizada com a finalidade de aumentar a área superficial dos materiais (Ai *et al.*, 2020; Çatlioğlu *et al.*, 2020; Giraldo *et al.*, 2021), sendo uma estratégia para otimizar a adsorção de contaminantes aniônicos. Algumas modificações com ácidos também têm como finalidade inserir grupos funcionais específicos na superfície dos materiais. Hua, Pan e Hong (2023) utilizaram ácido fosfórico na modificação do biocarvão com o objetivo de incluir grupos fosfato, para potencializar a remoção do corante Vermelho Congo. Liu *et al.* (2022) produziram um biocarvão para adsorver chumbo (II) de meio aquoso, e a modificação empregada utilizou ácido sulfúrico de forma a introduzir grupos sulfatos no material.

A modificação com agentes oxidantes também foi utilizada para melhorar a afinidade dos biocarvões com os contaminantes. Essa estratégia é consistentemente utilizada para adsorção de metais, pois aumenta a quantidade de grupos oxigenados na superfície dos materiais, que podem atuar como sítios de coordenação para metais que tenham orbitais “d” vazios, favorecendo a adsorção (Liu *et al.*, 2022; Ying *et al.*, 2020). Nesse contexto, Gao *et al.* (2022) empregaram o acetato de manganês (II) como agente modificador para potencializar a

adsorção de formaldeído, ao passo que os grupos oxigenados podem estabelecer ligações de hidrogênio com a molécula de formaldeído, resultando em melhores resultados de adsorção.

Já para a ativação física, nota-se que a metodologia mais utilizada nos trabalhos selecionados foi do aumento de temperatura em atmosfera de dióxido de carbono e vapor de água, como estratégia para aumento da área superficial (Da Silva *et al.*, 2022; Da Silva *et al.*, 2023; Rizzioli *et al.*, 2024).

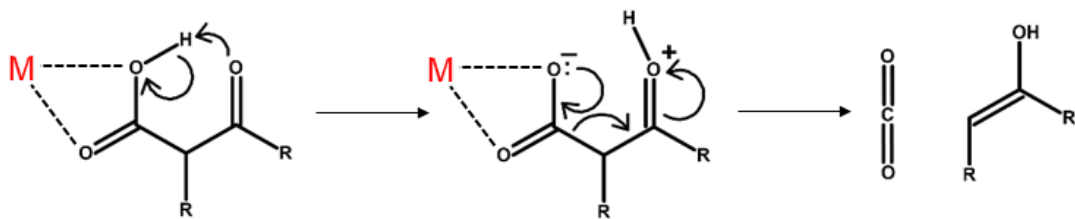
As metodologias de modificação empregando sais de metais são mais recentes e têm demonstrado viabilidade devido as potencialidades de aplicação. Dentre as mais utilizadas, se destacam: dopagem, que consiste em inserir átomos em posições específicas na estrutura do material, como em redes cristalinas, por exemplo (Dai *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021); impregnação, caracterizada pela deposição de átomos na superfície do material, sem que promova alteração na estrutura do suporte (Csaszar *et al.*, 2025; Sun *et al.*, 2023); e incorporação, que busca integrar diferentes compostos (matriz carbonácea e metálica, por exemplo) ligadas por interações específicas de superfície (Zubbri *et al.*, 2020).

Nesse sentido, Kang *et al.* (2022) propuseram a produção de um biocarvão a partir do caroço do abacate para adsorção em meio aquoso de íons fosfato, a partir da modificação pós-pirólise por impregnação com os metais ferro e magnésio. Os autores observaram que o biocarvão produzido com magnésio apresentou desempenho superior ao de ferro em altas concentração de fosfato. Por outro lado, quando em baixas concentrações do adsorvato, o biocarvão produzido com ferro teve maior capacidade de adsorção. Verdida, Caparang e Chang (2023) ancoraram ferro e manganês na biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (pré-pirólise) para produzir um biocarvão visando à adsorção de ozônio. O biocarvão que continha ferro apresentou uma adsorção de quatro vezes mais quando comparado ao biocarvão sem nenhum metal, se mostrando superior ao preparado com manganês. Akgul *et al.* (2018) produziram um biocarvão a partir de resíduos de chá para a remoção de fosfato e íons cádmio, as modificações foram por meio da impregnação pós pirólise com sais de metais: magnésio, ferro, manganês e alumínio. Os resultados encontrados apontaram que o biocarvão produzido com magnésio foi superior tanto na adsorção de íons cádmio, quanto na remoção de fosfato.

A modificação com determinados sais metálicos pode também ter como finalidade o aumento da área superficial dos biocarvões, uma vez que alguns desses metais apresentam a capacidade de atuar como catalisadores durante a pirólise da biomassa. Esse processo favorece a saída de grupos oxigenados por meio da coordenação entre o metal e o oxigênio. Esse tratamento auxilia na formação de grupos aromáticos e promove uma estrutura do biocarvão

mais grafitizada (com mais partes cristalinas) e com maior área superficial (Hu; Gholizadeh, 2019; Karnjanakom *et al.*, 2015). O reagente mais amplamente utilizado com essa finalidade é o cloreto de zinco (ZnCl_2), como tratamento pré-pirólise, para que simultaneamente seja feita a conversão da biomassa em biocarvão com a ativação do material (Chen *et al.*, 2022; Giraldo *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2023 A; Zheng *et al.*, 2024). A Figura 8 apresenta um exemplo do papel catalítico de um metal durante a pirólise, promovendo a saída de um grupo carboxilato na forma de gás carbônico (Kluger, 2015; Lam *et al.*, 2017; Tipton; Cleland, 1988; Xie *et al.*, 2024; Zhao; Li, 2016):

Figura 8 – Papel catalítico do metal sobre a transformação da biomassa durante a pirólise.



Legenda: M representa um centro metálico, podendo ser um íon.

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

3.3.1 Biocarvões modificados com cobre

Diante dos recentes estudos relacionados a modificação de biocarvões com metais, o cobre tem se destacado como amplamente utilizado para modificações de biocarvões, com o intuito de amplificar diversas aplicações, principalmente nas áreas de adsorção, catálise e fotocatalise. Uma pesquisa na literatura sobre estudos direcionados à produção do biocarvão modificado com cobre, na plataforma “Web of Science, utilizando as palavras-chave “biochar” and “copper” como operadores Booleanos “not ‘copper adsorption’ not ‘copper removal’”. O filtro utilizado para artigos dos últimos 4 anos retornou 786 artigos. Dentre eles, foram selecionados 61 artigos com foco no objeto de pesquisa, os quais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas (continua).

Biomassa utilizada	Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão modificado com Cobre	Referência
Talo de algodão	-	400 °C; 1 h; 8 °C/min	CuSO ₄ , NaBH ₄	Adsorver ferro	Din <i>et al.</i> (2021).
Casca de amendoim	-	450 °C; 2 h	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Adsorver cloridrato de dioxíciclina	Liu <i>et al.</i> (2017).
Fungo	-	900 °C; 2 h; 10 °C/min	CuNO ₃ e CoNO ₃	Adsorver levofloxacina	Luo <i>et al.</i> (2023).
Esterco de vaca	CuNO ₃ ·3H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, ZnSO ₄ ·7H ₂ O	550 °C; 1 h 950 °C; 1 h	H ₂ SO ₄	Degradar Cotrimoxazol	Wang <i>et al.</i> (2023). A
Caroço de azeitona	C ₆ H ₈ O ₇ , Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	400 °C; 2 h; 30 °C/min	NaBH ₄	Degradar corante alaranjado de metila	Omiri <i>et al.</i> (2022).
Casca de pomelo	-	600 °C; 2 h	FeCl ₃ ·6H ₂ O, FeSO ₄ ·7H ₂ O, NaOH, K ₃ [Fe(CN) ₆], Cu(NO ₃) ₂ , C ₆ H ₈ O ₇	Adsorver Césio	Xu, Tao e Dai (2022).
Esterco de galinha	-	400 °C; 1 h; 13 °C/min	2-(tiofen-2-il)-1H-benzo[d]imidazol, 3-cloropropiltrimetoxisilano, C ₂ H ₆ O, Cu(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	Catalisar síntese de tetrazóis	Moradi, Hajjami e Tahmasbi (2020).
		400 °C; 2 h; 13 °C/min			
		600 °C; 1 h; 20 °C/min			
		600 °C; 2 h; 20 °C/min			
		800 °C; 1 h; 26 °C/min			
800 °C; 2 h; 26 °C/min					
Caule de milho	-	800 °C; 2 h	HCl, CuSO ₄ , NaBH ₄ , C ₂ H ₆ O	Degradar tetraciclina	Zhang <i>et al.</i> (2023). A
Casca de arroz	-	600 °C; 10-15 min	CuCl ₂	Adsorver mercúrio	Tang <i>et al.</i> (2023). B

Tabela 4 – Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas (continuação).

Biomassa utilizada	Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão modificado com Cobre	Referência
Madeira de Ginkgo Biloba	-	500 °C; 6 h; 5 °C/min 350 °C; 2 h; 5 °C/min	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2CO , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Adsorver bisfenol A	Hua, Cheng e Wei (2023).
Salgadeira (<i>Atriplex Halimus</i>)	-	550 °C; 3 h	AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Adsorver doxiciclina	Hosny, Fawzy e Eltaweil (2022).
D-(+)-Glicose	-	700 °C; 5 h; 10 °C/min	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	Catalisar a redução de p-nitrofenol	Cho <i>et al.</i> (2019).
Cana-do-reino	H_3PO_4	500 °C; 1 h; 10 °C/min	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Adsorver fenantreno	Shen <i>et al.</i> (2020).
Palha de arroz	-	600 °C; 20 min	Micro-ondas, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Adsorver sulfeto de hidrogênio	Cui <i>et al.</i> (2022).
Caroço de azeitona	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	400 °C; 15 min; 30 °C/min	-	Degradar alaranjado de metila	Khalil <i>et al.</i> (2021).
Palha de milho	-	500 °C; 4 h; 5 °C/min	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Adsorver tetraciclina	Zhang <i>et al.</i> (2023). B
Bagaço de cana de açúcar	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$, HCl , NaNO_2	500 °C; 1 h; 20 °C/min	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Degradar Verde Malaquita	Snoussi <i>et al.</i> (2022).
Casca de coco	-	700 °C; 3 h; 10 °C/min	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, NaBH_4	Adsorver óxidos de selênio	Abbasi <i>et al.</i> (2024).
Sabugo de milho	-	500 °C; 2 h	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Adsorver ciprofloxacina	Liu <i>et al.</i> (2022).

Tabela 4 – Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas (continuação).

Biomassa utilizada	Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão modificado com Cobre	Referência
Palha de arroz	-	800 °C; 2 h; 10 °C/min	CuCl ₂ ·2H ₂ O, KBH ₄ , C ₂ H ₆ O, Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O FeSO ₄ ·7H ₂ O	Degradar ciprofloxacina	Guo <i>et al.</i> (2023). A
<i>Sesbania bispinosa</i>	-	450 °C; 1 h; 8 °C/min	CuSO ₄ ·5H ₂ O, KOH	Adsorver chumbo e cádmio	Imran <i>et al.</i> (2023).
Casca de amendoim	-	500 °C; 3 h 600 °C; 3 h 700 °C; 3 h	FeSO ₄ ·7H ₂ O, CuCl ₂ ·2H ₂ O C ₂ H ₆ O	Adsorver p-nitrofenol e cromo (VI)	Li <i>et al.</i> (2022).
Chá verde	-	700 °C; 3 h			
Galho de amoreira	-	700 °C; 2 h; 10 °C/min	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, C ₆ H ₈ O ₇ , KOH, HCl	Degradar Ciprofloxacina	Zeng <i>et al.</i> (2023).
<i>Eleocharis dulcis</i>	-	450 °C; 1,5 h; 10 °C/min	NH ₃ , FeSO ₄ ·7H ₂ O, FeCl ₃ ·3H ₂ O, CuSO ₄ , NaBH ₄	Adsorver corante vermelho congo	Imran <i>et al.</i> (2022).
Casca de arroz	-	500 °C; 2 h; 10 °C/min	Cu(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃ , NaOH	Adsorver corante vermelho congo	Lesbani (2022).
Casca do coco	-	800 °C; 2 h; 10 °C/min	CoCl ₂ ·6H ₂ O, K ₃ [Fe(CN) ₆] Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, K ₃ [Fe(CN) ₆]	Degradar sulfametoxazol	Wang e Wang (2023).
Talo de girassol	(CH ₃) ₂ SO, NaOH	450 °C; 3 h	MnSO ₄ , KMnO ₄ , Ni(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂	Adsorver compostos fenólicos	Alimohammadi <i>et al.</i> (2022).
Casca de arroz	-	600 °C; 2 h; 30 °C/min	NaOH, C ₆ H ₈ O ₆ , CO(NH ₂) ₂ , CuCl ₂	Adsorver corante vermelho congo	Sudan, Kaushal e Khajuria (2024).

Tabela 4 – Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas (continuação).

Biomassa utilizada	Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão modificado com Cobre	Referência
Farelo de arroz	C ₆ H ₁₈ O ₂₄ P ₆ , NaCl, KCl, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1000 °C; 2 h	HCl	Adsorver sulfametoxazol	Wang <i>et al.</i> (2023). B
<i>Eleocharis dulcis</i>	-	400 °C; 1 h; 8 °C/min	CuCl ₂ , KOH	Adsorver arsênio	Din <i>et al.</i> (2024).
Serragem	-	400 °C; 2 h; 10 °C/min	H ₂ O ₂ , CuSO ₄ ·5H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O, NaOH, ((C ₆ H ₁₀ O ₅) _n HOCH ₂ CH ₂ NH ₂)	Adsorver chumbo e cádmio	Chen <i>et al.</i> (2024).
Fibras de cânhamo	KOH, CuCl ₂	200 °C; 30 min; 5 °C/min 700 °C; 2 h; 5 °C/min	-	Adsorver alaranjado de metila	Song <i>et al.</i> (2022).
Bambu	-	700 °C; 1 h; 10 °C/min	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, C ₉ H ₆ O ₆ , C ₂ H ₆ O	Adsorver tolueno	Zhang <i>et al.</i> (2023). D
Bambu	NaOH, C ₂ H ₄ N ₄	800 °C; 1 h	PdCl ₂ , CuCl ₂ , NaBH ₄	Catalisar reação de nitrato em N ₂	Zhang <i>et al.</i> (2024). A
Casca de noz	NaOH	700 °C; 2 h; 5 °C/min	HCl, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Degradar ciprofloxacino	Mansoori <i>et al.</i> (2021).
Lodo de esgoto	HCl	500 °C; 2 h; 10 °C/min	FeCl ₃ ·6H ₂ O, CuSO ₄ ·5H ₂ O, NH ₃	Degradar diclofenaco	He <i>et al.</i> (2021).
Caule de algodão	-	400 °C; 8 °C/min	CuSO ₄ , NaBH ₄	Adsorver níquel	Din <i>et al.</i> (2023).
Grãos de cerveja	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, AgNO ₃	500 °C; 1 h; 20 °C/min	-	Degradar alaranjado de metila e azul de metileno	Boubkr <i>et al.</i> (2022).
<i>Sesbania bispinosa</i>	-	450 °C; 1 h; 10 °C/min	CuSO ₄ ·5H ₂ O, KOH MnCl ₂ , KOH	Adsorver arsênio	Imran <i>et al.</i> (2021).
Quinoa	CuSO ₄ ·5H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, CO(NH ₂) ₂ ,	500 °C; 4 h	-	Degradar doxiciclina	Eltaweil <i>et al.</i> (2024).

Tabela 4 – Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas (continuação).

Biomassa utilizada	Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão modificado com Cobre	Referência
Caule de milho	NaOH, CuCl ₂ ·2H ₂ O, CH ₃ OH	450 °C; 2 h	-	Adsorver corante Actas rosa-2B	Munir <i>et al.</i> (2024).
	NaOH , MgO, CH ₃ OH NaOH , ZnO, CH ₃ OH NaOH , MgO ₂ , CH ₃ OH				
Bagaço de cana-de-açúcar	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	500 °C; 1 h; 20 °C/min	-	Adsorver verde malaquita, azul de metileno e alaranjado de metila	Tang <i>et al.</i> (2023). A
Caule de milho	-	450 °C; 2 h	CuCl ₂ ·2H ₂ O, NaOH	Adsorver amarelo 145 (amarelo dourado Merl)	Munir <i>et al.</i> (2023).
			KMnO ₄ Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, NaOH		
Casca de noz	-	600 °C; 2 h; 5 °C/min	C ₆ H ₈ O ₇ , Fe ³⁺ /Fe ²⁺ , C ₃ H ₈ O ₂ S, Cu(CO ₂ CH ₃) ₂ ·H ₂ O, NaOH	Degradar norfloxacino	Cai <i>et al.</i> (2023).
Resíduo de madeira	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	600 °C; 2 h	Micro-ondas, NaNO ₂ , NaClO·5H ₂ O	Degradar da Oxitetraciclina	Zhang <i>et al.</i> (2023). E
		400 °C; 2 h; 5 °C/min	Micro-ondas, NaNO ₂ , Na ₂ S ₂ O ₈		
<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	KOH, C ₂ H ₆ O, CuSO ₄	500 °C; 2 h; 5 °C/min	-	Catalisar a conversão de CO ₂ em etanol	Yu <i>et al.</i> (2024).
		600 °C; 2 h; 5 °C/min			
		700 °C; 2 h; 5 °C/min			

Tabela 4 – Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas (continuação).

Biomassa utilizada	Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão modificado com Cobre	Referência
Casca de arroz	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, KMnO ₄	700 °C; 5 °C/min	-	Adsorver metronidazol	Mansoori <i>et al.</i> (2022).
Palha de arroz	-	600 °C; 1 h; 15 °C/min 200 °C; 48 h 600 °C; 1 h	Cu(C ₉ H ₃ O ₆)', NaNO ₃	Adsorver CO ₂	Mai <i>et al.</i> (2024).
Casca de amêndoas	CuSO ₄ ·5H ₂ O, NaBH ₄ Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, NaBH ₄ CuSO ₄ ·5H ₂ O, Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, NaBH ₄	400 °C; 1 h; 7 °C/min	-	Adsorver cromo	Murtaza <i>et al.</i> (2023).
<i>Planatus orientalis</i>	-	600 °C; 2 h	HCl, FeSO ₄ ·7H ₂ O, CuCl ₂ ·2H ₂ O, NaOH	Degradar bisfenol A	Zhen <i>et al.</i> (2021).
Palha de colza	-	700 °C; 1,5 h	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Adsorver 2,4,6-triclorofenol	Wang <i>et al.</i> (2023). C
Caule de milho	C ₆ H ₈ O ₇ , CuCl ₂ ·2H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O	800 °C; 1,5 h	HCl, C ₆ H ₈ O ₇	Degradar sulfonamidas	Wang <i>et al.</i> (2023). D
Palha de milho	-	500 °C; 2 h; 2,5 °C/min	NaOH, HCl, FeSO ₄ ·7H ₂ O, CuSO ₄ ·5H ₂ O, C ₂ H ₆ O, NaBH ₄	Adsorver urânio	Wang <i>et al.</i> (2023) E
Bagaço de cana-de-açúcar	C ₂ H ₆ O, AgNO ₃ , Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	500 °C; 1 h; 20 °C/min	-	Degradar azul de metileno e combater protozoários	Snoussi <i>et al.</i> (2023).
Palha de arroz	K ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃	500 °C; 3 h; 10 °C/min 550 °C; 3 h; 10 °C/min 600 °C; 3 h; 10 °C/min 650 °C; 3 h; 10 °C/min	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, Na ₂ S·9H ₂ O	Adsorver mercúrio	Liu <i>et al.</i> (2022). C

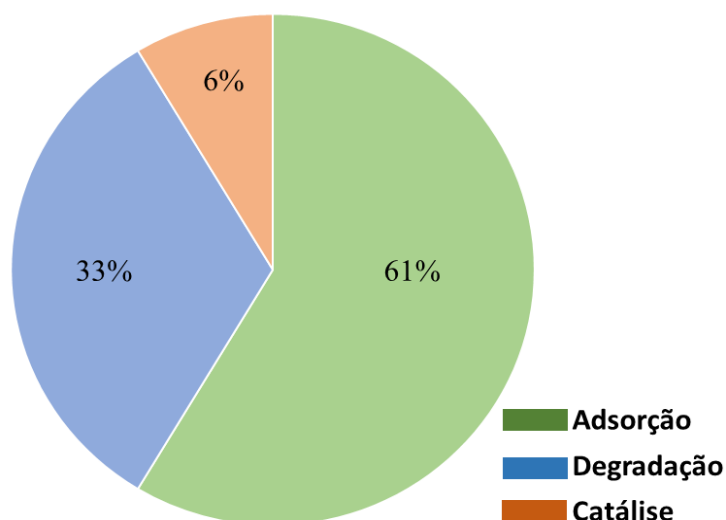
Tabela 4 – Trabalhos que utilizaram compostos de cobre para modificar biocarvões oriundos de diferentes biomassas (conclusão).

Biomassa utilizada	Tratamento pré pirólise	Condições de Pirólise	Tratamento pós pirólise	Aplicação do Biocarvão modificado com Cobre	Referência
<i>Lycium barbarum</i> L.	-	400 °C; 1 h	Fe _(s) , CuO, Al ₂ H ₂ O ₆ Si, C ₈ H ₁₅ NaO ₈	Adsorver poluentes orgânicos	Wang <i>et al.</i> (2021).
Carboximetilcelulose	C ₂ H ₄ N ₄	900 °C; 2 h; 5 °C/min	C ₂ H ₆ O, C ₂ H ₄ N ₄ , CuSO ₄	Degradar poluentes orgânicos	Pan <i>et al.</i> (2021).
Casca de toranja	ZnCl ₂ , H ₂ NCSN H ₂	550 °C; 1 h; 5 °C/min	-	Degradar azul metileno	Zheng <i>et al.</i> (2024).
	ZnCl ₂ , FeCl ₃ , CuCl ₂ , H ₂ NCSN H ₂	700 °C; 1 h; 5 °C/min			
Lodo granular aeróbico	-	700 °C; 2 h; 5 °C/min	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Adsorver hidróxido de doxiciclina	Zhao <i>et al.</i> (2022).
Metal-orgânico	FeCl ₃ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, HCON(C H ₃) ₂ , C ₈ H ₆ O ₄ , C ₂ H ₆ O	700 °C; 2 h	-	Degradar 2,4-doclorofenol	Wang <i>et al.</i> (2022).
Serragem de abeto com resíduo de pêssigo, cereja, nozes	-	300 °C; 1 h	FeCl ₃ ·6H ₂ O, HCl	Adsorver direct vermelho 23	Tomin e Yazdani (2023).
		800 °C; 1 h	CuCl ₂ ·2H ₂ O, HCl		
			NaOH, HCl		

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A Tabela 4 mostra que as aplicações de biocarvões têm grande potencial e são bastante diversificadas. Os estudos apresentados demonstram ampla utilização de reagentes para modificação dos materiais, sendo que, de maneira análoga ao discutido anteriormente sobre a Tabela 3, essas modificações buscam potencializar as propriedades dos biocarvões para aplicações específicas. Dentre os 61 trabalhos listados na Tabela 4, um total de 37 estão centrados na adsorção de contaminantes, orgânicos e íons metálicos. Para aplicação em fotocatalise, destacam-se 20 estudos com objetivo de degradar poluentes orgânicos, como fármacos e corantes. Por fim, apenas 4 trabalhos empregaram biocarvões modificados com cobre para atuar como catalisador em reações orgânicas, evidenciando assim, um gap de trabalhos na literatura que busquem investigar esse assunto. A Figura 9 apresentada a seguir evidencia os trabalhos encontrados e suas aplicações.

Figura 9 - Trabalhos selecionados na Tabela 4 que utilizaram seus materiais para adsorção, degradação e catálise.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Com relação à incorporação de cobre nos biocarvões, os reagentes mais utilizados foram, respectivamente: nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloreto de cobre, acetato de cobre e óxido de cobre. Ainda, a metodologia de incorporação do sal metálico foi mais utilizada pela via de pós-pirólise, em relação a pré-pirólise.

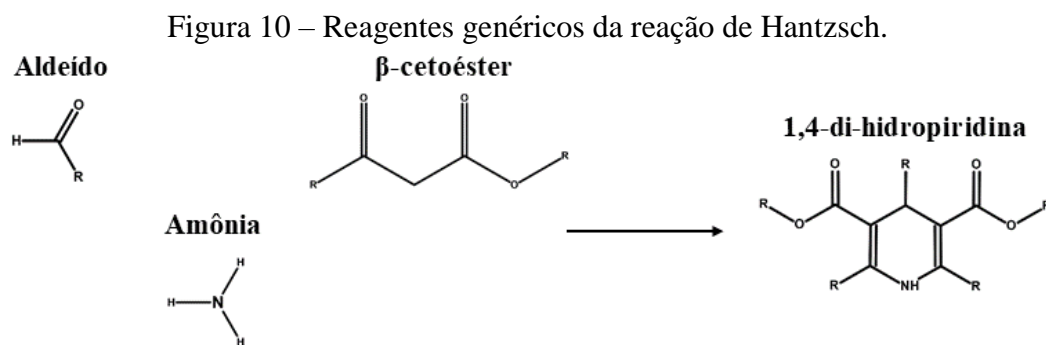
Considerando o que Saptal *et al.* (2023) ressaltam sobre relevância dos catalisadores na área de síntese orgânica, seja melhorando o rendimento do produto desejado ou promovendo a redução dos impactos ambientais, pesquisadores da área de química orgânica buscam constantemente melhorar as condições de síntese em reações utilizando catalisadores que atendam a algum daqueles critérios (Canto *et al.*, 2024; Dou; Zeng, 2023; Schaub, 2021). Nesse

cenário, as múltiplas rotas e os inúmeros compostos que podem ser gerados a partir da combinação entre resíduos agroindustriais e sais de cobre exigem novas pesquisas sobre o potencial uso desses materiais em catálise de reações multicomponente.

3.4 Síntese Multicomponente

A síntese multicomponente tem se destacado como uma abordagem inovadora e promissora no âmbito da química verde, por estabelecer alguns preceitos que consideram preocupação com o meio ambiente, e ainda aspectos econômicos, como: reduzir a quantidade de solvente necessária e o número de etapas da síntese, diminuir o tempo de reação, eliminar etapas de purificação intermediárias, além de se basear na economia de átomos e minimizar o desperdício de materiais (Shi *et al.*, 2023; Susan Treesa *et al.*, 2020; Su *et al.*, 2022;). A metodologia consiste em adicionar três ou mais reagentes químicos em um único frasco reacional antes de iniciar as condições da reação. Essa abordagem permite que múltiplas ligações entre os átomos sejam criadas em uma única etapa de experimental da síntese, obtendo a molécula alvo com maior aproveitamento possível dos reagentes de partida e reduzindo o número de operações durante o processo. Tal procedimento se diferencia do modelo sequencial tradicional, onde as ligações são formadas de maneira sequencial, com a adição dos reagentes seguindo uma ordem temporal e geralmente em frascos reacionais distintos (Gupta; Sharma; Kumar, 2023; Hossein Nia; Taati; Mamaghani, 2024; John; Gulati; Shankaraiah, 2021).

Um exemplo de síntese multicomponente é a reação de Hantzsch, apresentada pela primeira vez em 1882 por Arthur Rudolph Hantzsch (Sarkar; Mondal; Nayek, 2020). Essa reação envolve a adição de quatro componentes em um único frasco reacional, sendo dois β -cetoésteres, um aldeído e amônia, envolvendo a ciclização de uma amina e formando compostos conhecidos como 1,4-di-hidropiridinas (1,4-DHPs) (Faizan *et al.*, 2024; Zhu *et al.*, 2021). Dentre os reagentes necessários para essa reação, os aldeídos podem ser tanto aromáticos quanto alifáticos; a fonte de amônia, normalmente, utiliza acetato de amônio, bicarbonato de amônio, ou hidróxido de amônio; os reagentes da classe β -cetoésteres podem ser diacetona, acetoacetato de etila, dimedona (Liu *et al.*, 2021). A Figura 10 apresenta um esquema correspondente aos reagentes e produto dessa reação.



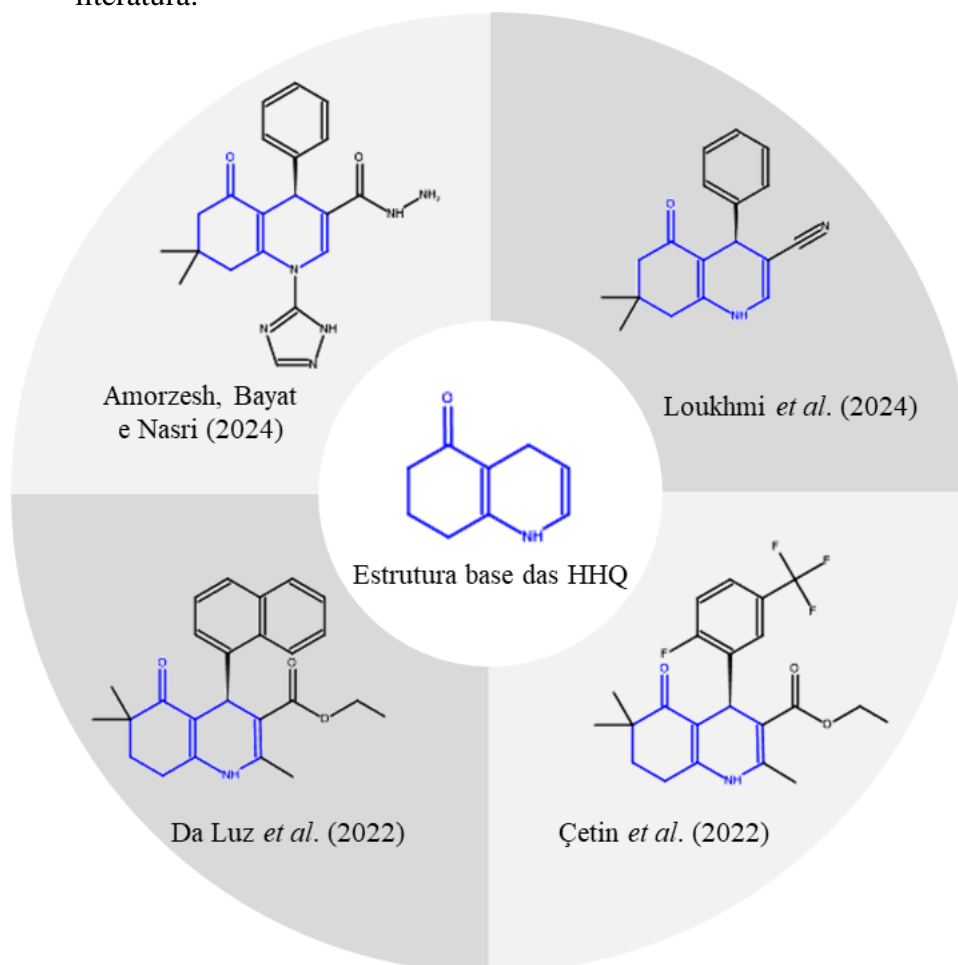
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O interesse na síntese dessa classe de moléculas se dá devido suas propriedades já bem estabelecidas na literatura, como bactericida e fungicida (Çetin *et al.*, 2022), anticâncer (Steiger *et al.*, 2022), bloqueadoras dos canais de cálcio, antioxidantes e anti-inflamatórias (Liu *et al.*, 2021).

3.4.1 Hexahidroquinolina

Dentre as inúmeras moléculas que podem ser sintetizadas a partir da reação de Hantzsch que leva a formação das 1,4-DHPs, se encontram as chamadas hexahidroquinolinas. Estruturalmente, as HHQs são compostas por um anel de seis átomos com dupla instauração e um nitrogênio como heteroátomo, denominado anel diidropiridina, anexado a um anel de ciclohexanona (Ranjbar *et al.*, 2019), conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Estrutura base das HHQs nas moléculas e diferentes estruturas sintetizadas na literatura.



Legenda: Amorzesh, Bayat e Nasri (2024) - 2-amino-7,7-dimetil-5-oxo-4-fenil-1-(4H-1,2,4-triazol-3-il)-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboidrazida; Loukhmi *et al.* (2024) - 2-amino-7,7-dimetil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carbonitrila; Çetin *et al.* (2022) - Etil 2,6,6-trimetil-4-(2-flúoro-5-trifluorometilfenil)-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato; da Luz *et al.* (2022) – metil 2,6,6-trimetil-5-oxo-4-naftaleno-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.

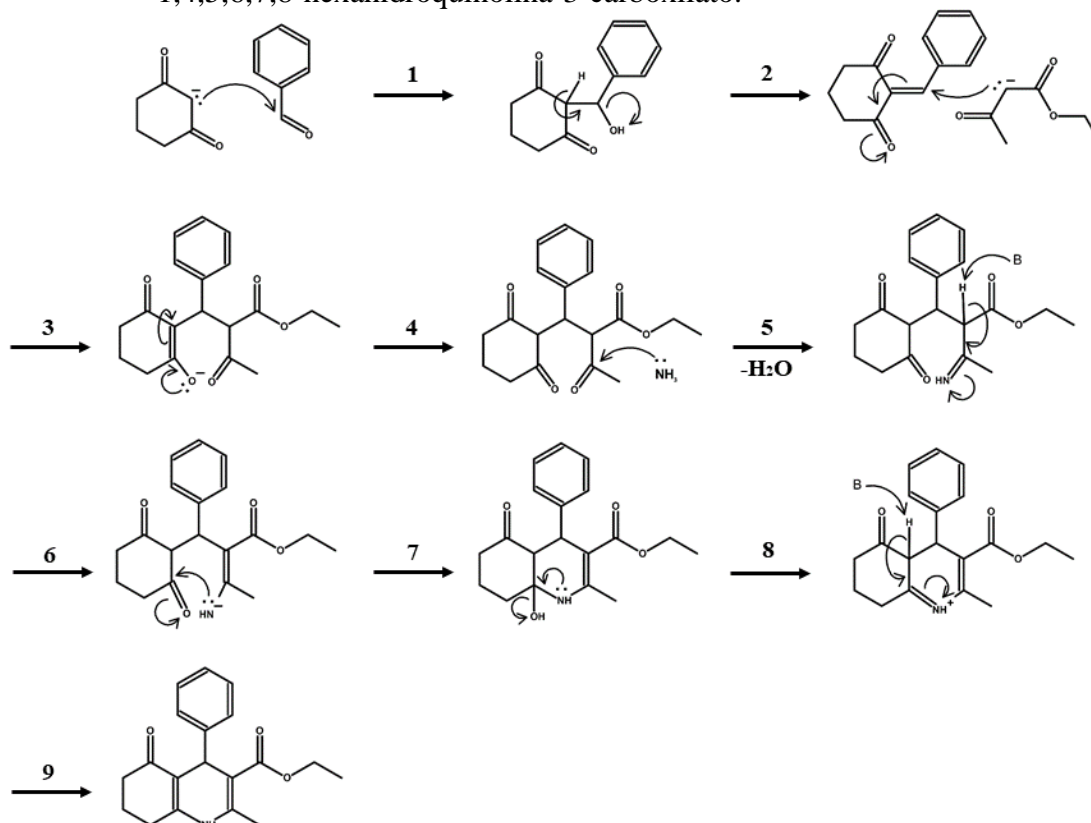
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Diversos trabalhos na literatura direcionaram suas pesquisas à síntese de derivados de HHQ para diferentes aplicações. Utilizando diferentes reagentes e condições reacionais, essas sínteses resultaram em moléculas estruturalmente distintas entre si, mas que respeitem a estrutura básica da classe. Por exemplo, Amorzesh, Bayat e Nasri (2024) conduziram a síntese de uma HHQ para atuar como estrutura base (esqueletos) contendo 1,2,4-triazol, para auxiliar em pesquisas futuras na descoberta de novos terapêuticos (Figura 11). Os autores conduziram a síntese em uma única etapa de reação, sem o uso de catalisadores, tendo como solvente o clorofórmio, e partindo dos seguintes reagentes: dimedona; 3-amino-1,2,4-triazol; benzaldeído; cianoacetoidrazida.

Loukhmi *et al.* (2024) produziram derivados da HHQ para investigar a eficiência do catalisador renovável de pirofosfato nanoestruturado (Figura 11). A síntese multicomponente proposta pelos autores foi conduzida em meio etanólico, e os reagentes utilizados foram: malonitrila; 5,5-dimetil-1,3-cicloexanodiona; acetato de amônio; aldeídos aromáticos. Çetin *et al.* (2022) propuseram a síntese de HHQ com o objetivo de obter um composto com alta atividade anticancerígena e antimicrobiana (Figura 11). Os autores não utilizaram da síntese multicomponente, não adicionaram catalisadores, utilizaram metanol como solvente, e partiram dos seguintes reagentes: 4,4-dimetilcicloexano-1,3-diona; benzaldeído dissustituído; acetoacetato de alquila; acetato de amônio. Da Luz *et al.* (2022) desenvolveram uma HHQ com o intuito de investigar aspectos da propriedade fotofísica da molécula, e ainda sua interação com albumina sérica bovina (Figura 11). A metodologia contemplou a síntese multicomponente, tendo como solvente etanol, e os reagentes utilizados foram: 4,4-dimetilcicloexano-1,3-diona; 1-naftaldeído; acetoacetato de alquila; acetato de amônio.

Considerando as diversas potencialidades dessa classe de moléculas, o presente trabalho busca investigar o uso de um catalisador a base de cobre no processo síntese da molécula etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato. A Figura 12 apresenta um mecanismo proposto para a molécula em questão, partindo dos seguintes reagentes: 1,3-cicloexanodiona, acetato de amônio, acetoacetato de etila e benzaldeído, na ausência de catalisadores.

Figura 12 – Mecanismo completo proposto para a síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.

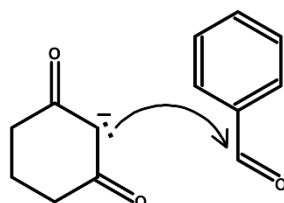


Legenda: números sobre as setas indicam cada uma das etapas.

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Inicialmente, na etapa 1 (Figura 13), o reagente 1,3-ciclohexanodiona pode se converter a sua forma enólica, estrutura com a carga negativa relativamente estável pela deslocalização dos elétrons do carbânion devido às possíveis ressonâncias com as carbonilas vizinhas. Em seguida, acontece uma condensação aldólica, na qual os elétrons livres do carbânion da 1,3-ciclohexanodiona atacam o carbono carbonílico do benzaldeído.

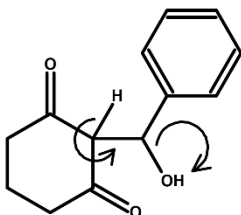
Figura 13 – Etapa 1 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Na etapa 2 (Figura 14), ocorre a remoção do hidrogênio ligado ao carbono α , o que leva à saída do grupo hidroxila.

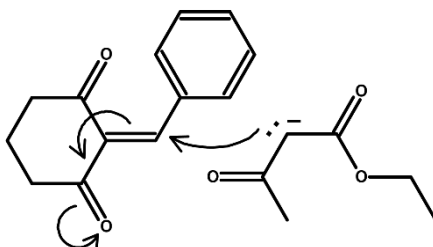
Figura 14 – Etapa 2 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Na etapa 3 (Figura 15), ocorre uma adição de Michael, na qual os elétrons livres do carbono α do acetoacetato de etila atacam a chalcona formada na etapa anterior.

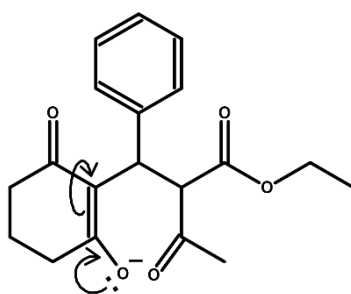
Figura 15 – Etapa 3 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Na etapa 4 (Figura 16), o oxigênio restaura a ligação dupla (perdendo a carga negativa) e os elétrons da dupla desfeita voltam para o carbono α , que captura um hidrogênio do meio.

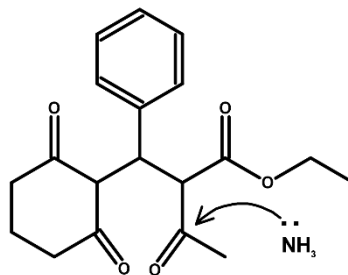
Figura 16 – Etapa 4 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Na etapa 5 (Figura 17), o átomo de nitrogênio da amônia (oriundo do acetato de amônio) utiliza seu par de elétrons livre para se ligar ao carbono carbonílico. Em seguida o oxigênio utiliza seus pares de elétrons livre para capturar dois hidrônios e levar à formação de uma imina, que resultará na saída de uma molécula de água.

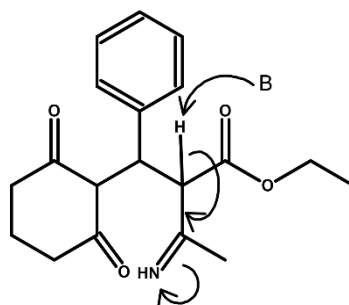
Figura 17 – Etapa 5 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Na etapa 6 (Figura 18), uma base pode capturar um próton do hidrogênio ligado ao carbono alfa e formar uma ligação dupla entre os carbonos, fazendo com que a dupla ligação da imina seja desfeita e o par de elétrons vá para o nitrogênio.

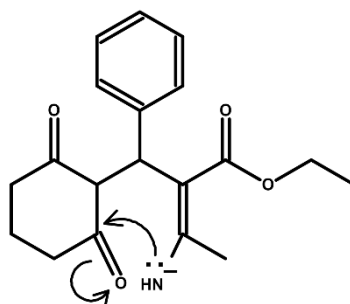
Figura 18 – Etapa 6 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Na etapa 7 (Figura 19), o par de elétrons do nitrogênio livre pode atacar o carbono carbonílico e fechar o sistema, tendo o nitrogênio como heteroátomo, e desfazendo a dupla ligação entre o oxigênio e carbono.

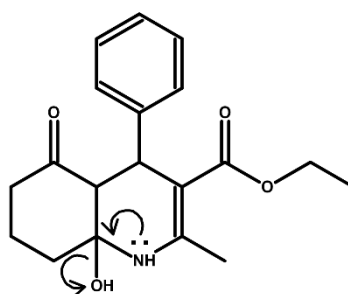
Figura 19 – Etapa 7 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Na etapa 8 (Figura 20), o oxigênio que ficou carregado negativamente captura um íon hidrônio presente no meio. O par de elétrons livre do nitrogênio form uma ligação dupla com o carbono ligado ao grupo hidroxila ocasionando na saída desse grupo.

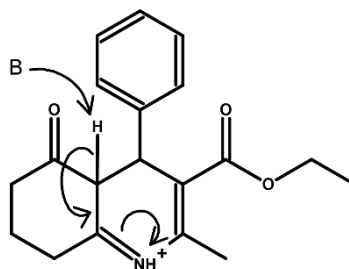
Figura 20 – Etapa 8 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Por fim, na etapa 9 (Figura 21), para estabilizar o nitrogênio positivamente carregado e alcançar a molécula final, um íon hidrônio é capturado, e os elétrons da ligação formam uma nova ligação dupla entre os carbonos, levando à quebra da dupla ligação entre carbono e nitrogênio.

Figura 21 – Etapa 9 do mecanismo da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O mecanismo apresentado exemplifica etapas de reação que podem ocorrer em um único frasco reacional, e pode ser realizado em meio aquoso, de etanol, metanol, tolueno, clorofórmio, formaldeído (Bera *et al.*, 2021; Çetin *et al.*, 2022; Rahro; Shirini, 2023 A; Ranjbar *et al.*, 2019; Shirali; Beni, 2021; Zahedi *et al.*, 2020).

3.4.2 Catalisadores na síntese da HHQ

Segundo Kang e Lee (2013), um aspecto importante nas reações de síntese de compostos da classe da HHQ é seu baixo rendimento. Dessa forma, o uso de catalisadores que aumentem

a quantidade do produto obtido em menos tempo torna-se uma prática recorrente em sínteses desse tipo.

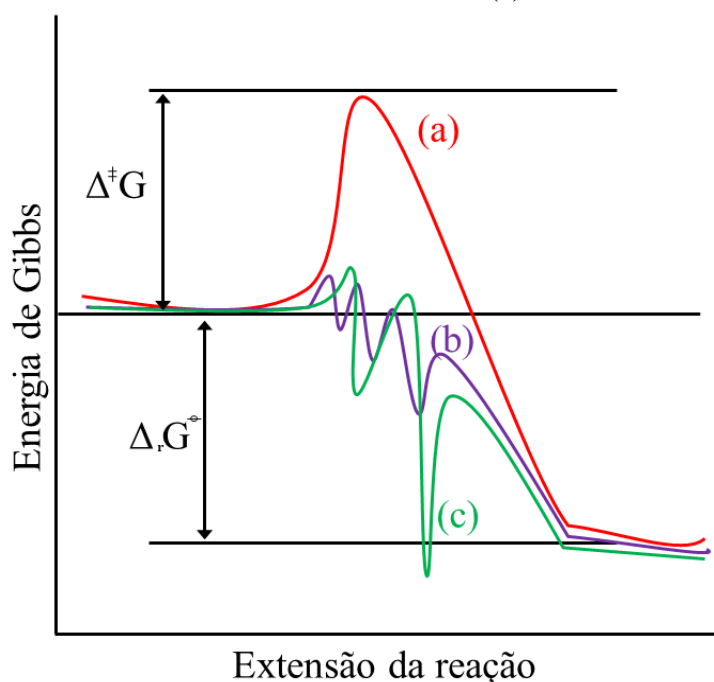
A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) define um catalisador como:

“Uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar a variação global da energia livre de Gibbs padrão da reação; esse processo é denominado catálise. O catalisador atua como reagente e produto da reação. Os termos catalisador e catálise não devem ser usados quando a substância adicionada reduz a velocidade da reação...” (IUPAC, 1996).

Alguns pontos devem ser considerados para que ocorra a catálise: a reação deve ser termodinamicamente favorável e relativamente rápida quando catalisada; o catalisador deve ter uma seletividade apropriada na formação do produto que se deseja, ou seja, deve levar à formação do produto desejado com altos rendimentos em relação a reação não catalisada, com pouca quantidade de produtos paralelos formados; o material que atua como catalisador deve apresentar uma vida útil longa para que possa ser reutilizado; não pode haver formação de intermediários catalíticos estáveis durante o ciclo de reação (Atkins *et al.*, 2010).

O catalisador atua estabelecendo um novo mecanismo para a reação, com novas etapas que diminuem a energias de ativação global da reação. É importante destacar que o perfil de energias de ativação das etapas geradas pelo uso do catalisador não pode apresentar energia de ativação global maior do que a reação sem catalisador (dificultando que a reação ocorra) nem levar à formação de intermediários catalíticos mais estáveis (Atkins *et al.*, 2010). Na Figura 22, a curva “a” simboliza uma reação sem catalisador e como ocorre a variação da energia livre de Gibbs do sistema; em “b” tem-se o comportamento da reação catalisada, com menores níveis de energia de ativação; e, por fim, em “c” um caso em que há a presença de um intermediário catalítico mais estável que o produto final, que torna a formação do produto termodinamicamente desfavorecida.

Figura 22 – Gráfico de energia de ativação da reação sem catalisador (a), com catalisador (b) e com intermediário catalítico mais estável (c).



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A catálise homogênea, do ponto de vista prático, apresenta aspectos positivos. Ela permite uma maior probabilidade de colisão do catalisador com os reagentes da reação, além de maior seletividade para formação de um produto de interesse. Além disso, é preferencialmente escolhida em reações exotérmicas, por ser mais fácil de dissipar energia na forma de calor (Atkins *et al.*, 2010). No entanto, catalisadores heterogêneos têm sido mais utilizados por apresentarem maior facilidade na separação entre produto e o material utilizado para catálise (Miceli *et al.*, 2021; Parvathalu *et al.*, 2024), o que também facilita o reuso do catalisador. A Tabela 5 apresenta trabalhos que sintetizaram HHQs com a presença de diferentes catalisadores.

Tabela 5 – Catalisadores para reação de síntese da HHQ e rendimentos de reação (continua).

Catalisador	Molécula sintetizada	Condições de síntese	Rendimento com catalisador (%)	Referência
Nanopartículas de prata	2-amino-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carbonitrila	Etanol; 65 °C; 4 h.	93	Bera <i>et al.</i> (2021).
Complexo hexametenotetramina de cobre	etil 2,7,7-trimetil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato	Sem solvente; 85 °C; 6 min.	87	Salem <i>et al.</i> (2021).

Tabela 5 – Catalisadores para reação de síntese da HHQ e rendimentos de reação (conclusão).

Catalisador	Molécula sintetizada	Condições de síntese	Rendimento com catalisador (%)	Referência
Trietilamina	4-(4-Metoxifenil)-1-(4-metilfenil)-2,5-dioxo-1,2,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carbonitrila	Etanol; 80 °C; 3 h.	67	Allah <i>et al.</i> (2021).
Piperidina	etil-2-amino-4-(2-clorofenil)-1-(4-clorofenil)-7,7-dimetil-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato	Etanol; 80 °C; 24 h.	87	Abo Al-Hamd <i>et al.</i> (2023).
Glicose, pregabalina e ureia (NGPU)	Etil-4-(4-clorofenil)-2,7,7-trimetil-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato	NGPU; 120 °C; 9 min.	96	Rahro e Shirini (2023).
Palha de arroz sulfonada	2-amino-7,7-dimetil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carbonitrila	Etanol; 80 °C; 40 min.	96	Dey, Basak e Ghosh (2020).
Ácido acético	2-amino-4-(2,4-diclorofenil-7,7-dimetil-5-oxo-1-(4-(trifluorometoxi)fenil)-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carbonitrila	Metanol; 80 °C; 6 h.	87	Teraiya, Narki e Chauhan (2022).

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

É válido ressaltar que os catalisadores mencionados nos estudos citados na Tabela 5 apresentam certas limitações, tais como a dificuldade em separar o catalisador do meio reacional e a utilização de reagentes de alto custo ou de difícil para sintetizar. Assim, a utilização de biocarvões como suporte para ancorar partículas metálicas, conforme proposto nesta pesquisa, apresenta benefícios em diferentes questões. Por exemplo, o material não apresenta compostos voláteis tóxicos e pode ser sintetizado com baixos riscos à segurança (Gritzenco, 2020); o material utilizado para ancoragem é economicamente viável e incentiva a economia circular no reaproveitamento de resíduos (Prochnow *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2021; Vier *et al.*, 2021); o metal precursor apresenta fácil disponibilidade para aquisição e preço razoável (Wang; Astruc, 2017); a separação do catalisador do meio reacional é facilitada (Miceli *et al.*, 2021; Parvathalu *et al.*, 2024).

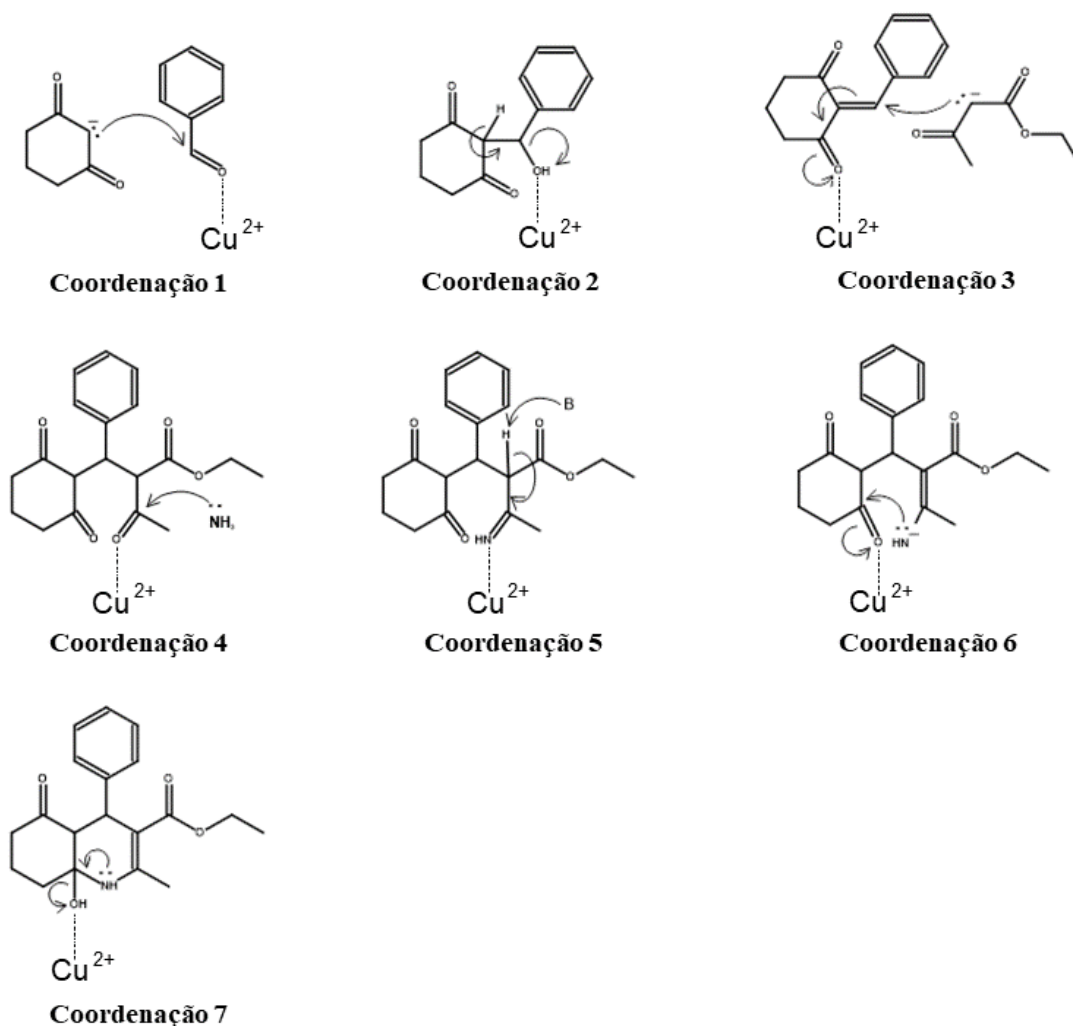
3.4.3 Catalisador de cobre na síntese da HHQ

O cobre é um elemento químico pertencente aos metais de transição (configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$) (Atkins *et al.*, 2010; Buffon, 2002; Moreira; De Oliveira Teixeira; Lyon, 2024) que em determinados estados de oxidação pode atuar como ácido de Lewis e aceitar elétrons de outros elementos por meio de coordenação (Han; Xie; Zhou, 2024; Moreira; De Oliveira Teixeira; Lyon, 2023). Estes estados de oxidação incluem aqueles nos quais o cobre que apresenta orbital “d” vazio, e, portanto, com vacâncias eletrônicas, como o óxido de cobre (II) (CuO). Nesse material, o cobre se encontra em estado de oxidação Cu^{2+} , sendo sua configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^9$, o que confere a presença do orbital “d” incompleto e justificando efeitos de coordenação.

Por outro lado, formas reduzidas (Cu^0) e do óxido de cobre (I) ($\text{Cu}_2\text{O} - [\text{Ar}] 3d^{10}$), com a configuração eletrônica do elemento com o subnível “d” completamente preenchido, são ineficientes pois não podem participar de processos que envolvam coordenação sem que ocorra um processo de oxi-redução.

Isso que justifica o possível efeito catalítico do cobre (II) na reação da síntese das HHQs. O oxigênio dos grupos carbonílicos da HHQ, por exemplo, podem atuar como base de Lewis e se coordenarem ao cobre (II), o que irá deixar o oxigênio com carga parcial positiva e, assim, o tornará um melhor retirador de densidade eletrônica do carbono vizinho (Miller; Solomon, 2000), diminuindo a energia do orbital anti-ligante desocupado de mais baixa energia (LUMO) do carbono e facilitando o ataque nucleofílico do elétron no orbital molecular de mais alta energia (HOMO). Assim, o cobre (II) pode participar em diferentes etapas do mecanismo proposto para formação da HHQ, como mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Etapas em que o cobre (II) atua como catalisador na reação de formação da HHQ.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Por exemplo, na primeira participação catalítica (Coordenação 1 da Figura 14), o oxigênio carbonílico do benzaldeído pode se coordenar ao cobre (II), facilitando o ataque do nucleófilo (carbânion). Na Coordenação 2, o oxigênio do grupo abandonador (hidroxila) pode se coordenar ao cobre (II) e auxiliar na estabilização energética do grupo, que antes sairia com carga negativa e uma molécula relativamente instável. Na terceira (Coordenação 3), a coordenação do oxigênio da carbonila com o cobre (II) promove uma atração mais intensa dos elétrons da ligação π por parte do oxigênio (Miller; Solomon, 2000). Dessa forma, a adição de Michael se torna mais favorável no carbocátion formado. Na quarta (Coordenação 4), a coordenação da carbonila com o cobre (II), de maneira semelhante à discutida anteriormente, facilita o ataque do par de elétrons livre do nitrogênio, pertencente ao grupo amônia, no carbono. Na quinta (Coordenação 5), o nitrogênio do grupo imina pode se coordenar ao cobre (II), o que fará com que se torne um melhor retirador de densidade eletrônica e auxiliará no

rompimento da dupla entre carbono-nitrogênio, e formação da dupla carbono-carbono. Na sexta (Coordenação 6), o oxigênio carbonílico pode se coordenar ao cobre (II), o que facilitará o ataque do par de elétrons livre do nitrogênio da amina. Na sétima (Coordenação 7), e última, a saída do grupo hidroxila pode ser auxiliada pela coordenação com o cobre (II), pois ajuda na estabilização do grupo abandonador.

A partir da discussão anterior, nota-se o potencial que o cobre (II) tem como catalisador em reações desse tipo, pois participa em diversas etapas e facilita a formação de muitas ligações.

De fato, complexos de cobre já tem sido reportado como catalisadores para esta reação (Salem *et al.*, 2021). Portanto, se mostra como um material que pode ser eficiente na melhoria do rendimento na síntese da HHQ. Dentre os benefícios da utilização de biocarvões como suporte para ancorar partículas metálicas de cobre na aplicação catalítica em reações de síntese orgânica, destaca-se a possibilidade de elevada área superficial, a qual proporciona a ancoragem de um maior número de partículas metálicas, além de possibilitar uma dispersão mais eficiente dos metais catalíticos (Karunanayake *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2020).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), ácido acético glacial (99,5%, Cromato Produtos Químicos Ltda.), NaOH (97%, Neon), 1,3-ciclohexanodiona (97%, Sigma-Aldrich), acetato de amônio (98%, Sigma-Aldrich), acetoacetato de etila (99%, Sigma-Aldrich), benzaldeído (99%, Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto (99,5%, Êxodo Científica), sendo todos de grau analítico. Também foi utilizada água deionizada. As cascas da laranja foram provenientes de frutos frescos obtidos em um mercado local em Lavras-MG, Brasil.

4.2 Preparo dos biocarvões

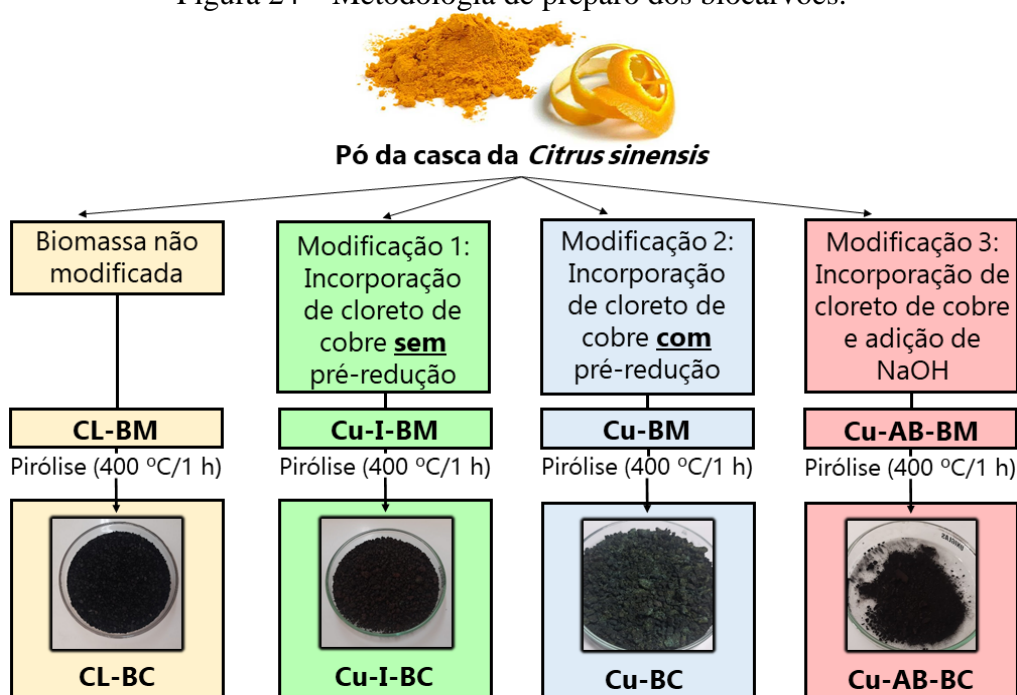
Inicialmente, as cascas de laranja (epicarpo e mesocarpo) foram lavadas com água destilada, cortadas em pedaços de aproximadamente 2 cm² e secas em estufa por 72 h a 40 °C, sendo o material obtido denominado CL-BM. Após o processo de secagem, utilizou-se de um mixer para triturar as cascas até a formação de um pó fino (sem ajuste de granulometria). Em seguida, o material foi fracionado e modificado de acordo com as metodologias a seguir:

- Modificação 1: Aproximadamente 50 g do pó da casca de laranja foram adicionados em um béquer com 250 mL de água juntamente com 21,31 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,125 mol de cobre). Após permanecer por 1 h em contato, o material foi colocado para secar em estufa por 48 h a 60 °C. Essa biomassa obtida foi denominada “Cu-I-BM” (Kir *et al.*, 2024).
- Modificação 2: Aproximadamente 50 g do pó da casca foram colocados em um béquer com 500 mL de água deionizada, permanecendo sob agitação por 24 h a 40 °C a fim de produzir um extrato redutor para promover a redução do cobre previamente à pirólise, em acordo com metodologia proposta por El-Moslamy *et al.* (2017). Em seguida, foram adicionados 100 mL de uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contendo 0,125 mol de cobre, mantendo-se sob agitação por 2 h a 60 °C. Por fim, esse material foi colocado para secar na estufa por 48 h a 60 °C. Essa biomassa obtida foi denominada “Cu-BM”.
- Modificação 3: Cerca de 50 g do pó da casca foram colocadas em um béquer com 500 mL de água deionizada, e permaneceu sob agitação por 24 h a 40 °C. Em seguida, foram adicionados 21,31 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,125 mol de cobre) e 25 mL de ácido acético glacial. Após a adição de ambos os reagentes, a mistura permaneceu sob agitação por 1,5 h a 60 °C. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, aproximadamente 80 mL de

solução NaOH 8 mol/L visando à formação de óxidos metálicos. Por fim, esse material foi deixado em repouso por 12 h, e em seguida colocado para secar na estufa por 48 h a 60 °C. Essa biomassa obtida foi denominada “Cu-AB-BM” (Sangeetha; Abarna, 2023).

Cada biomassa obtida, após tratamento, foi pirolisada em baixa teor de oxigênio em um forno mufla da marca EDG equipamentos F-7000 5P-S, sob as seguintes condições: temperatura final de pirólise de 400 °C, tempo de permanência de 1 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após a pirólise, os materiais obtidos foram pesados para analisar o rendimento, lavados com água deionizada para remoção do material não ancorado na matriz do biocarvão até o filtrado alcançar pH próximo à 7. Em seguida, os materiais foram secos em estufa por 24 h a 60 °C, macerados e peneirados utilizando uma peneira de 100 mesh e guardados em um dissecador para uso futuro. Os materiais derivados das biomassas CL-BM, Cu-I-BM, Cu-BM, e Cu-AB-BM foram denominados CL-BC, Cu-I-BC, Cu-BC, e Cu-AB-BC, respectivamente. Apresenta-se na Figura 24 um esquema da metodologia de preparo dos materiais:

Figura 24 – Metodologia de preparo dos biocarvões.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O rendimento dos biocarvões foi calculado a partir da Equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{\text{massa do biocarvão}}{\text{massa da biomassa}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O rendimento do biocarvão CL-BC foi de aproximadamente 27%. Para os outros materiais, o rendimento variou entre 41% e 50%.

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 DRX

O difratômetro de raios X utilizado foi o D2 PHASER (Bruker, EUA), operando em geometria Bragg-Brentano, com uma linha de emissão característica de $1,54 \text{ \AA} / 8,047 \text{ keV}$ (Cu- $K\alpha_1$). O difratômetro tem uma potência máxima de 300 W e precisão de $\pm 0,02^\circ$ em toda a faixa angular. As varreduras foram realizadas na faixa de 5 a 70° , a uma velocidade de $0,3^\circ \text{ s}^{-1}$, com um incremento de $0,20^\circ$. O tamanho do cristalito (D), em nm, foi calculado a partir da equação de Scherrer, apresentada a seguir:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 2}$$

onde K é uma constante referente a estrutura das partículas; λ é o comprimento de onda (nm); β é a largura do pico a meia altura (radianos); e θ é o ângulo de difração de Bragg (radianos).

4.3.2 FTIR

Os espectros de FTIR foram coletados na faixa entre 640 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 varreduras em um equipamento Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer no modo ATR.

4.3.3 Raman

Espectrômetro micro-Raman Horiba LabRAM HR Evolution, com faixa espectral UV-VIS-NIR, equipado com laser Nd:YAG de 532 nm e 100 mW . Possui sistema de posicionamento automatizado XYZ com precisão de $0,1 \text{ \mu m}$ nos eixos XY e $0,01 \text{ \mu m}$ no eixo Z, controlado por joystick.

4.3.4 MEV

A morfologia da estrutura microscópica dos materiais produzidos foi avaliada pelo MEV. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP, empregando uma tensão de 20 kV . As amostras foram preparadas seguindo o seguinte procedimento: 1º) separou-se cerca de 8 mg dos biocarvões; 2º) depositaram-se os materiais em um suporte de alumínio envolvido em uma fita de carbono dupla face; 3º) colocaram-se as amostras em uma câmara de vácuo para remover impurezas adsorvidas.

4.3.5 Potencial Zeta

A metaestabilidade da suspensão dos biocarvões ($0,02 \text{ g}$) dispersos em solução de KCl 1 mmol L^{-1} foi analisada por meio da medida do potencial zeta. O equipamento utilizado foi o Litesizer 500 (Anton Paar) com dosador automático e espalhamento dinâmico de luz (DLS)

acoplado. A tensão foi ajustada para 200 V e foram feitas 100 execuções processadas para cada amostra.

4.3.6 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) dos materiais produzidos foram conduzidas utilizando o equipamento DTG-60 AH, da empresa Shimadzu. Para cada análise, utilizou-se de aproximadamente 5 mg da amostra, submetidas a uma variação de temperatura entre 25 °C e 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A atmosfera reacional foi com gás inerte (N₂) ou ar sintético (20% oxigênio e 80% N₂) para as biomassas, e com gás inerte para os biocarvões, com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.4 Síntese da HHQ

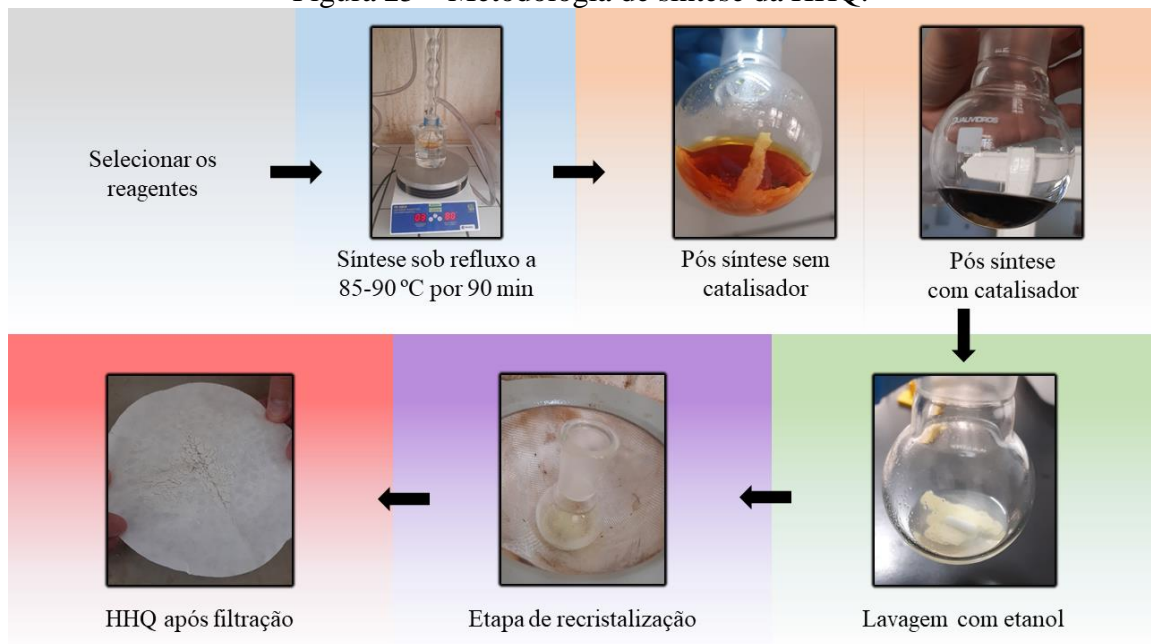
4.4.1 Procedimento experimental

Inicialmente, cerca de 0,250 g de 1,3-cicloexanodiona (2,23 mmol); 0,200 g de acetato de amônio (2,59 mmol); 0,250 mL acetoacetato de etila (1,98 mmol); 0,250 mL de benzaldeído (2,47 mmol); 5,00 mL de álcool etílico absoluto (85,7 mmol) foram adicionados juntamente num balão de fundo redondo de 50 mL e colocados no sistema de banho-maria em temperatura na faixa de 85-90 °C, sob agitação por 90 minutos. Ao fim, o balão permaneceu na geladeira por 24 horas. Após esse tempo, foi feita a lavagem com etanol por 4 vezes. Então, mais 5 mL de álcool etílico absoluto foram adicionados ao balão contendo o sólido e o sistema aquecido até ebulição do solvente para solubilização do sólido. Após resfriar, o balão foi colocado no congelador por mais 24 h para recristalização. Por fim, todo conteúdo do balão foi filtrado sob vácuo usando filtro de papel, que foi colocado no dessecador para secagem. Após massa constante, a massa da HHQ obtida (m_{HHQ}), em gramas, foi determinada e o rendimento calculado pela Equação 3.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{m_{HHQ}}{0,616} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

onde 0,616 é a massa teórica, em gramas, do produto considerando um rendimento de 100%. Para a síntese na presença do catalisador, o procedimento anterior foi repetido, adicionando-se ao balão uma massa conhecida do catalisador a ser investigado. A caracterização do produto foi realizada por meio da espectroscopia FTIR, a qual confirmou a formação da HHQ esperada. Apresenta-se na Figura 25 um esquema da metodologia de síntese da HHQ.

Figura 25 – Metodologia de síntese da HHQ.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

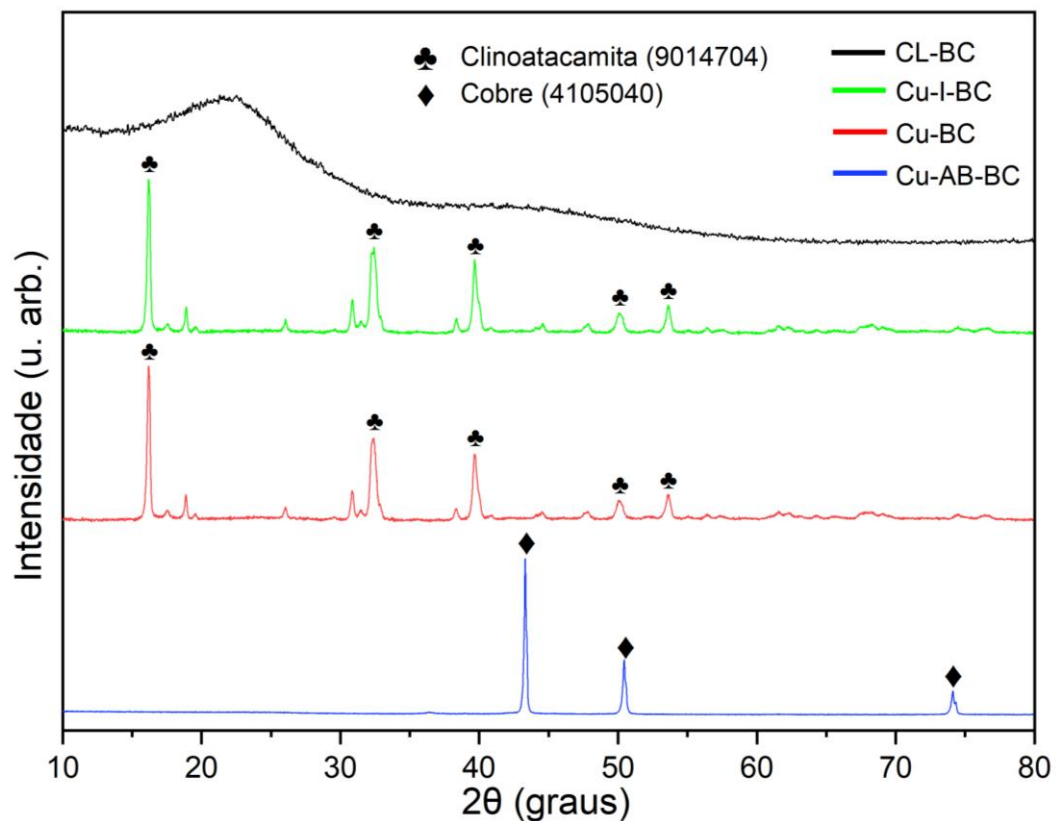
5 RESULTADOS E DICUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Análises de DRX

A técnica de DRX possibilita investigar a natureza da estrutura cristalina e as formas de cobre formadas em cada biocarvão. A Figura 26 apresenta os gráficos de DRX para os biocarvões produzidos.

Figura 26 – Difratoograma dos biocarvões.



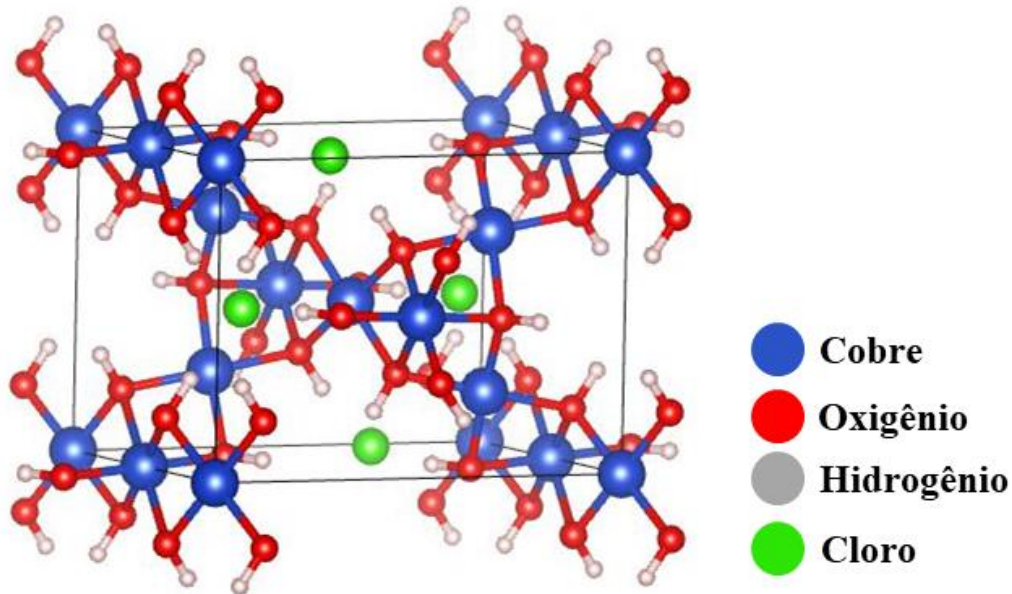
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O difratograma obtido para o material CL-BC não apresentou picos de difração característicos, o que indica a ausência de fase cristalina (ou teores de fase cristalina não detectáveis pela sensibilidade da técnica), sendo considerada um material amorfo. Esse comportamento pode ser atribuído à baixa temperatura em que a pirólise desse material foi realizada, evitando a grafitação. Esse resultado é coerente com dados reportados na literatura para biocarvões obtidos a partir da casca de laranja (Iannazzo *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2022; Mohtaram *et al.*, 2024; Ying *et al.*, 2020).

Por outro lado, os difratogramas dos biocarvões Cu-I-BC e Cu-BC apresentaram picos de difração correspondentes à fase cristalina da clinoatacamita (referência COD: 9014704). A clinoatacamita é uma fase cristalina de cobre, cuja fórmula química é $Cu_2(OH)_3Cl$. Os

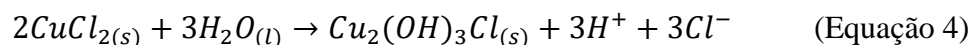
principais ângulos 2θ desse mineral, bem como os respectivos planos de difração, são: $16,24^\circ$ (111); $32,45^\circ$ (121); $39,70^\circ$ (220); $49,99^\circ$ (230); $53,62^\circ$ (040). A Figura 27, apresentada a seguir, demonstra a estrutura desse mineral.

Figura 27 – Estrutura base do mineral clinoatacamita



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A formação da clinoatacamita pode ter ocorrido durante a pirólise do material modificado com o sal cloreto de cobre (Engelbrekt *et al.*, 2014), conforme a reação apresentada a seguir (Malcherek; Mihailova; Welch, 2017):

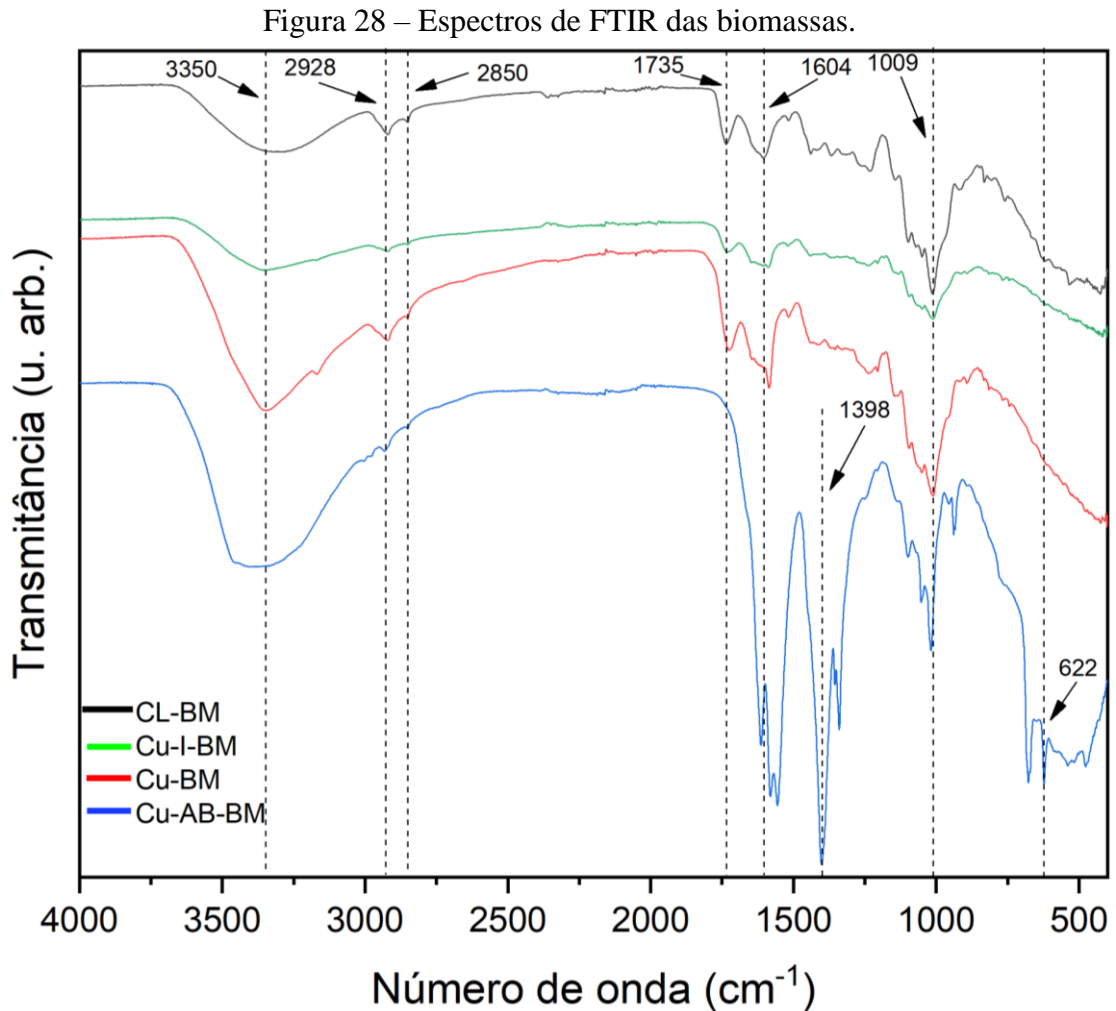


O tamanho médio dos cristalitos, estimado por meio da equação de Scherrer, foi de 21,44 nm para o Cu-I-BC, e de 20,42 nm para o Cu-BC. Os respectivos índices de cristalinidade foram de 58,51% e 47,29%. Nesse sentido, é importante destacar que a diferença entre as metodologias utilizadas para produção dos materiais Cu-I-BC e Cu-BC promoveu apenas leves alterações no teor de cristalinidade da clinoatacamita produzidos.

Para o material Cu-AB-BC, por outro lado, o difratograma revelou picos característicos do cobre metálico (referência COD: 4105040), mostrando que a elevação do pH no processo pré-pirólise evitou a formação da clinoatacamita. Os ângulos 2θ e seus respectivos planos de difração para essa forma de cobre são: $43,33^\circ$ (111); $50,47^\circ$ (200); $74,20^\circ$ (220). O tamanho médio dos cristalitos estimados para esse material foi de 44,64 nm, enquanto o índice de cristalinidade foi de 38,11%.

5.1.2 Análises de FTIR

A técnica de espectroscopia FTIR-ATR permite analisar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR para a biomassa, modificada ou não com o sal de cobre utilizando diferentes metodologias.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Para o material CL-BM, nota-se a presença de uma banda alargada em 3350 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da ligação entre O-H de grupos fenólicos, hidroxílicos e carboxílicos. A largura extensa da banda está relacionada às ligações de hidrogênio entre os oxigênios e hidrogênios dos grupos hidroxílicos e carboxílicos (Afolabi; Musonge, 2023; Kareem *et al.*, 2024; Khedulkar *et al.*, 2024; Kumar *et al.*, 2022; Mohtaram *et al.*, 2024; Ying *et al.*, 2020). Esta banda é observada para todas as biomassas modificadas.

As bandas de intensidade média em 2928 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , presente em todos os materiais, corresponde ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 alifáticos presentes na lignina (Afolabi; Musonge, 2023; Al-Wahaibi

et al., 2018; Berestova; Khursah; Mustafin, 2020; Kalengyo *et al.*, 2023; Rizzioli *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2023).

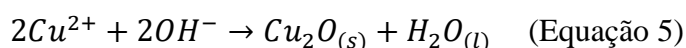
A banda aguda em 1735 cm^{-1} para o material CL-BM é referente ao estiramento do grupo carbonila de ácidos carboxílicos da hemicelulose (Diro; Bahru; Lera, 2024; Fang; Tao; Dai, 2020; Khedulkar *et al.*, 2024; Liu *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2023). Essa banda se deslocou nos espectros dos materiais Cu-I-BM e Cu-BM, aparecendo em 1730 cm^{-1} e 1723 cm^{-1} , respectivamente. Isso pode ser justificado devido uma possível coordenação do oxigênio do grupo carbonílico com o cobre, o que enfraquece a ligação entre C=O e diminui a energia necessária para o estiramento da ligação (Amin; Alazba; Shafiq, 2021; Berthomieu; Hienerwadel, 2009; Han; Xie; Zhou, 2024; Moreira; De Oliveira Teixeira; Lyon, 2023; Undabeytia; Morillo; Maqueda, 2002). Para o material Cu-AB-BC, essa banda desapareceu, podendo ser justificado pelo tratamento com uma base forte (NaOH) de alta concentração, o que pode ter desprotonado os grupos carboxílicos e formado os grupos carboxilatos (Akhil *et al.*, 2021; Tian *et al.*, 2023).

A banda acentuada em 1604 cm^{-1} para CL-BM pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=C do anel aromático da lignina (Ai *et al.*, 2020; Fang; Tao; Dai, 2020; Kalengyo *et al.*, 2023; Kenda *et al.*, 2024 A; Kenda *et al.*, 2024 B). Para os materiais Cu-I-BM, Cu-BM e Cu-AB-BM, essa banda apareceu em menores números de onda, de 1588 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , respectivamente, podendo ser justificado pela coordenação dos elétrons π da ligação C=C com o cobre (Kalengyo *et al.*, 2023).

Para o material Cu-AB-BM apareceu uma nova banda em 1613 cm^{-1} , concordando com o resultado obtido no trabalho de Sangeetha e Abarna (2023), no qual os autores realizaram o mesmo tratamento com ácido, base e cobre na casca de limão. Na pesquisa, a banda foi atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C=O do grupo carboxilato, e sua intensidade justificada pela possível coordenação do oxigênio ao cobre. A banda aguda em 1398 cm^{-1} , presente apenas para esse material, corrobora esse resultado, e pode ser atribuída ao estiramento simétrico do íon carboxilato (COO^-) (Berestova; Khursah; Mustafin, 2020; Berthomieu; Hienerwadel, 2009; De Oliveira; Mansur; Peres, 2016; Giraldo *et al.*, 2021; Kenda *et al.*, 2024 B; Kumar *et al.*, 2022 B; Liu *et al.*, 2022; Sangeetha; Abarna, 2023). O aparecimento dessa banda para o Cu-AB-BM pode ser compreendido pelo tratamento da biomassa com o hidróxido de sódio em altas concentrações, que leva à desprotonação dos grupos carboxílicos (Akhil *et al.*, 2021; Bushra; Remya, 2024; Kumar *et al.*, 2022; Tian *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2018)

A banda em 1339 cm^{-1} para o material Cu-AB-BM corresponde à vibração de balanço do grupo CH_2 (De Souza *et al.*, 2024; Rusli *et al.*, 2022; Simonovic *et al.*, 2021; Sutar, 2021). A banda intensa e aguda em 1009 cm^{-1} , observada para todos os materiais, pode ser associada ao estiramento da ligação C-O de fenol, éter e/ou álcool (Giraldo *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2020; Kenda *et al.*, 2024 B; Rizzioli *et al.*, 2024).

A banda aguda em 622 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Cu-O, característico da formação de óxido cuproso (Cu_2O) (Bartholazzi *et al.*, 2023; Guo *et al.*, 2022; Shi *et al.*, 2022; Badillo-Ávila *et al.*, 2018). Essas bandas só são observadas para o material Cu-AB-BM, para o qual a adição da base no processo de tratamento da biomassa com cobre provavelmente levou à redução dos íons cobre para óxido cuproso (Kozlica; Kokalj; Milosev, 2021), conforme representado na equação abaixo:



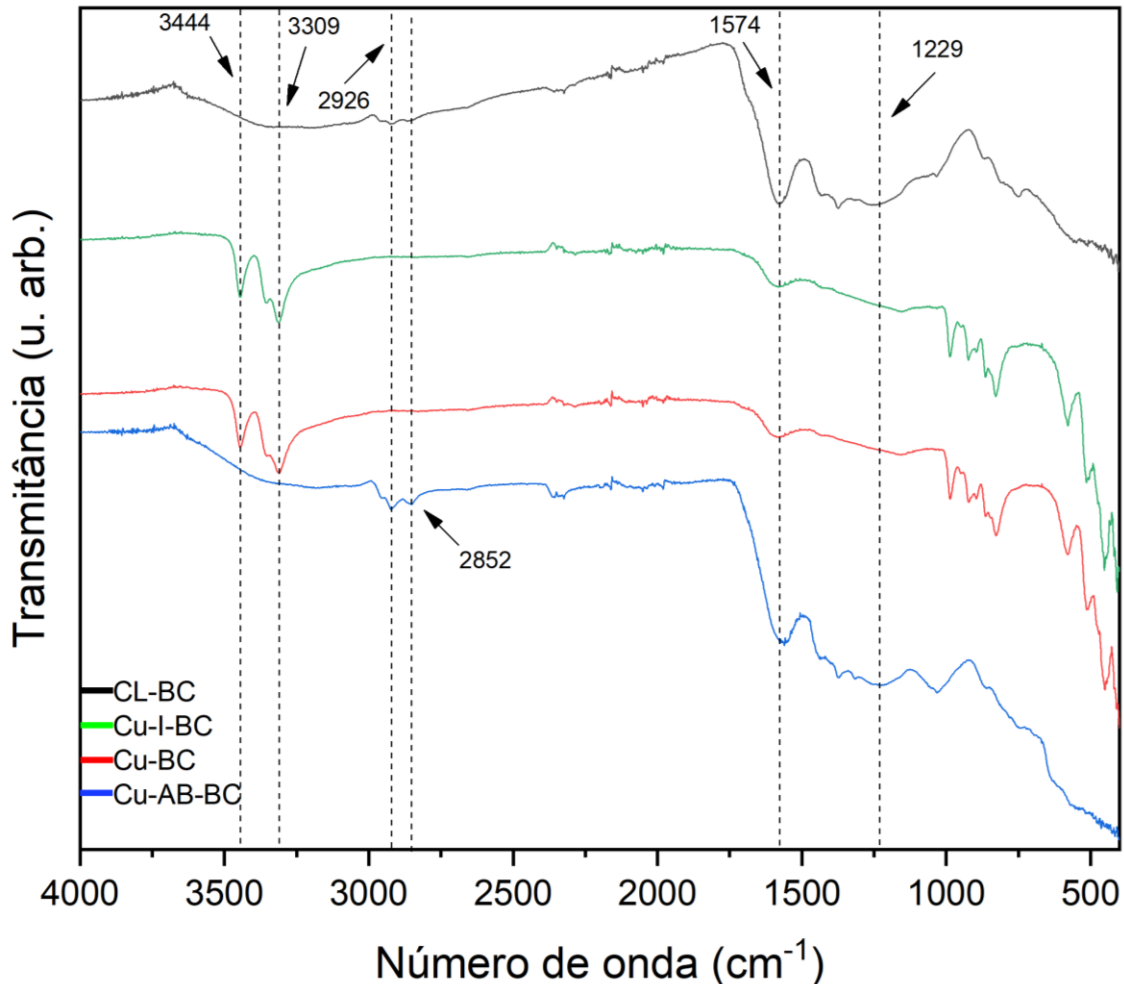
Assim, em resumo, os diferentes pré-tratamentos da biomassa com cloreto de cobre promoveram alterações em alguns grupos funcionais ou alteração na intensidade de ligação de alguns grupos funcionais da biomassa, seja pela incorporação de íons cobre complexados a grupos oxigenados, o que aconteceu de forma similar para Cu-I-BC e Cu-BC, ou formação de outras espécies de cobre sobre a biomassa, o que foi o caso do Cu-AB-BC. Assim, a fim de compreender os efeitos desses tratamentos sobre as propriedades dos biocarvões formados, corroborando os resultados de DRX, análises de FTIR-ATR para os biocarvões foram conduzidas (Figura 29).

A banda em 3309 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação entre O-H de grupos fenólicos, hidroxílicos e carboxílicos, é mantida nos biocarvões após a pirólise. Entretanto, enquanto os materiais CL-BC e Cu-AB-BC apresentam uma banda mais alargada, que está relacionada às múltiplas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Akl; Zaki; Elsaed, 2021; Amin; Alazba; Shafiq, 2021; Giraldo *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2020; Khedulkar *et al.*, 2024; Migtaram *et al.*, 2024; Xue *et al.*, 2024; Ying *et al.*, 2020), os materiais Cu-I-BC e Cu-BC apresentam comportamento característico de grupos hidroxila pertencentes a clinoatacamita, isto é, uma banda de formato mais triangular (De Oliveira *et al.*, 2023; Engelbrekt *et al.*, 2014; Khan *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2011).

As bandas em 2926 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , ausentes nos espectros do Cu-I-BC e Cu-BC, correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 alifáticos presentes na lignina não degradada (Afolabi; Musonge, 2023; Akl;

Zaki; Elsaeed, 2021; Al-Wahaibi *et al.*, 2018; Giraldo *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2020; Kalengyo *et al.*, 2023; Xue *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2023).

Figura 29 – Espectros de FTIR dos biocarvões.



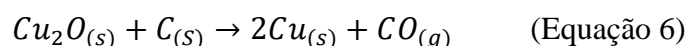
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A banda em 1574 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=C do anel aromático da lignina não degradada ou da estrutura aromática formada durante o processo de pirólise (Ai *et al.*, 2020; Fang; Tao; Dai, 2020; Diro; Bahru; Lera, 2024; Giraldo *et al.*, 2021; Kenda *et al.*, 2024 B; Kumar; Bhattacharya; Vithanage, 2023).

A banda de baixa intensidade em 1229 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C-O de éter (Fang; Tao; Dai, 2020; Rizzioli *et al.*, 2024; Xue *et al.*, 2024), e aparece somente para os materiais CL-BC e Cu-AB-BC. A ausência dessa banda nos materiais Cu-I-BC e Cu-BC pode ser atribuída à presença do íon Cu^{2+} durante a pirólise, uma vez que a formação da fase cristalina clinoptacamita ocorreu durante o tratamento térmico. Esse cátion, em virtude da sua configuração eletrônica, dispõe de orbitais “d” parcialmente ocupados, o que possibilita sua ação catalítica na saída de grupos oxigenados da biomassa.

A presença da banda em 826 cm^{-1} apenas para os biocarvões Cu-I-BC e Cu-BC, correspondente à vibração de estiramento da ligação entre C-H de anel aromático, destaca que estes são materiais mais reduzidos, corroborando com a hipótese acima (Kenda *et al.*, 2024 B; Kumar *et al.*, 2022 B; Sangeetha; Abarna, 2023). Para o material Cu-AB-BC, ocorreu a formação prévia de óxido de cobre (I) (Cu_2O), e como discutido anteriormente, o estado de oxidação do cobre é +1, tendo sua configuração eletrônica como $[\text{Ar}] 3d^{10}$, caracterizada por um subnível “d” totalmente preenchido. Isso pode ter prejudicado a retirada de grupos oxigenados da biomassa durante a pirólise.

Após o processo de pirólise, as bandas características envolvendo formação de óxido cuproso na biomassa modificada para obtenção do material Cu-AB-BM desapareceram, o que pode ser atribuído à reação de redução do óxido cuproso (Cu_2O) a cobre metálico (Cu^0) (Kim *et al.*, 2003; Reddy; Prabhu; Mantha, 2003; Silva, 2018). Essa redução poderia ser conduzida pela interação do óxido cuproso com a matriz carbonácea formada durante a pirólise da biomassa, por exemplo, conforme a reação apresentada a seguir:

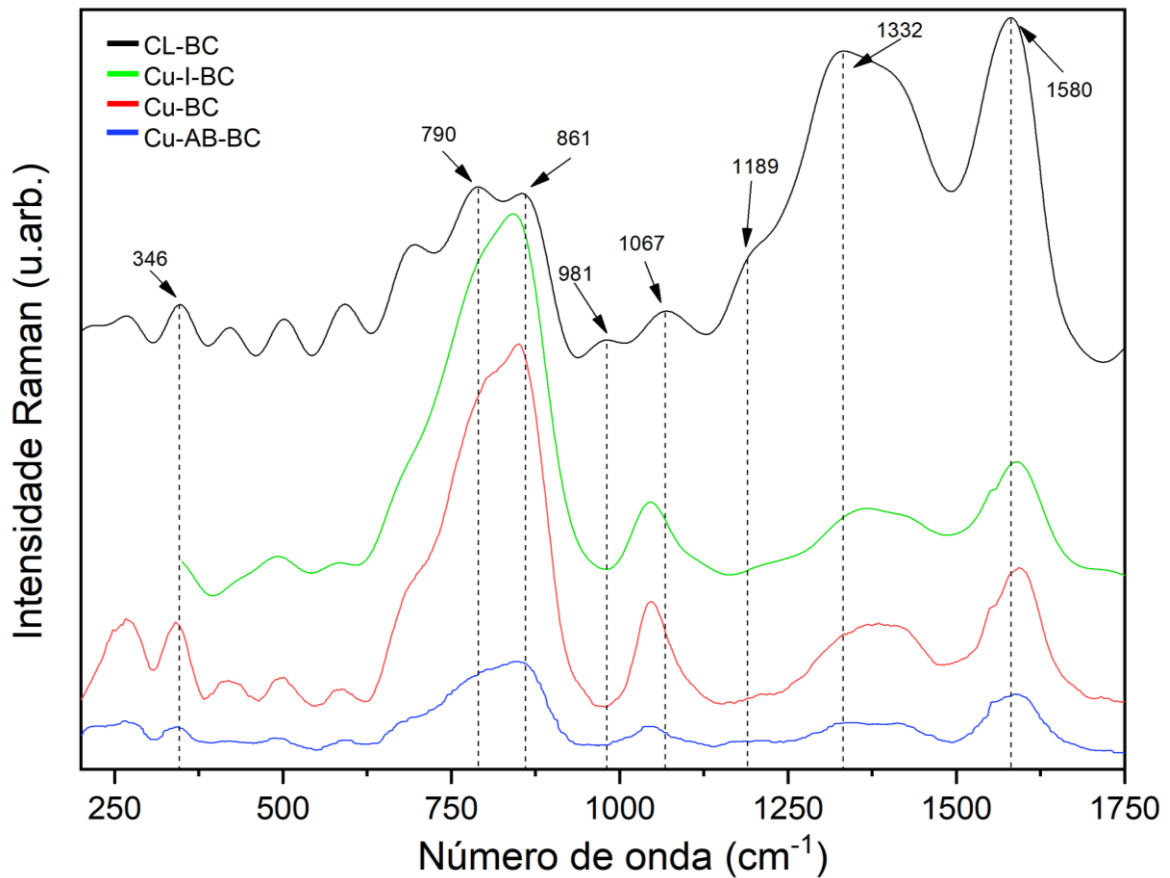


Considera-se, portanto, que a formação prévia do óxido cuproso na modificação da biomassa com o hidróxido de sódio tenha inibido a formação do mineral clinoatacamita, presente nos materiais Cu-I-BC e Cu-BC, uma vez que a formação desse mineral é mais favorável em pH neutro (Engelbrekt, 2014). Ainda, ressalta-se que a formação do mineral clinoatacamita ocorreu predominantemente tanto no biocarvão Cu-I-BC quanto para o Cu-BC, mostrando que a metodologia de pré-redução do cobre não influenciou na forma cristalina de cobre incorporada ao material.

5.1.3 Análises de Raman

A espectroscopia Raman possibilita investigar grupos funcionais de superfície e grau de desordem das estruturas gráficas dos materiais produzidos. A Figura 30 apresenta os espectros de Raman para os biocarvões.

Figura 30 – Espectros Raman dos biocarvões.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Para o material CL-BC, a presença da banda associada à desordem e aos defeitos na estrutura do material, denominada de banda “D”, pode ser observada na região de 1332 cm^{-1} (Cao; Xu, 2023; Khedulkar *et al.*, 2024). A banda correspondente ao estiramento dos carbonos grafítizados e organizados, denominada banda “G”, pode ser visualizada em 1580 cm^{-1} (Boudraa *et al.*, 2022; El-Shafie *et al.*, 2023; Kenda *et al.*, 2024). A razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG) representa uma medida do grau de defeitos da estrutura gráfitica do material.

Para o material CL-BC o valor de ID/IG foi de 0,910, indicando uma estrutura gráfitica menos organizada. Para o biocarvão Cu-I-BC, as bandas D e G foram identificadas em 1366 e 1588 cm^{-1} , respectivamente, com valor de ID/IG de 0,619. O material Cu-BC apresentou essas bandas em 1385 e 1593 cm^{-1} , com valor de ID/IG de 0,699. Para o material Cu-AB-BC, as bandas foram localizadas em 1339 e 1593 cm^{-1} , e seu parâmetro ID/IG calculado foi de 0,532.

Além da notável diminuição na intensidade das bandas D e G nos materiais modificados, comparada ao material não modificado, observa-se a diminuição nos valores de ID/IG, quando comparados com o biocarvão CL-BC. Esses resultados também evidenciam o papel catalítico

do cobre durante o processo de pirólise, promovendo a formação de uma estrutura mais grafitizada e organizada.

Para o material CL-BC, observa-se uma banda em 346 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao movimento de tesoura dos carbonos sp^2 pertencentes ao anel aromático da celulose (Agarwal *et al.*, 2021; Makarem *et al.*, 2019; Panyathip *et al.*, 2025), indicando que a baixa temperatura e tempo em que foi realizada a pirólise não promoveu a degradação completa dessas estruturas. Essa banda está presente para todos os materiais; no entanto, cabe ressaltar que para os materiais Cu-I-BC e Cu-BC, foi identificado um aumento na intensidade dessa banda, possivelmente devido à sobreposição com a banda de estiramento da ligação Cu-Cl, da clinoatacamita, que apresenta máximo em 350 cm^{-1} (De Caro; Angelini; Sebar, 2021; Frost, 2003; Porcu *et al.*, 2022).

A banda localizada em 790 cm^{-1} , observada para o material CL-BC, é característica da deformação esquelética do anel aromático da lignina (Agarwal, 2020). A banda seguinte, em 861 cm^{-1} , também identificada para o material CL-BC, está relacionada ao estiramento simétrico no plano do grupo éter da celulose (Agarwal *et al.*, 2021; Makarem *et al.*, 2019). Verificou-se que os materiais Cu-I-BC, Cu-BC e Cu-AB-BC também apresentam essas duas bandas, entretanto, ambas se encontram sobrepostas pela banda característica do estiramento das hidroxilas coordenadas ao cobre da clinoatacamita, com máximo localizado em 836 cm^{-1} (Huarui *et al.*, 2024; Kwon; Kim, 2025). O material Cu-AB-BC apresentou a banda em 836 cm^{-1} com menor intensidade, indicando que a o mineral clinoatacamita pode estar presente em menor quantidade em comparação aos outros materiais modificados nesse material. Esse mesmo comportamento foi observado para a banda em 346 cm^{-1} . O difratograma desse material (Figura 26) não apresentou picos característicos da clinoatacamita, uma vez que a técnica de difração de raios X permite identificar a fase cristalina predominantemente formada no material.

O material CL-BC apresenta banda em 981 cm^{-1} , correspondente aos modos de deformação dos grupos C-H alifático e H-C=C-H da lignina (Agarwal, 2020; Molina-Guerrero *et al.*, 2018). A banda situada em 1067 cm^{-1} , igualmente observada nesse material, está relacionada ao estiramento das ligações C-C e C-O da celulose (Agarwal *et al.*, 2021; Mamileeva *et al.*, 2022; Panyathip *et al.*, 2025; Zhang, 2021).

Por fim, em 1189 cm^{-1} , o material CL-BC apresenta um ombro da banda característica do estiramento C-C-O do grupo fenol da lignina (Agarwal, 2020; Gao *et al.*, 2021; Zexer; Diehn; Elbaum, 2024). A ausência dessa banda para os materiais Cu-I-BC, Cu-BC e Cu-AB-BC pode ser atribuída ao efeito catalítico do cobre durante a pirólise.

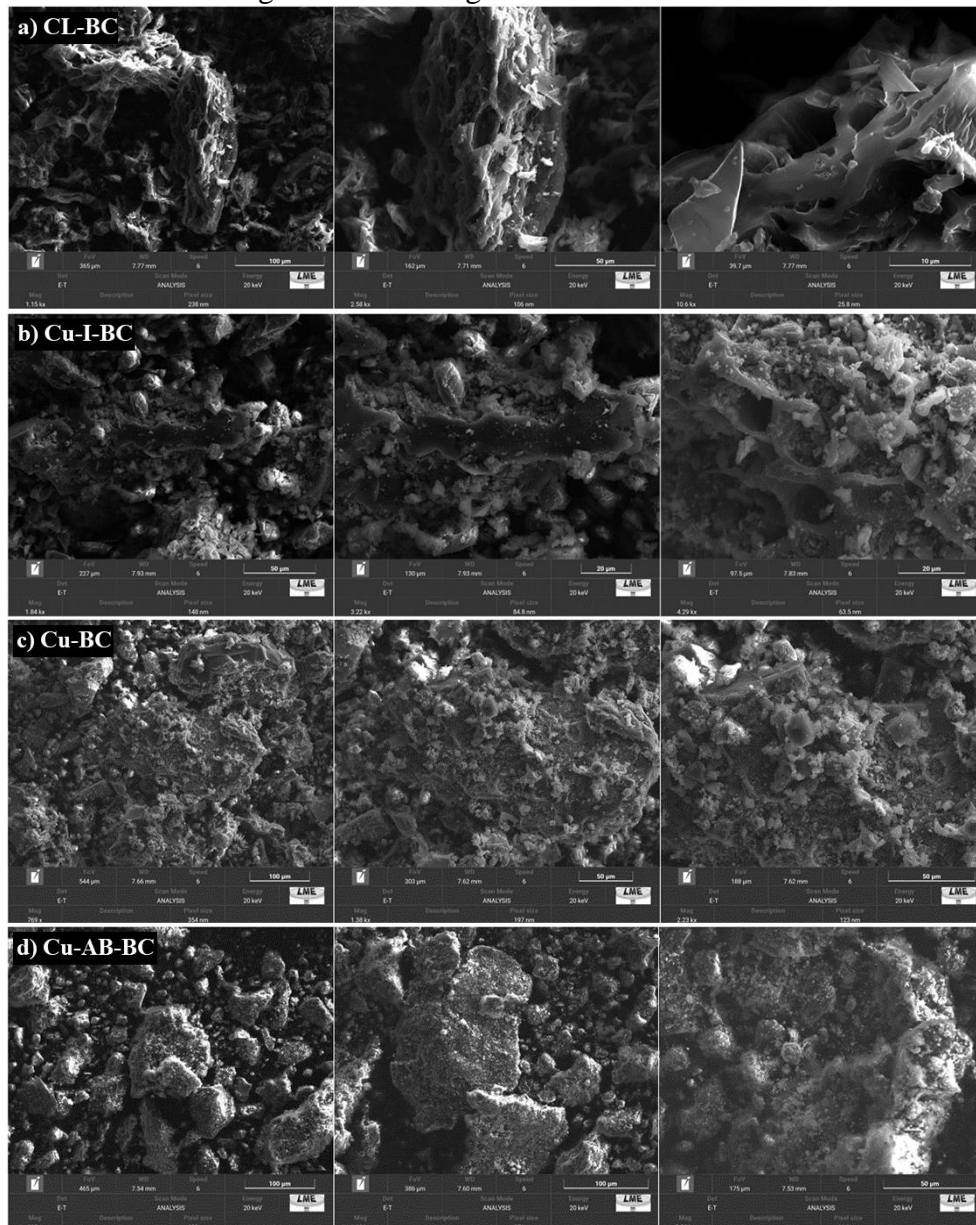
5.1.4 Análises de MEV

As micrografias possibilitam a análise visual da superfície dos materiais. A Figura 31 apresenta as micrografias do MEV obtidas para os biocarvões.

As micrografias evidenciam que os biocarvões apresentam superfícies irregulares, com cavidades de diferentes tamanhos. O material derivado da pirólise da casca de laranja sem modificação (CL-BC) exibiu maior quantidade de perfurações, galerias e densidade de poros que os outros materiais em que houve a modificação metálica. Isso pode ser justificado pela possível ocupação dessas cavidades pelas partículas metálicas depositadas na superfície do biocarvão.

Nos materiais modificados com cobre, observa-se a deposição de aglomerados de morfologia irregular sobre a superfície dos biocarvões. Esses aglomerados podem ser atribuídos às partículas da clinoatacamita nos materiais Cu-I-BC e Cu-BC, enquanto no material Cu-AB-BC, pode ser compreendida como aglomerados de cobre metálico. As micrografias, indicam, ainda, que a dispersão das partículas metálicas nos materiais incorporados com cobre não foi eficiente, demonstrando a formação de aglomerados.

Figura 31 – Micrografias dos biocarvões.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

5.1.5 Análises de potencial zeta

O potencial zeta foi realizado como forma de compreender a metaestabilidade dos materiais em permanecer em suspensão. A Tabela 6 apresenta os valores de potencial zeta para os biocarvões, modificados com sal de cobre a partir das diferentes metodologias de modificação.

A tendência de as partículas permanecerem em suspensão pode ser analisada considerando o proposto por Lunardi *et al.* (2021), segundo o qual valores de potencial zeta menores que -30 mV ou maiores que $+30$ mV indicam maior tendência das partículas em permanecerem em suspensão. Por outro lado, para valores entre -30 e $+30$ mV, a suspensão é

instável devido à baixa repulsão eletrostática das partículas, que evitam a agregação. Dessa forma, nota-se, a partir dos resultados apresentados na Tabela 6, que nenhum material é estável em suspensão. Mas cabe considerar, que os materiais CL-BC e Cu-AB-BC apresentam valores próximos à -30 mV, o que indica uma melhor metaestabilidade desses materiais em suspensão.

Tabela 6 – Resultados do potencial zeta para os biocarvões.

Material	Potencial Zeta (mV)
CL-BC	-28,3
Cu-I-BC	-15,6
Cu-BC	-9,8
Cu-AB-BC	-29,1

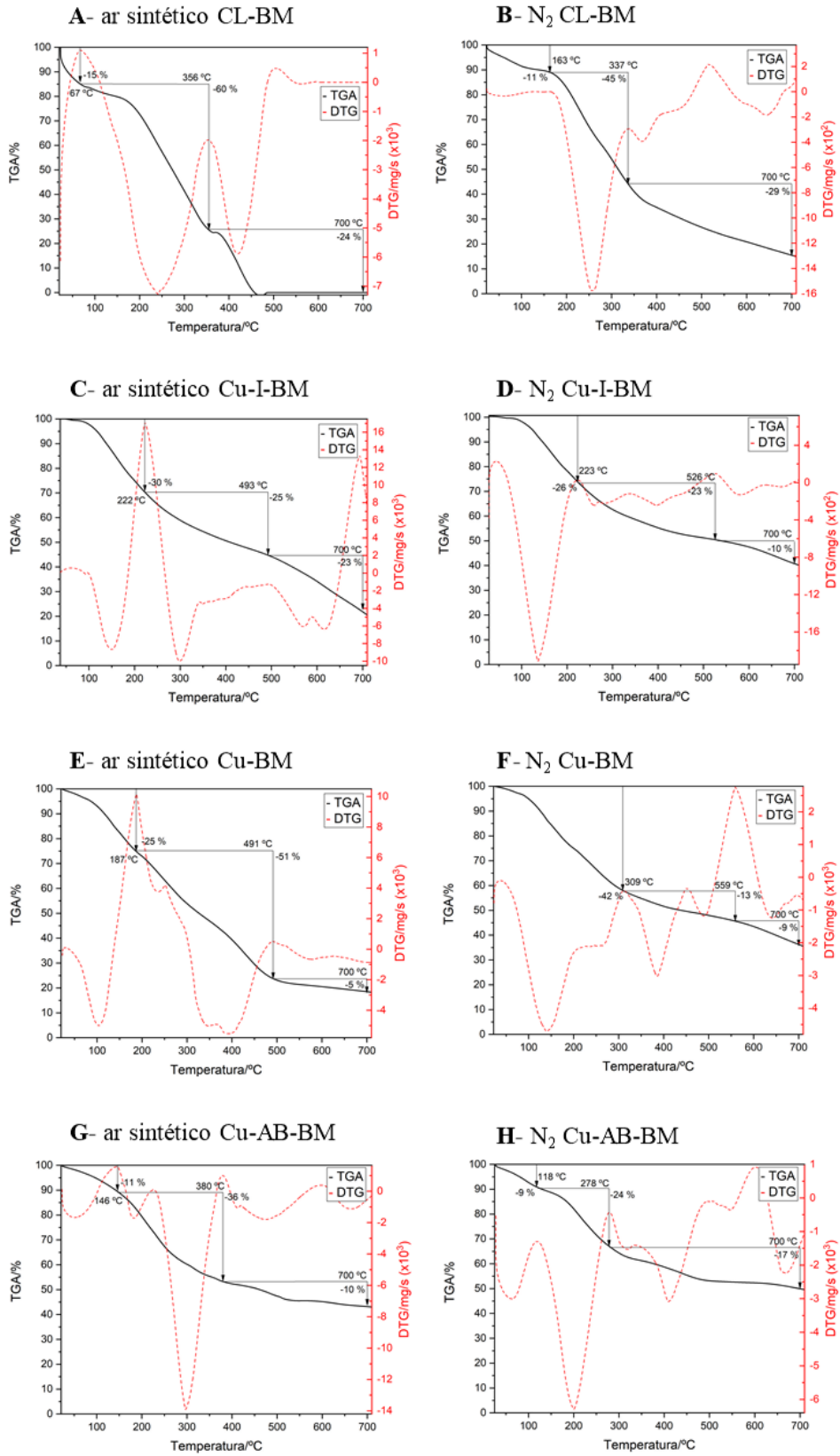
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A diferença na metaestabilidade observada entre os materiais pode estar relacionada às diferentes formas químicas do cobre presente nesses materiais bem como a capacidade desse metal em alterar os grupos funcionais superficiais dos biocarvões. Conforme sugerido pelas técnicas de caracterização, a presença de clinoatacamita foi identificada para os materiais Cu-I-BC e Cu-BC, o que pode justificar a maior tendência à aglomeração, dada a interação energética favorável entre os cristais de clinoatacamita. De maneira semelhante, a interação favorável entre o cobre metálico depositado no material Cu-AB-BC pode justificar sua tendência de aglomeração (Paruthi; Rajput; Misra, 2019; Peng *et al.*, 2017).

5.1.6 Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica sob atmosferas oxidante e inerte foram realizadas como forma de compreender a degradação térmica dos materiais em função da temperatura e do tempo. De modo geral, sob ação da atmosfera de ar sintético, reações de oxidação e combustão podem ocorrer durante o aquecimento, resultando em maior liberação de matéria orgânica como voláteis. Sob atmosfera inerte, os materiais resultaram em maior quantidade de massa residual devido a ausência do oxigênio, ocorrendo somente a degradação térmica e aumentando a retenção de carbono fixo (Mousa *et al.*, 2025; Parthasarathy *et al.*, 2022; Xiang *et al.*, 2022). Assim, a Figura 32 apresenta as curvas de TG-DTG obtidos para as biomassas em atmosfera de gás nitrogênio e ar sintético.

Figura 32 – Curvas de TG-DTG das biomassas em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A degradação térmica da biomassa CL-BM em ar sintético (Figura 32 A) apresentou três eventos térmicos distintos. O primeiro, observado na faixa de 0 a 67 °C, está relacionado à perda de umidade retida no material, resultando em uma perda de massa de aproximadamente 15%. O segundo evento, de 67 a 356 °C, pode estar associado à degradação da hemicelulose e parte da celulose, sendo responsável pela maior perda de massa (60%). O último evento, identificado entre 356 e 700 °C, está associado à degradação de parte da celulose restante e da lignina presente no material, resultando em uma perda de aproximadamente 24% de massa. A massa residual ao final do processo foi de aproximadamente 1%. Esses resultados estão em concordância com estudos na literatura que realizaram análises de TG da casca de laranja (Chilla; Suranani, 2023; Ullah *et al.*, 2021; Palaniappan *et al.*, 2024)

Sob atmosfera inerte de nitrogênio (Figura 32 B), eventos similares são observados para a biomassa CL-BM, apenas com alteração nas faixas de temperatura de degradação. O primeiro, de 0 a 163 °C, corresponde à liberação de umidade, com perda de massa de 11%. O segundo, entre 163 e 337 °C, corresponde à degradação da hemicelulose e parte da celulose, levando a maior perda de massa (45%). O terceiro evento, entre 337 a 700 °C, representa a degradação da celulose restante e da lignina, resultando em uma perda de aproximadamente 29% de massa. A massa residual foi de 15%, associada à retenção de carbono fixo gerado sob atmosfera inerte.

A modificação da biomassa com o sal de cobre promoveu alterações importantes nos perfis de degradação térmica dos materiais. A biomassa Cu-I-BM em atmosfera de ar sintético (Figura 32 C) apresentou o primeiro evento térmico entre 0 e 222 °C, relacionado à liberação de água adsorvida, moléculas orgânicas de baixa massa molecular e degradação de parte da hemicelulose, resultando na maior perda percentual de massa (30%). O segundo evento, entre 222 °C a 493 °C, corresponde à degradação da celulose e parte da lignina, resultando em uma perda de 25% da massa. O terceiro evento, de 493 a 700 °C, está associado à degradação da lignina restante, com uma perda de massa de 23%. A massa residual foi de aproximadamente 22%, associado à formação de cinza contendo sais ou óxidos de cobre. Para a biomassa Cu-BM (Figura 32 E), eventos similares foram observados, com massa residual de aproximadamente 18%, indicando menor retenção de cinzas para esse material.

Sob a presença da atmosfera inerte (Figura 32 D), a biomassa Cu-I-BM também apresentou três eventos térmicos. O primeiro, entre 0 e 223 °C, está relacionado a liberação de umidade e outros compostos de baixa massa molar e degradação de parte da hemicelulose, representando a maior perda de massa do processo (26%). O segundo evento, entre 223 e 526 °C, está associado à degradação da celulose e da lignina, com perda de 23% de massa. O terceiro

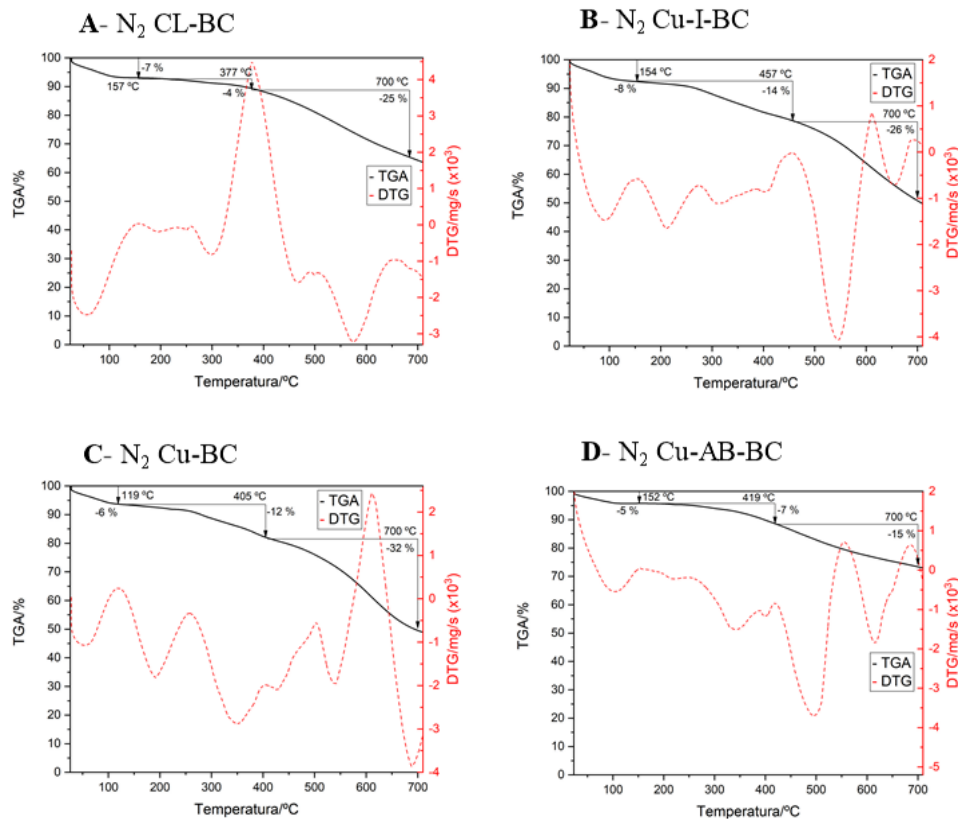
evento, de 526 a 700 °C, está relacionado à degradação da lignina residual, apresentando uma perda de massa de 10%. A massa residual foi de aproximadamente 41%, resultante da combinação de cinzas e carbono fixo formado. Sob essa atmosfera, os resultados observados para a biomassa Cu-BM foram similares (Figura 32 F) à da Cu-I-BM, com massa residual de aproximadamente 36% em 700°C.

Importante notar que sob atmosfera oxidante ou não, as biomassas Cu-I-BM e Cu-BM mostraram taxa de perda de massa aumentada no primeiro evento térmico, em torno de 150°C, comparada à biomassa CL-BM, sugerindo que a presença do cobre catalisa a reação de degradação da hemicelulose.

O material Cu-AB-BM, tanto sob atmosfera de ar sintético (Figura 32 G) quanto de nitrogênio (Figura 32 H) apresentou eventos térmicos que podem ser atribuídos aos mesmos processos descritos para as demais biomassas modificadas com cobre, mas faixas de temperatura levemente diferentes. Chama atenção, entretanto a elevada massa residual de 43% e 50%, para atmosfera oxidante e inerte, respectivamente. Esse resultado corrobora com a retenção de mais espécies de cobre ao final do processo, provavelmente devido a formação de óxidos de cobre e/ou cobre metálico, como sugerido pelos resultados de DRX e FTIR-ATR.

A Figura 33 apresenta as curvas de TG-DTG obtidos para os biocarvões, obtidos em atmosfera de gás nitrogênio.

Figura 33 – Curvas de TG-DTG dos biocarvões em gás nitrogênio.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O biocarvão CL-BC sob atmosfera de gás nitrogênio (Figura 33 A) apresentou três eventos térmicos distintos. O primeiro, entre 0 a 157 °C, está relacionado à liberação de água adsorvida, com perda de 7% de massa. O segundo, de 157 a 377 °C, refere-se à degradação da hemicelulose e da celulose, resultando em uma perda de apenas 4% de massa, indicando que durante a pirólise a maior parcela desses compostos foi degradada. O terceiro evento, entre 377 a 700 °C, está relacionado à degradação da lignina remanexcente no material após a pirólise, sendo responsável pela maior perda de massa do material (24%). A massa residual foi de 64%, indicando que o processo de pirólise levou a formação de alto teor de carbono fixo (Abdelaal *et al.*, 2021; El-Shafie *et al.*, 2023; Koçer; Özçimen; Gökalp, 2024; Kordoghli *et al.*, 2023).

A principal responsável pela perda de massa das biomassas, tanto em atmosfera de ar sintético quanto em atmosfera inerte, foi a degradação térmica da hemicelulose e da celulose, que ocorreram em uma faixa de temperatura de 180 a 400 °C. Para os biocarvões, a principal contribuição para perda de massa foi a degradação da lignina, que ocorreu em uma faixa mais elevada, entre 377 e 700 °C. Destaca-se ainda que os perfis de perda de massa dos materiais em relação a temperatura diferem-se consideravelmente. Para as biomassas, a degradação térmica

ocorre de maneira mais expressiva e acentuada, justificada pela presença de grande quantidade de hemicelulose, celulose e lignina nos materiais.

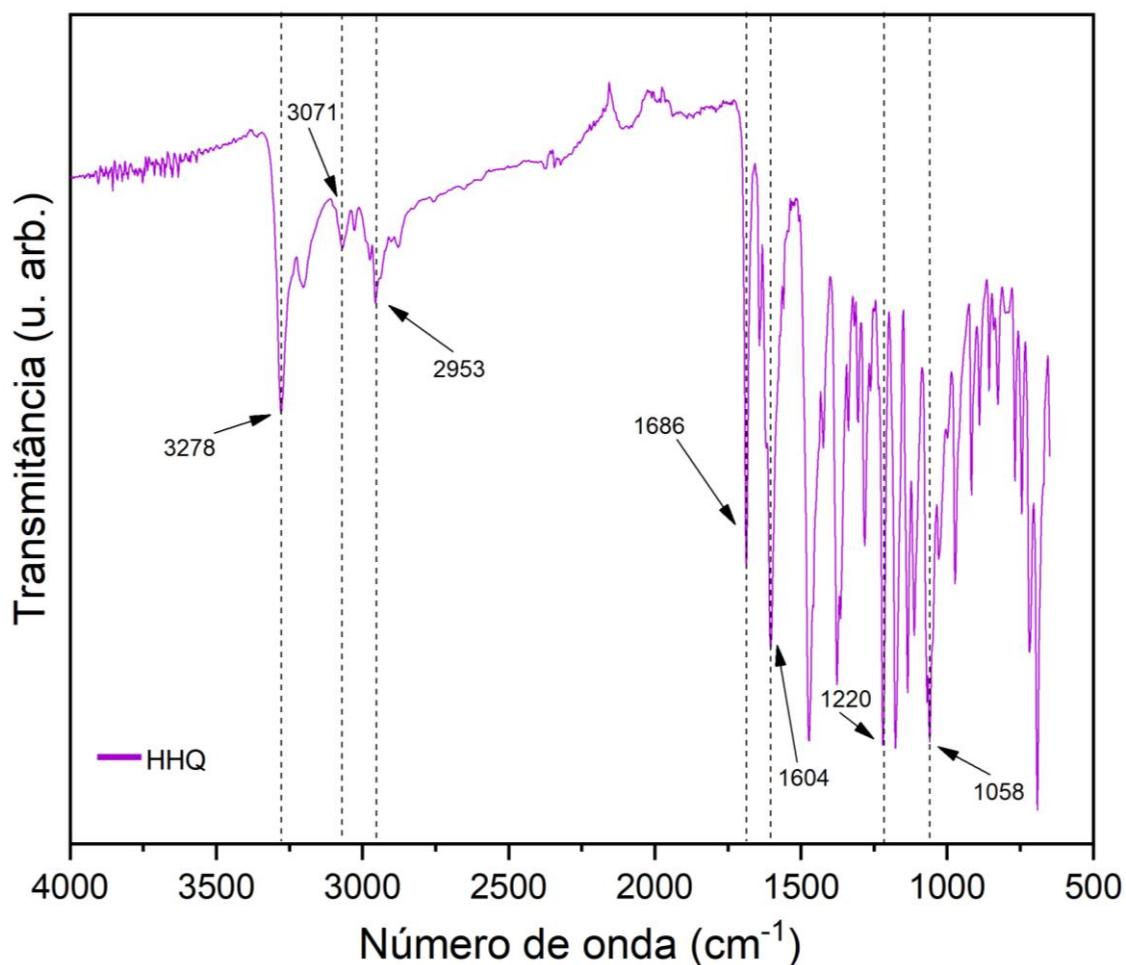
Já para os biocarvões, o perfil de degradação térmica ocorre de forma mais controlada e com menor intensidade, e em faixas de temperaturas mais elevadas, evidenciando a estabilidade térmica dos materiais, que já passaram previamente pelo processo de pirólise e perderam parte significativa de hemicelulose, celulose e lignina (Li; Chen, 2018; Tu *et al.*, 2022). Esse comportamento pode ser identificado, por exemplo, pela comparação entre a amostra CL-BM com seu correspondente biocarvão CL-BC, em atmosfera de nitrogênio. Enquanto a biomassa apresentou eventos de degradação da hemicelulose entre 163 e 337 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 45%, o biocarvão apresentou o mesmo evento em temperaturas de 157 e 377 °C, porém com apenas 4% de perda de massa.

Para os materiais Cu-I-BC (Figura 33 B), Cu-BC (Figura 33 C) e Cu-AB-BC (Figura 33 D) foram identificados eventos térmicos similares ao CL-BC. Destaca-se nesse caso a redução no valor da massa residual para esses materiais, sendo de 50% para ambos os materiais Cu-I-BC e Cu-BC e de 73% para o Cu-AB-BC. Esse resultado pode ser justificado pela ação catalítica dos metais durante a pirólise para formação de um material com mais estruturas grafíticas, e pela presença do metal incorporado no biocarvão, que o torna mais resistente à degradação térmica (Khalil *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2025; Pahnla *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2021). Ainda, a maior parte das espécies derivadas do metal ancorado no material não são degradadas termicamente ao final do processo, justificando a maior massa residual.

5.2 Caracterização do produto de síntese

A caracterização da HHQ sintetizada por meio da espectroscopia FTIR é apresentada na Figura 34:

Figura 34 – Espectro de FTIR do derivado HHQ obtido sem catalisador.



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Nota-se a presença da banda característica da ligação entre N-H de amina secundária em 3278 cm^{-1} (Çetin *et al.*, 2022). As bandas em 3071 cm^{-1} e 2953 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação entre C-H de grupos aromáticos (Ghafuri *et al.*, 2025). O estiramento da ligação C=O de carbonilas está presente no espectro no número de onda de 1686 cm^{-1} (Loukhmi *et al.*, 2024). A banda presente em 1604 cm^{-1} está relacionada ao benzeno mono-substituído presente na molécula vindo do benzaldeído (Fang; Tao; Dai, 2020; Pinto *et al.*, 2021). As bandas em 1220 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} estão associadas a vibração da ligação C-O de grupos ésteres (Maleki *et al.*, 2020). Portanto, os resultados indicam a formação da estrutura da HHQ sugerida no mecanismo da Figura 12.

5.2.1 Análise do rendimento de reação da HHQ

Os resultados obtidos para o rendimento da síntese de HHQ na ausência ou presença de 0,02 g dos diferentes catalisadores, em 10 mL de etanol como solvente, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Percentual de rendimento para as sínteses da HHQ na presença e ausência dos catalisadores com 10 mL de etanol.

Catalisador	Rendimento (%)*
Sem catalisador	80,54±5,07 ^{a,b}
CL-BC	79,33±1,48 ^{a,c}
Cu-BC	76,81±2,65 ^{a,b}
Cu-AB-BC	76,77±2,15 ^{b,c}
Cu-I-BC	73,73±1,33 ^b

Legenda: Os resultados de rendimento que compartilham a mesma letra sobrescrita indicam que suas médias não apresentam diferenças estatisticamente significativas, em um intervalo de confiança para $p < 0,05$.

Fonte: do autor

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a adição do biocarvão CL-BC, que não contém cobre, ao meio racional não comprometeu o rendimento da síntese, evidenciando que o material apresenta elevado potencial para aplicação como suporte de espécies catalíticas. Isto é, a presença do biocarvão na granulometria utilizada não altera o processo de colisão entre as moléculas envolvidas na síntese e não resulta em adsorção apreciável dos reagentes, o que também poderia diminuir a concentração desses reagentes no meio reacional.

Para os materiais modificados com cloreto de cobre, os resultados também mostraram que não houve diferenças significativas em relação à síntese sem catalisador, sugerindo que os metais incorporados não exerceram efeito catalítico relevante na dosagem de biocarvão investigada. A escolha da quantidade de catalisador a ser adicionada ao meio reacional baseou-se no estudo desenvolvido por Alvino (2023), que investigou a utilização de nitrato de cério e amônio como catalisador para a síntese da mesma molécula abordada nesta pesquisa. Também foram realizados testes preliminares utilizando 0,02 g e 0,03 g de catalisador, sendo que os melhores resultados de rendimento foram obtidos para adição de 0,02 g de biocarvão.

Algumas hipóteses podem ser formuladas. Por exemplo, o mineral identificado nos biocarvões Cu-I-BC e Cu-BC, a clinoatacamita, corresponde a uma forma de cobre organizada em uma rede cristalina de difícil acesso dos reagentes da síntese multicomponente aos sítios ativos. Ao analisar a estrutura da clinoatacamita, apresentada na Figura 27, nota-se que os átomos de cobre estão circundados por diferentes grupos atômicos com elevada densidade eletrônica, como os grupos hidroxila e cloro, os quais podem apresentar repulsão aos reagentes

e impedir a interação com o cobre. Compreende-se, portanto, que a presença da clinoatacamita nos biocarvões não melhora o rendimento da síntese. Vale ressaltar, ainda, que não foram encontrados na literatura estudos empregando a clinoatacamita como catalisador em reações orgânicas.

Para o material Cu-AB-BC, a presença do cobre metálico na superfície do material sugere que não apresente potencial catalítico, por não apresentar orbital “d” vazio em sua configuração eletrônica.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho envolveu a produção de biocarvões produzidos a partir da casca de laranja, modificados com cloreto de cobre utilizando diferentes abordagens pré-pirólise, com o intuito de atuarem como catalisador na síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato. As técnicas de caracterização indicaram a formação predominante de clinoatacamita para os materiais obtidos pela mistura da biomassa com o cloreto de cobre, sem ajuste de pH, mostrando que a metodologia de pré-redução do cobre para obtenção do Cu-BC não alterou a composição do biocarvão final, em especial a forma de cobre depositada no biocarvão. Para o material Cu-AB-BC foi identificada a formação majoritária de cobre na sua forma metálica (Cu^0), evidenciando que a pré-modificação com a formação de hidróxidos de cobre pelo aumento do pH previamente à pirólise influenciaram na forma final do cobre depositado sobre o biocarvão. A metodologia de modificação pré-pirólise foi determinante na espécie de cobre formada, sendo que para as biomassas foi encontrada uma forma de cobre diferente das encontradas nos biocarvões. O biocarvão demonstrou potencial para atuar como suporte de espécies catalíticas. No entanto, os materiais modificados com cobre, independente do método de modificação pré-pirólise, não promoveram mudança significativa no rendimento da síntese para o intervalo de tempo reacional investigado. A utilização de biocarvões em reações orgânicas permanece ainda pouco explorada, embora os resultados obtidos nessa pesquisa indiquem um potencial promissor nesse direcionamento. Assim, são necessários estudos futuros que busquem investigar diferentes metodologias de modificação e outras estratégias visando desenvolver catalisadores mais eficientes.

7 PROJETO VINCULADO À BAYER S.A.

Em razão de a bolsa de estudos que financiou este trabalho estar vinculada ao projeto Tecnologia e Inovação no Desenvolvimento de Novos Produtos e Processos (CNPq 400109/2023-9), edital de bolsas MAI/DAI, a realização das atividades de pesquisa se deu em parceria com a empresa Bayer S.A. (CNPJ: 18.459.628/0001-15), sob acompanhamento do Dr. Plínio Tadeu Cristofolletti Junior. Nesse contexto, foi conduzido, em paralelo ao estudo apresentado nesta dissertação, o projeto alinhado às diretrizes do edital MAI/DAI do CNPq (2023) e ao disposto no Protocolo de Intenções nº 001/2019 firmado entre a Universidade Federal de Lavras (UFLA) e a Bayer S.A. Esse protocolo teve como objetivo promover cooperação técnica, intercâmbio de informações e o desenvolvimento conjunto de ações e pesquisas de interesse comum, com foco na criação de novos produtos.

No âmbito dessa parceria, a demanda apresentada pela empresa consistiu na avaliação de soluções poliméricas para revestimento de sementes, visando ao controle de aspectos relacionados ao crescimento de uma cultura de interesse nacional. Para atender a essa demanda, foram elaboradas formulações específicas, seguidas da aplicação de técnicas de caracterização, ensaios mecânicos e testes de permeabilidade ao vapor de água nos materiais poliméricos, além da realização de revisões bibliográficas na temática do projeto. Essas etapas tiveram como propósito produzir formulações e compreender de forma mais aprofundada as abordagens de revestimento de sementes, de modo a auxiliar a empresa na resolução de um problema de relevância tecnológica.

Entretanto, questões relacionadas à proteção da propriedade intelectual, bem como dificuldades durante a execução da proposta, impuseram a necessidade de resguardar as informações geradas durante a execução do projeto. Por essa razão, a defesa dos dados gerados juntamente à Bayer S.A. não foi incorporada ao presente documento.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, Mahvish *et al.* Nano-zerovalent copper biochar composite for treating selenium oxyanions in water: synthesis, evaluation, removal mechanism, density functional theory, and molecular dynamics simulations. **Chemical Engineering Journal**, p. 149954, 2024.
- ABDELAAL, Ali *et al.* The impact of pyrolysis conditions on orange peel biochar physicochemical properties for sandy soil. **Waste Management & Research**, v. 39, n. 7, p. 995-1004, 2021.
- ABDEL-GHAFAR, Rasha Y. *et al.* Evaluation of the Antimicrobial, Antioxidant, and Cytotoxicity Against MCF-7 Breast Cell Lines of Biosynthesized Vanadium Nanoparticles. **BioNanoScience**, v. 12, n. 4, p. 1097-1105, 2022.
- ABO AL-HAMD, Mahmoud G. *et al.* Recruitment of hexahydroquinoline as anticancer scaffold targeting inhibition of wild and mutants EGFR (EGFRWT, EGFR^{T790M}, and EGFR^{L858R}). **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 2241674, 2023.
- ABOMUGHAI, Mosleh Mohammad. Bio-fabrication of bio-inspired silica nanomaterials from orange peels in combating oxidative stress. **Nanomaterials**, v. 12, n. 18, p. 3236, 2022.
- ADENIYI, Adewale George *et al.* One-step chemical activation for the production of engineered orange peel biochar. **Emergent Materials**, v. 6, n. 1, p. 211-221, 2023.
- ADESINA, Morenike O. *et al.* Orange peel biochar/clay/titania composites: low cost, high performance, and easy-to-reuse photocatalysts for the degradation of tetracycline in water. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 10, n. 6, p. 1432-1450, 2024.
- AFOLABI, Felicia Omolara; MUSONGE, Paul. Synthesis, characterization, and biosorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from an aqueous solution using biochar derived from orange peels. **Molecules**, v. 28, n. 20, p. 7050, 2023.
- AGARWAL, Umesh P. 8 Raman Spectroscopy Umesh P. Agarwal and Rajai H. Atalla USDA Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, USA. **Surface Analysis of Paper**, p. 152, 2020.
- AGARWAL, Umesh P. *et al.* Detection and quantitation of cellulose II by Raman spectroscopy. **Cellulose**, v. 28, n. 14, p. 9069-9079, 2021.
- AHAMED, Maqusood *et al.* A novel green preparation of Ag/RGO nanocomposites with highly effective anticancer performance. **Polymers**, v. 13, n. 19, p. 3350, 2021.
- AHMAD KHORAI, Ain Nadiyah Sofiah *et al.* A review on agro-industrial waste as cellulose and nanocellulose source and their potentials in food applications. **Food Reviews International**, v. 39, n. 2, p. 663-688, 2023.
- AI, Tian *et al.* Methanol-modified ultra-fine magnetic orange peel powder biochar as an effective adsorbent for removal of ibuprofen and sulfamethoxazole from water. **Adsorption Science & Technology**, v. 38, n. 7-8, p. 304-321, 2020.

AKGÜL, Gökçen *et al.* Modification of tea biochar with Mg, Fe, Mn and Al salts for efficient sorption of PO₄³⁻ and Cd²⁺ from aqueous solutions. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 9, n. 1, p. 57-66, 2019.

AKHIL, Dilipkumar *et al.* Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 2261-2297, 2021.

AKL, Zeinab F.; ZAKI, Elsayed G.; ELSAEED, Shimaa M. Green hydrogel-biochar composite for enhanced adsorption of uranium. **ACS omega**, v. 6, n. 50, p. 34193-34205, 2021.

ALGHAMDI, Abdulaziz G. *et al.* Spent coffee waste-derived biochar improves physical properties, water retention, and maize (*Zea mays* L.) growth in sandy soil. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 19753, 2024.

ALIMOHAMMADI, Parto *et al.* Oriented growth of copper & nickel-impregnated δ -MnO₂ nanofilaments anchored onto sulfur-doped biochar template as hybrid adsorbents for removing phenolic compounds by adsorption-oxidation process. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 176, p. 108971, 2022.

ALINEZHAD, Heshmatollah; PAKZAD, Khatereh. Green synthesis of copper oxide nanoparticles with an extract of *Euphorbia maculata* and their use in the Biginelli reaction. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 52, n. 4, p. 319-327, 2020.

ALLAH, Omya A. Abd *et al.* Crystal structures of 1-(4-chlorophenyl)-4-(4-methylphenyl)-2, 5-dioxo-1, 2, 5, 6, 7, 8-hexahydroquinoline-3-carboxylic acid and 4-(4-methoxyphenyl)-1-(4-methylphenyl)-2, 5-dioxo-1, 2, 5, 6, 7, 8-hexahydroquinoline-3-carbonitrile. **Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications**, v. 77, n. 4, p. 351-355, 2021.

ALVINO, A. B. **Síntese de hexahidroquinolina Avaliação do rendimento da reação na presença de nitrato de cério e amônio**. 2023. 39 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2023.

AL-WAHAIBI, Lamya H. *et al.* Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV, ¹H and ¹³C NMR) insights, electronic profiling and DFT computations on ((E)-[3-(1 H-imidazol-1-yl)-1-phenylpropylidene] amino } oxy)(4-nitrophenyl) methanone, an imidazole-bearing anti-Candida agent. **Open Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 50-63, 2018.

AMARAL, Sheyla Maria Barreto *et al.* Resíduos da laranja na elaboração de produtos alimentícios: Uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 6, p. e0910615373-e0910615373, 2021.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Synthesis and characterization of Zn/Fe layered double hydroxide and its composites for copper adsorption from aqueous solution. **Desalin. Water Treat**, v. 218, p. 281-293, 2021.

AMINU, Abdulmalik; OLADEPO, Sulayman A. Fast orange peel-mediated synthesis of silver nanoparticles and use as visual colorimetric sensor in the selective detection of mercury (II) ions. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 46, n. 6, p. 5477-5487, 2021.

AMORZESH, Hasti; BAYAT, Mohammad; NASRI, Shima. Catalyst-free synthesis of highly functionalized triazole hexahydroquinoline carbohydrazide scaffolds via four-component cyclocondensation reaction. **Molecular Diversity**, v. 28, n. 1, p. 51-60, 2024.

ANWAR, Yasir; ALGHAMDI, Khalid M. Imparting antibacterial, antifungal and catalytic properties to cotton cloth surface via green route. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106258, 2020.

ATKINS, Peter *et al.*. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.

AYALA, José R. *et al.* Characterization of orange peel waste and valorization to obtain reducing sugars. **Molecules**, v. 26, n. 5, p. 1348, 2021.

AZAI EZ, S. *et al.* Highly porous biochars from different biomasses as potential adsorbents for chromium removal: optimization by response surface methodology. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 4565-4586, 2024.

BADILLO-ÁVILA, M. A. *et al.* Cu₂O thin films obtained at low temperature by mono-ethanolamine decomposition in open atmosphere. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 85, p. 168-176, 2018.

BARGHOUT, Marwa E.; SAMY, A. The Acaricidal Impact of Green Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles Against Caloglyphus mycophagous and Mycetoglyphus fungivorus (Family: Acaridae). **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 13, p. 1125-1131, 2023.

BARTHOLAZZI, Gabriel *et al.* Atomic layer deposition of Cu₂O using copper acetylacetonate. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 41, n. 2, 2023.

BASHIR, Mohsan; ALI, Shaista; FARRUKH, Muhammad Akhyar. Green synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles from orange peel extract and a study of its antibacterial activity. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 76, p. 848-854, 2020.

BERA, Partha Sarathi *et al.* Bioinspired AgNPs: Effective and Recyclable Catalysts towards the One-Pot Synthesis of Hexahydroquinoline Derivatives via Three-Component Coupling Reaction. **ChemistrySelect**, v. 6, n. 17, p. 4404-4410, 2021.

BERTHOMIEU, Catherine; HIENERWADEL, Rainer. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis research**, v. 101, p. 157-170, 2009.

BOUBKR, Lahcen *et al.* Highly active Ag-Cu nanocrystal catalyst-coated brewer's spent grain biochar for the mineralization of methyl orange and methylene blue dye mixture. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1475, 2022.

BOUDRAA, Issam *et al.* Magnetization of a biochar derived from orange peel and its application for the removal of crystal violet. **Applied Environmental Research**, v. 44, n. 3, p. 88-100, 2022.

BRASIL; POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Lei N° 12.305, de 2 de agosto de 2010. [s. d.]. Política Nacional de Resíduos Sólidos.

BUFFON, Regina. Catálise por compostos de coordenação. **Revista Chemkeys**, n. 10, p. 1-42, 2002.

BUSHRA, Bureen; REMYA, Neelancherry. Biochar from pyrolysis of rice husk biomass—characteristics, modification and environmental application. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 5, p. 5759-5770, 2024.

BÜYÜKKÜRKCÜ, Handan *et al.* Investigation of the performance and properties of ZnO/GO double-layer supercapacitor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 191, p. 111984, 2024.

CAI, Qian; ZHOU, Wei. Ullmann-Ma Reaction: Development, Scope and Applications in Organic Synthesis. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 38, n. 8, p. 879-893, 2020.

CAI, Song *et al.* Efficient degradation of norfloxacin using a novel biochar-supported CuO/Fe₃O₄ combined with peroxydisulfate: Insights into enhanced contribution of nonradical pathway. **Chemosphere**, v. 329, p. 138589, 2023.

CANTO, Rômulo Faria Santos *et al.* Reação de Biginelli em Condições Quimicamente Amigáveis e em Paralelo: uma Aula Prática de Síntese Orgânica para os Cursos de Química Medicinal, Química e Farmácia. **Revista Virtual de Química**, v. 16, n. 1, 2024.

CAO, Yiwei; XU, Dongyan. Adsorption of Quinoline from Aqueous Solution by NaOH-treated Biochar derived from Orange Peel: Response Surface Methodology Optimization. In: **IDEE 2023: Proceedings of the International Conference on Industrial Design and Environmental Engineering, IDEE 2023, November 24–26, 2023, Zhengzhou, China**. European Alliance for Innovation, 2024. p. 433.

CAO, Yiwei; XU, Dongyan. Enhanced adsorption of quinoline from aqueous solution by NaOH-treated biochar derived from orange peel: preparation, performance, mechanism, and density functional theory study. **Desalination and Water Treatment**, v. 316, p. 306-316, 2023.

ÇATLIOĞLU, F. N. *et al.* Fe-modified hydrochar from orange peel as adsorbent of food colorant Brilliant Black: process optimization and kinetic studies. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, p. 1975-1990, 2020.

ÇETIN, Gökalg et al. A new perspective for biological activities of novel hexahydroquinoline derivatives. **Journal of Research in Pharmacy**, v. 26, n. 1, p. 219-230, 2022.

ÇETİN, Gökalg *et al.* A new perspective for biological activities of novel hexahydroquinoline derivatives. **Journal of Research in Pharmacy**, v. 26, n. 1, 2022.

CHA, Jin Sun *et al.* Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1-15, 2016.

CHEN, Qian *et al.* Fabrication of two novel amino-functionalized and starch-coated CuFe₂O₄-modified magnetic biochar composites and their application in removing Pb²⁺ and

Cd²⁺ from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 258, p. 128973, 2024.

CHEN, Season S. *et al.* Effective dispersion of MgO nanostructure on biochar support as a basic catalyst for glucose isomerization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 18, p. 6990-7001, 2020.

CHEN, Zhihao *et al.* Enhanced adsorption of phosphate on orange peel-based biochar activated by Ca/Zn composite: Adsorption efficiency and mechanisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 651, p. 129728, 2022.

CHILLA, Vyshnavi; SURANANI, Srinath. Thermogravimetric and kinetic analysis of orange peel using isoconversional methods. **Materials Today: Proceedings**, v. 72, p. 104-109, 2023.

CHO, Dong-Wan *et al.* Preparation of nitrogen-doped Cu-biochar and its application into catalytic reduction of p-nitrophenol. **Environmental geochemistry and health**, v. 41, p. 1729-1737, 2019.

CHRISTINA, B. *et al.* Pyto-Architecture of Ag, Au and Ag–Au bi-metallic nanoparticles using waste orange peel extract for enable carcinogenic Congo red dye degradation. **Environmental Research**, v. 242, p. 117625, 2024.

Citrus Industry. Brazil's Orange Crop and Juice Production (2024). Disponível em: <https://citrusindustry.net/2024/01/31/brazils-orange-crop-juice-production/>

CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart. **Organic chemistry**. Oxford university press, 2012.

CLEMENTE, Edmar *et al.* Características da farinha de resíduos do processamento de laranja. **RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 14, n. 2, p. 257-269, 2012.

CROPLIFE. Produção de laranjas: Brasil é líder nesse negócio. 2020. Disponível em: <http://croplifebrasil.org/noticias/producao-de-laranjas-brasil-e-lider-nesse-negocio/>.

CSASZAR, Kiara Atina *et al.* The Effect of Metal Impregnated Biochars in Carbon Dioxide Decrement. **Chemical Engineering Transactions**, v. 117, p. 217-222, 2025.

CUI, Shuaibo *et al.* Preparation of copper-based biochar adsorbent with outstanding H₂S adsorption capacity and study on H₂S removal. **Journal of the Energy Institute**, v. 105, p. 481-490, 2022.

DA LUZ, Lilian Camargo *et al.* Theoretical and experimental investigation of 1, 4-dihydropyridine-based hexahydroquinoline-3-carboxylates: Photophysics and bovine serum albumin binding studies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113915, 2022.

DA SILVA, Laís Alves Santana; DE OLIVEIRA, Vinicius Cunha; MENDES, Fabrício Bruno. Principais aplicações dos resíduos da laranja e sua importância industrial. **Revista Artigos. Com**, v. 22, p. e5139-e5139, 2020.

DA SILVA, Mariele D. *et al.* Citrus fruit residues as alternative precursors to developing H₂O and CO₂ activated carbons and its application for Cu (II) adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 23, p. 63661-63677, 2023.

DA SILVA, Mariele D. *et al.* Pyrolysis of citrus wastes for the simultaneous production of adsorbents for Cu (II), H₂, and d-limonene. **Waste Management**, v. 152, p. 17-29, 2022.

DAI, Zhipeng *et al.* Removal of oxytetracycline promoted by manganese-doped biochar based on density functional theory calculations: Comprehensive evaluation of the effect of transition metal doping. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150268, 2022.

DAYOUB, Evan Bassam; TÓTH, Zoltan; ANDA, Angela. Biochar and its effects on soil properties and evapotranspiration: A sustainable solution for plant growth. **Cogent Food & Agriculture**, v. 9, n. 1, p. 2256136, 2023.

DE CARO, Tilde; ANGELINI, Emma; SEBAR, Leila Es. Application of μ -Raman spectroscopy to the study of the corrosion products of archaeological coins. **Acta Imeko**, v. 10, n. 1, p. 234-240, 2021.

DE OLIVEIRA, Maria Alaide *et al.* M-BDC (M= Co and/or Fe) MOFs as effective catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride. **Applied Surface Science**, v. 628, p. 157361, 2023.

DE OLIVEIRA, P. S.; MANSUR, H. S.; PERES, A. E. C. Characterization and potential application of pataua vegetable oil in apatite flotation. 2016.

DE SOUZA, Gabrieli Speroto *et al.* **Revisão bibliográfica sobre o aproveitamento integral da laranja**. 2021. 12. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2021.

DEHURY, Taranga; RATH, Chandana; PANIGRAHI, Suranjan. Green Synthesis and Sensing Assessment of HfO₂ Nanoparticles for Detecting Liquid NH₃ Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **IEEE Sensors Letters**, 2023.

DEY, Sourav; BASAK, Puja; GHOSH, Pranab. A Green Synthetic Approach Towards One Pot Multi Component Synthesis of Hexahydroquinoline and 9-Arylhexahydroacridine-1, 8-dione Derivatives Catalyzed by Sulphonated Rice Husk. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 48, p. 15209-15217, 2020.

DIN, Salah Ud *et al.* Enhancing arsenic removal using Cu-infused biochar: Unravelling the influence of pH, temperature and kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 203, p. 368-377, 2024.

DIN, Salah Ud *et al.* Novel nanocomposite of biochar-zerovalent copper for lead adsorption. **Microscopy Research and Technique**, v. 84, n. 11, p. 2598-2606, 2021.

DIN, Salah Ud *et al.* Qualitative and Quantitative Investigation of Biochar-Cu₀ Composite for Nickel Adsorption. **ACS omega**, v. 8, n. 42, p. 39186-39193, 2023.

DIRO, Sisay Tamiru; BAHRU, Tassew Belete; LERA, Israel Leka. Polyaniline doping induced abundant active sites in orange peel as an efficient adsorbent material for water treatment. **Adsorption**, p. 1-14, 2024.

- DOAN, Uyen Tu Thi *et al.* Nanostructuring and oxygen-vacancy tuning to repress thermal transport and activate thermoelectric properties of green-synthesized ZnO. **Materialia**, v. 34, p. 102112, 2024.
- DOMINGUES, Lucas Fernandes *et al.* Produção de carvão a partir da casca de laranja ativado com cloreto de cálcio (CaCl₂) e sua aplicação em tratamento de água contaminada com nitrato (NO₃⁻). **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 1, p. 404-413, 2021.
- DOS ANJOS, Elisângela de Oliveira *et al.* Estudo de caso dos resíduos sólidos e a percepção dos habitantes urbanos e catadores na cidade de Mundo Novo-Mato Grosso do Sul. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 9, n. 1, p. e16218-e16218, 2020.
- DOU, Qian; ZENG, Huiying. Recent advances in photo-induced organic synthesis in water. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 40, p. 100766, 2023.
- DU, Jinlong *et al.* Study on thermochemical conversion of triglyceride biomass catalyzed by biochar catalyst. **Energy**, v. 277, p. 127733, 2023.
- DUAN, Xuelun *et al.* Copper-Catalyzed One-Step Formation of Four C–N Bonds toward Polyfunctionalized Triazoles via Multicomponent Reaction. **Organic Letters**, v. 24, n. 32, p. 6006-6012, 2022.
- DUTTA, Tanmoy *et al.* Biogenic silver nanoparticle synthesis and stabilization for apoptotic activity; insights from experimental and theoretical studies. **Chemical Papers**, v. 74, p. 4089-4101, 2020.
- EL-MOSLAMY, H. *et al.* Bioprocess strategies and characterization of anti-multidrug resistant human pathogens copper/copper oxide nanoparticles from citrus peel waste extracts. **J. Nanomater. Mol. Nanotechnol.**, v. 13, p. 21-23, 2017.
- EL-SHAFIE, Ahmed S. *et al.* Performance of pristine versus magnetized orange peels biochar adapted to adsorptive removal of daunorubicin: eco-structuring, kinetics and equilibrium studies. **Nanomaterials**, v. 13, n. 9, p. 1444, 2023.
- ENGELBREKT, Christian *et al.* Selective synthesis of clinoptacumite Cu₂(OH)₃Cl and tenorite CuO nanoparticles by pH control. **Journal of nanoparticle research**, v. 16, p. 1-12, 2014.
- FAIZAN, Md *et al.* Hantzsch reaction: The important key for pyridine/dihydropyridine synthesis. **Synthetic Communications**, v. 54, n. 15, p. 1221-1244, 2024.
- FANG, Chenglei; TAO, Qinqin; DAI, Ying. Amidoximated orange peel as a specific uranium scavenger. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 326, n. 3, p. 1831-1841, 2020.
- FERLAZZO, A. *et al.* Electrochemical determination of nitrites and sulfites by using waste-derived nanobiochar. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 928, p. 117071, 2023.
- FERRREIRA, Housemberg DS; BARBOSA, Euzébio G.; JORDÃO, Alessandro K. Copper Sulfate (CuSO₄): An Efficient Reagent in Organic Synthesis. **SynOpen**, v. 7, n. 03, p. 371-373, 2023.

Fortune Business Insights. Refinery Catalyst Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Zeolites, Metallic, and Chemical Compounds), By Application (FCC, Alkylation, Hydrotreating, Hydrocracking, Catalytic Reforming, and Others), and Regional Forecast, 2024-2032.

FU, Albert S.; BALABAN, Utku. Incineration, Urbanization, and Municipal Solid Waste in the World-System. **Journal of World-Systems Research**, v. 30, n. 1, p. 276-301, 2024.

FU, Chengke *et al.* Utilizing biochar to decorate nanoscale FeS for the highly effective decontamination of Se (IV) from simulated wastewater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 263, p. 115285, 2023.

FU, Lizhu *et al.* Gold nanoparticles and nitrogen-doped carbon dots based fluorescent nanosensor for ultrasensitive detection of thiram in hawthorn. **Microchemical Journal**, v. 176, p. 107253, 2022.

GALLEANO, Mónica *et al.* Antioxidant actions of flavonoids: thermodynamic and kinetic analysis. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 501, n. 1, p. 23-30, 2010.

GAO, Lei *et al.* Excellent performance and outstanding resistance to SO₂ and H₂O for formaldehyde abatement over CoMn oxides boosted dual-precursor hierarchical porous biochars derived from liquidambar and orange peel. **Fuel**, v. 317, p. 123539, 2022. B

GAO, Ling *et al.* Ultrasound-assisted green synthesis of gold nanoparticles using citrus peel extract and their enhanced anti-inflammatory activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 83, p. 105940, 2022. A

GAO, Wenli *et al.* Predictive modeling of lignin content for the screening of suitable poplar genotypes based on fourier transform–raman spectrometry. **ACS omega**, v. 6, n. 12, p. 8578-8587, 2021.

GARCÍA, David Giancarlo *et al.* Bioinspired synthesis of magnetic nanoparticles based on iron oxides using orange waste and their application as photo-activated antibacterial agents. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 5, p. 4770, 2023.

GARG, Rajni *et al.* Green synthesis of calcium carbonate nanoparticles using waste fruit peel extract. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 6665-6668, 2021.

GHAFURI, Hossein *et al.* Catalytic efficiency of GO-PANI nanocomposite in the synthesis of N-Aryl-1, 4-Dihydropyridine and hydroquinoline derivatives. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 2791, 2025.

GIRALDO, Stephanie *et al.* Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry. **Molecules**, v. 26, n. 15, p. 4555, 2021.

GODECKE, Marcos Vinicius; NAIME, Roberto Harb; FIGUEIREDO, João Alcione Sganderla. O consumismo e a geração de resíduos sólidos urbanos no Brasil. **Revista Eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental**, p. 1700-1712, 2012.

GOSWAMI, Lalit *et al.* Surface modification of biochar for dye removal from wastewater. **Catalysts**, v. 12, n. 8, p. 817, 2022.

GRITZENCO, Fabiane. Síntese de benzoatos 3-(organocalcogenil) prop-2-in-1-ílicos catalisada por cobre: aplicação sintética e potencial farmacológico. 2020.

GUIMARÃES, Rosiele Rita; ROCHA, Leonardo. A percepção dos moradores quanto à coleta seletiva: um estudo de caso no Bairro Progresso, Ituiutaba (MG). **Boletim Gaúcho de Geografia**, v. 42, n. 1, 2015.

GUO, Ruyue *et al.* Preparation of 26-facet Cu₂O@ Cu composite and its methyl orange adsorption behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 895, p. 162630, 2022.

GUO, Ting *et al.* Efficient Degradation of Ciprofloxacin in Water over Copper-Loaded Biochar Using an Enhanced Non-Radical Pathway. **Molecules**, v. 28, n. 24, p. 8094, 2023. **A**

GUO, Xiaoya *et al.* Preparation of lactic acid and acetic acid via hydrothermal conversion of wheat straw with Cu/CP biochar catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 136, n. 3, p. 1437-1453, 2023. **B**

GUPTA, Aaryan *et al.* Antioxidant, dye degradation, and molecular docking studies of orange peel extract derived Ag-Fe-Ni nanoparticles. **Inorganic Chemistry Communications**, p. 112599, 2024.

GUPTA, Himani; SHARMA, Rashmi; KUMAR, Anil. Multi-component syntheses based on β -oxodithioesters. **Synthetic Communications**, v. 53, n. 16, p. 1279-1304, 2023.

HAINAN, Lu *et al.* Responses of nitrobenzene removal performance and microbial community by modified biochar supported zerovalent iron in anaerobic soil. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 17078, 2024.

HAN, Yuanfeng; XIE, Nuli; ZHOU, Wenhui. Copper Coordination-Based Nanomedicine for Tumor Theranostics. **Advanced Therapeutics**, v. 7, n. 2, p. 2300305, 2024.

HANI, Umme *et al.* Biogenic silver nanoparticle synthesis using orange peel extract and its multifaceted biomedical application. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, p. 1-13, 2024.

HE, Liuyang *et al.* Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system. **Science of the Total Environment**, v. 783, p. 146974, 2021.

HENDI, Awatif A. *et al.* Phytomediated synthesis of bimetallic Ag/Au nanoparticles using orange peel extract and assessment of their antibacterial and anticancer potential. **Journal of King Saud University-Science**, v. 35, n. 2, p. 102510, 2023.

HOSNY, Mohamed; FAWZY, Manal; ELTAWEL, Abdelazeem S. Phytofabrication of bimetallic silver-copper/biochar nanocomposite for environmental and medical applications. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115238, 2022.

HOSSEIN NIA, Rogheyeh; TAATI, Zahra; MAMAGHANI, Manouchehr. Multi-Component Synthesis of Indole-Substituted Heterocycles—A Review. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 44, n. 1, p. 671-706, 2024.

HU, Xiaojian *et al.* Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. **Science of the Total Environment**, v. 707, p. 135544, 2020.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109-143, 2019.

HUA, Li; CHENG, Taozhi; WEI, Ting. Study on copper oxide modified biochar for activating persulfate high efficiency and application for the removal of bisphenol A. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 42, n. 5, p. e14140, 2023.

HUA, Zhongxin; PAN, Yaping; HONG, Qiankun. Adsorption of Congo red dye in water by orange peel biochar modified with CTAB. **RSC advances**, v. 13, n. 18, p. 12502-12508, 2023.

HUARUI, Han *et al.* Comprehensive research on the layered corrosion of archaeological copper wares: a case study from Qinghai, China. **Studies in Conservation**, v. 69, n. 5, p. 327-335, 2024.

HUSSIN, Farihausnah; AROUA, Mohamed Kheireddine; SZLACHTA, Małgorzata. Biochar derived from fruit by-products using pyrolysis process for the elimination of Pb (II) ion: An updated review. **Chemosphere**, v. 287, p. 132250, 2022.

IANNAZZO, Daniela *et al.* Orange-peel-derived nanobiochar for targeted cancer therapy. **Pharmaceutics**, v. 14, n. 10, p. 2249, 2022.

IMRAN, Muhammad *et al.* Potential of nanocomposites of zero valent copper and magnetite with *Eleocharis dulcis* biochar for packed column and batch scale removal of Congo red dye. **Environmental Pollution**, v. 305, p. 119291, 2022.

IMRAN, Muhammad *et al.* Remediation potential of biochar/copper oxide nanoparticles composite for lead-and cadmium-contaminated wastewater. **Environmental Earth Sciences**, v. 82, n. 23, p. 574, 2023.

IMRAN, Muhammad *et al.* Synthesis, characterization and application of novel MnO and CuO impregnated biochar composites to sequester arsenic (As) from water: modeling, thermodynamics and reusability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123338, 2021.

IRIS, K. M. *et al.* Aluminium-biochar composites as sustainable heterogeneous catalysts for glucose isomerisation in a biorefinery. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1267-1281, 2019.

JAYAPRAKASH, Narayanan *et al.* One-step synthesis of CuO nanoparticles and their effects on H9c2 cardiomyoblasts cells. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 644-653, 2020.

JOHN, Stephy Elza; GULATI, Shivani; SHANKARAIHAH, Nagula. Recent advances in multi-component reactions and their mechanistic insights: A triennium review. **Organic Chemistry Frontiers**, v. 8, n. 15, p. 4237-4287, 2021.

KALENGYO, Roice B. *et al.* Utilizing orange peel waste biomass in textile wastewater treatment and its recyclability for dual biogas and biochar production: a techno-economic sustainable approach. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-14, 2023.

KANG, Jihoon *et al.* Iron and magnesium impregnation of avocado seed biochar for aqueous phosphate removal. **Clean Technologies**, v. 4, n. 3, p. 690-702, 2022.

KANG, So Rang; LEE, Yong Rok. Efficient one-pot synthesis of spirooxindole derivatives bearing hexahydroquinolines using multicomponent reactions catalyzed by ethylenediamine diacetate. **Synthesis**, v. 45, n. 18, p. 2593-2599, 2013.

KANG, Xiheng *et al.* Synthesis of Mg–K-biochar bimetallic catalyst and its evaluation of glucose isomerization. **Biochar**, v. 5, n. 1, p. 56, 2023.

KAR, Yakup; KÖK, Onur Eser. Catalytic cracking of gas oil derived from heavy crude oil over biochar-based catalyst. **Indian Journal of Chemical Technology**. 2023.

KAREEM, Adil Abbas *et al.* Removal of Bismuth from Water by Orange Peel Biochar. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 235, n. 3, p. 1-14, 2024.

KARNJANAKOM, Surachai *et al.* A green method to increase yield and quality of bio-oil: ultrasonic pretreatment of biomass and catalytic upgrading of bio-oil over metal (Cu, Fe and/or Zn)/ γ -Al₂O₃. **RSC advances**, v. 5, n. 101, p. 83494-83503, 2015.

KARUNANAYAKE, Akila G. *et al.* Fe₃O₄ nanoparticles dispersed on Douglas fir biochar for phosphate sorption. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 6, p. 3467-3479, 2019.

KENDA, Georges Teikam *et al.* Building TiO₂-doped magnetic biochars from Citrus sinensis peels as low-cost materials for improved dye degradation using a mathematical approach. **Applied Surface Science Advances**, v. 19, p. 100554, 2024. B

KENDA, Georges Teikam *et al.* Green synthesis of magnetic biochars derived from biobased orange peel materials as sustainable heterogeneous catalytic supports for the Fenton process. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 105502, 2024. A

KHALIL, Ahmed M. *et al.* Copper/nickel-decorated olive pit biochar: one pot solid state synthesis for environmental remediation. **Applied Sciences**, v. 11, n. 18, p. 8513, 2021.

KHAN, Shahid Ali *et al.* Lignocellulose biomatrix zero-valent cobalt nanoparticles: a dip-catalyst for organic pollutants degradation. **Industrial Crops and Products**, v. 198, p. 116694, 2023.

KHEDULKAR, Akhil Pradiprao *et al.* Boosting supercapacitor performance with a cobalt hydroxide in-situ preparation orange peel biochar flower-like composite. **Journal of Energy Storage**, v. 81, p. 110302, 2024.

KIM, Jae Y. et al. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 35, p. 10684-10692, 2003.

KIR, Iman et al. Plant extract-mediated synthesis of CuO nanoparticles from lemon peel extract and their modification with polyethylene glycol for enhancing photocatalytic and antioxidant activities. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 32, n. 2, p. 718-734, 2024.

KLUGER, Ronald. Decarboxylation, CO₂ and the reversion problem. **Accounts of chemical research**, v. 48, n. 11, p. 2843-2849, 2015.

KOÇER, Anıl Tevfik; ÖZÇİMEN, Didem; GÖKALP, İskender. An experimental study on the combustion behaviours of orange peel-based solid biofuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 18, p. 22839-22851, 2024.

KORDOGHLI, Sana et al. Slow pyrolysis of orange peels blended with agro-food wastes: characterization of the biochars for environmental applications. **Comptes Rendus. Chimie**, v. 26, n. S1, p. 37-51, 2023.

KRISHNAN, S. *et al.* Facile green synthesis of ZnFe₂O₄/rGO nanohybrids and evaluation of its photocatalytic degradation of organic pollutant, photo antibacterial and cytotoxicity activities. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 611, p. 125835, 2021.

KUMAR, Abhishek *et al.* Biochar modification methods for augmenting sorption of contaminants. **Current Pollution Reports**, v. 8, n. 4, p. 519-555, 2022. **A**

KUMAR, Abhishek *et al.* Valorization of fruit waste-based biochar for arsenic removal in soils. **Environmental Research**, v. 213, p. 113710, 2022. **B**

KUMAR, Abhishek; BHATTACHARYA, Tanushree; VITHANAGE, Meththika. Valorization of waste biomass for biochar production and arsenic removal: a comparative assessment. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 22, p. 100972, 2023.

KUMAR, Manish *et al.* Waste to catalyst: role of agricultural waste in water and wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 858, p. 159762, 2023.

KWON, Heehong; KIM, Leeyun. On-Site Identification of Corrosion Products and Evaluation of the Conservation Status of Copper Alloy Artworks Using a Portable Raman Spectrometer. **Materials**, v. 18, n. 5, p. 924, 2025.

LAM, Su Shiung *et al.* Activated carbon for catalyst support from microwave pyrolysis of orange peel. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, p. 2109-2119, 2017.

LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen (Ed.). **Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. Taylor & Francis, 2024.

LENG, Lijian *et al.* An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of the total Environment**, v. 763, p. 144204, 2021.

- LESBANI, ALDES. Adsorptive Performance of Congo Red using Copper-Aluminum LDHS Load to Rice Husk Biochar. **Sains Malaysiana**, v. 51, n. 1, p. 161-173, 2022.
- LI, Haoxin *et al.* A comprehensive insight into removal of dye and antibiotic based on Mg/Al-LDHs-biochar hybrid materials. **Materials Technology**, v. 37, n. 12, p. 2204-2217, 2022.
- LI, Pan *et al.* Research progress on the preparation of high-value carbon materials by biomass pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 193, p. 107520, 2025.
- LI, Ruichenzhi *et al.* Porous biochar materials for sustainable water treatment: synthesis, modification, and application. **Water**, v. 15, n. 3, p. 395, 2023.
- LI, Simeng; CHEN, Gang. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p. 198-207, 2018.
- LI, Ting *et al.* Simultaneous removal of p-nitrophenol and Cr (VI) using biochar supported green synthetic nano zero valent iron-copper: mechanistic insights and toxicity evaluation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 167, p. 629-640, 2022.
- LIU, Dongjing *et al.* Molten salt shielded preparation of rice straw biochars doped by copper sulfide for elemental mercury capture. **Journal of the Energy Institute**, v. 102, p. 176-183, 2022. **C**
- LIU, Guoqiang *et al.* The Hantzsch reaction in polymer chemistry: From synthetic methods to applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 42, n. 6, p. 2000459, 2021.
- LIU, Hongrun *et al.* Adsorption and fenton-like degradation of ciprofloxacin using corncob biochar-based magnetic iron–copper bimetallic nanomaterial in aqueous solutions. **Nanomaterials**, v. 12, n. 4, p. 579, 2022. **A**
- LIU, Jianglong *et al.* Glucose isomerization catalyzed by swollen cellulose derived aluminum-hydrochar. **Science of The Total Environment**, v. 777, p. 146037, 2021.
- LIU, Jiwei *et al.* Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: A review. **Journal of hazardous materials**, v. 388, p. 122026, 2020.
- LIU, Li *et al.* Development of Efficient Biochar Produced from Orange Peel for Effective La (III) and Y (III) Adsorption. **Adsorption Science & Technology**, v. 2023, p. 5519783, 2023.
- LIU, Su *et al.* Facile synthesis of Cu (II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 546-553, 2017.
- LIU, Yanbing *et al.* Facile synthesis and economic analysis of Cu/C catalyst for efficient biodiesel production. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 14, p. 19814-19825, 2022. **B**
- LIU, Yun *et al.* Insights into the effects of γ -irradiation on the microstructure, thermal stability and irradiation-derived degradation components of microcrystalline cellulose (MCC). **RSC Advances**, v. 5, n. 43, p. 34353-34363, 2015.

- LIU, Zuwen *et al.* The removal of Pb²⁺ from aqueous solution by using navel orange peel biochar supported graphene oxide: Characteristics, response surface methodology, and mechanism. **International journal of environmental research and public health**, v. 19, n. 8, p. 4790, 2022.
- LOUKHMI, Zineb *et al.* Synthesis, characterization and theoretical studies of hexahydroquinoline derivatives using nanopyrophosphate as an effective renewable catalyst. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 133242, 2024.
- LOUKHMI, Zineb *et al.* Synthesis, characterization and theoretical studies of hexahydroquinoline derivatives using nano pyrophosphate as an effective renewable catalyst. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 685, p. 133242, 2024.
- LUGO-LUGO, Violeta; UREÑA-NUÑEZ, Fernando; BARRERA-DÍAZ, Carlos. Gamma irradiated orange peel for Cr (VI) bioreduction. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 15, p. 2443-2455, 2017.
- LUNARDI, Claire N. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 3, p. 627-639, 2021.
- LUO, Tingting *et al.* Research on adsorption mechanisms of levofloxacin over fungus chaff biochar modified by combination of alkali activation and copper-cobalt metallic oxides. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-15, 2023.
- LUQUE, P. A. *et al.* Improved photocatalytic efficiency of SnO₂ nanoparticles through green synthesis. **Optik**, v. 206, p. 164299, 2020.
- MAAMOUN, Ahmed Abdelhamid *et al.* Improving the acoustic performance of flexible polyurethane foam using biochar modified by (3-aminopropyl) trimethoxysilane coupling agent. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 18382, 2024.
- MADHUSREE, J. E. *et al.* Phosphomolybdic acid embedded into biomass-derived biochar carbon electrode for supercapacitor applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 936, p. 117354, 2023.
- MAHMOUD, Alaa El Din *et al.* Green copper oxide nanoparticles for lead, nickel, and cadmium removal from contaminated water. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 12547, 2021.
- MAI, Nga T. *et al.* Towards cost-effective CO₂ adsorption materials: Case of CuBTC-Hydrochar composite. **Materials Today Communications**, v. 38, p. 107619, 2024.
- MAJUMDAR, Ria; MISHRA, Umesh; BHUNIA, Biswanath. Synergistic Treatment Strategy for Efficient Release of Reducing Sugar from Orange Peel during Acid and Enzymatic Treatment Process. In: **2018 International Conference and Utility Exhibition on Green Energy for Sustainable Development (ICUE)**. IEEE, 2018. p. 1-6.
- MAKAREM, Mohamadamin *et al.* Probing cellulose structures with vibrational spectroscopy. **Cellulose**, v. 26, p. 35-79, 2019.

- MALCHEREK, Thomas; MIHAILOVA, Boriana; WELCH, Mark D. Structural phase transitions of clinoptacumite and the dynamic Jahn–Teller effect. **Physics and Chemistry of minerals**, v. 44, p. 307–321, 2017.
- MALEKI, Ali et al. Magnetic dextrin nanobiomaterial: an organic-inorganic hybrid catalyst for the synthesis of biologically active polyhydroquinoline derivatives by asymmetric Hantzsch reaction. **Materials Science and Engineering: C**, v. 109, p. 110502, 2020.
- MAMLEEVA, N. A. et al. Transformations of the Lignin–Carbohydrate Complex of Triticum L. during Delignification with Ozone. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 96, n. 11, p. 2358–2366, 2022.
- MANATUNGA, D. C. *et al.* Nanofibrous cosmetic face mask for transdermal delivery of nano gold: synthesis, characterization, release and zebra fish employed toxicity studies. **Royal Society open science**, v. 7, n. 9, p. 201266, 2020.
- MANAWI, Yehia *et al.* Adsorptive removal of phosphate from water with biochar from acacia tree modified with iron and magnesium oxides. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 17414, 2024.
- MANSOORI, Sepideh *et al.* Activated biochar supported iron-copper oxide bimetallic catalyst for degradation of ciprofloxacin via photo-assisted electro-Fenton process: a mild pH condition. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101888, 2021.
- MANSOORI, Sepideh *et al.* CuOx-MnOy@ biochar nanocatalyst synthesis for heterogeneous visible-light-driven Fenton-like: a resistant antibiotic degradation. **Catalysis Communications**, v. 171, p. 106517, 2022.
- MBROUK, Omar *et al.* Viable production of hydrogen and methane from polluted water using eco-friendly plasmonic Pd–TiO₂ nanocomposites. **RSC advances**, v. 13, n. 2, p. 770–780, 2023.
- MERGHNI, Abderrahmen *et al.* Cytotoxic Activity and Antibiofilm Efficacy of Biosynthesized Silver Nanoparticles against Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus Strains Colonizing Cell Phones. **Canadian Journal of Infectious Diseases and Medical Microbiology**, v. 2022, n. 1, p. 9410024, 2022.
- MICELI, Mariachiara *et al.* Recovery/reuse of heterogeneous supported spent catalysts. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 591, 2021.
- MICKKY, Bardees *et al.* Plackett–Burman screening of physico-chemical variables affecting Citrus peel-mediated synthesis of silver nanoparticles and their antimicrobial activity. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 8079, 2024.
- MIHAI, Sonia *et al.* Adsorbent Biomaterials Based on Natural Clays and Orange Peel Waste for the Removal of Anionic Dyes from Water. **Processes**, v. 12, n. 5, p. 1032, 2024.
- MILLER, A.; SOLOMON, P. H. **Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry**. Elsevier Science, 2000. 9780124967120.

MOHAMED, Elwy A. Green synthesis of copper & copper oxide nanoparticles using the extract of seedless dates. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020.

MOHAMED, Samah Abdelrazik. Eco-Friendly Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles (Or-AgNPs) Using Orange Peel (*Citrus sinensis*) Waste and Evaluation of their Antibacterial and Cytotoxic Activities. **Nano Hybrids and Composites**, v. 36, p. 57-68, 2022.

MOHAMED, Yasser Mahmoud A.; ELSHAHAWY, Ibrahim E. Antifungal activity of photo-biosynthesized silver nanoparticles (AgNPs) from organic constituents in orange peel extract against phytopathogenic *Macrophomina phaseolina*. **European Journal of Plant Pathology**, v. 162, n. 3, p. 725-738, 2022.

MOHAMMADI, Leila *et al.* The preparation of polyvinyl imidazole-functionalized magnetic biochar decorated by silver nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of spiro-2-Amino-4 H-pyran compounds. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 22281, 2022.

MOHSIN, Ali *et al.* Advances in sustainable approaches utilizing orange peel waste to produce highly value-added bioproducts. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 42, n. 8, p. 1284-1303, 2022.

MOHTARAM, Mohammad Sina *et al.* Photocatalytic degradation of acetaminophen using a novel TiO₂-orange peel-derived biochar composite: Synthesize, characterization and optimization of key factors. **Journal of Water Process Engineering**, v. 58, p. 104884, 2024.

MOLINA-GUERRERO, Carlos Eduardo *et al.* Physicochemical characterization of wheat straw during a continuous pretreatment process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 41, n. 7, p. 1350-1350, 2018.

MORADI, Parisa; HAJJAMI, Maryam; TAHMASBI, Bahman. Fabricated copper catalyst on biochar nanoparticles for the synthesis of tetrazoles as antimicrobial agents. **Polyhedron**, v. 175, p. 114169, 2020.

MORAN, Maria Jesus *et al.* Copper (0) Nanoparticle Catalyzed Z-selective Transfer Semihydrogenation of Internal Alkynes. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 363, n. 11, p. 2850-2860, 2021.

MOREIRA, Leonardo Marmo; DE OLIVEIRA TEIXEIRA, Alexandre; LYON, Juliana Pereira. A flexibilidade dos anéis macrocíclicos e as diferentes conformações espaciais de compostos macrocíclicos metalados e não-metalados. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 10, p. e28121043407-e28121043407, 2023.

MOREIRA, Leonardo Marmo; DE OLIVEIRA TEIXEIRA, Alexandre; LYON, Juliana Pereira. Cobre (Cu): Reatividade, compostos de coordenação e atuação biológica. **Research, Society and Development**, v. 13, n. 3, p. e5313345291-e5313345291, 2024.

MOSTAFA, Yasser S. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using pomegranate and orange peel extracts and their antifungal activity against *Alternaria solani*, the causal agent of early blight disease of tomato. **Plants**, v. 10, n. 11, p. 2363, 2021.

MOUSA, Suleiman *et al.* Characterization and Kinetic Study of Agricultural Biomass Orange Peel Waste Combustion Using TGA Data. **Polymers**, v. 17, n. 8, p. 1113, 2025.

MUNIR, Ruba *et al.* Actas Pink-2B dye removal in biochar nanocomposites augmented vertical flow constructed wetland (VF-CWs). **International Journal of Phytoremediation**, p. 1-18, 2024.

MUNIR, Ruba *et al.* Green metal oxides coated biochar nanocomposites preparation and its utilization in vertical flow constructed wetlands for reactive dye removal: Performance and kinetics studies. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 256, p. 104167, 2023.

MURTAZA, Behzad *et al.* Chromium removal from aqueous solution using bimetallic Bi₂O₃/CuO-based nanocomposite biochar. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 12, p. 9003-9016, 2023.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications**. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. ISBN 0-471-33060-4.

NAIK, Bindu *et al.* Agro-industrial waste: a cost-effective and eco-friendly substrate to produce amylase. **Food Production, Processing and Nutrition**, v. 5, n. 1, p. 30, 2023.

NARGESI, Mohammad Hossein *et al.* Design and Development of a promising Biochar-based Copper Catalyst. **Jordan Journal of Mechanical & Industrial Engineering**, v. 15, n. 2, 2021.

NATH, Harjeet *et al.* Biochar from biomass: a review on biochar preparation its modification and impact on soil including soil microbiology. **Geomicrobiology Journal**, v. 39, n. 3-5, p. 373-388, 2022.

NAYAK, Ripsa Rani; GUPTA, Tripti; CHAUHAN, Rishi Pal. Organic waste peel-assisted synthesis of ZnSe nanoparticles for solar-driven photocatalytic degradation of cationic and anionic dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 37, p. 88167-88179, 2023.

NI, Liufang *et al.* Synergistic action of EmimAc and aqueous NaOH for selective dissolution of hemicellulose for cellulose purification. **Cellulose**, v. 28, p. 1331-1338, 2021.

NJIMOU, Jacques Romain *et al.* Bio-based nanomaterial in carefully designed carbon paste electrode for the detection of methyl orange. **ELECTROANALYSIS**, 2024.

NUNES, Jayni da Silva. **Desenvolvimento e caracterização de biscoito com adição de casca ou farinha de casca de laranja**. 2023. 20, 51. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal da Paraíba Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional Departamento de Gastronomia, Paraíba, 2023.

OECD, Decision of the Council on the Control of Transboundary Movements of Wastes Destined for Recovery Operations, OECD/LEGAL/0266, 2024.

OMIRI, Jessim *et al.* Citric-acid-assisted preparation of biochar loaded with copper/nickel bimetallic nanoparticles for dye degradation. **Colloids and Interfaces**, v. 6, n. 2, p. 18, 2022.

OSMAN, Ahmed I. et al. Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 22, n. 2, p. 841-887, 2024.

OVCHINNIKOV, Oleg V. *et al.* Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 181-189, 2016.

OZA, Goldie *et al.* Plant-based metal and metal alloy nanoparticle synthesis: a comprehensive mechanistic approach. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 1309-1330, 2020.

PAC, 1996, 68, 149. (*A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)*).

PAHNILA, Mika *et al.* A review of pyrolysis technologies and the effect of process parameters on biocarbon properties. **Energies**, v. 16, n. 19, p. 6936, 2023.

PALANIAPPAN, Murugesan *et al.* Synthesis and suitability characterization of microcrystalline cellulose from Citrus x sinensis sweet orange peel fruit waste-based biomass for polymer composite applications. **Journal of Polymer Research**, v. 31, n. 4, p. 105, 2024.

PAN, Jingwen *et al.* In-situ Cu-doped carbon-supported catalysts applied for high-salinity polycarbonate plant wastewater treatment and a coupling application. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129441, 2021.

PANYATHIP, Rangsan *et al.* Characterization of corn husks carboxymethyl cellulose formation using Raman spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 228, p. 120887, 2025.

PARTHASARATHY, Prakash *et al.* A review on prominent animal and municipal wastes as potential feedstocks for solar pyrolysis for biochar production. **Fuel**, v. 316, p. 123378, 2022.

PARUTHI, Archini; RAJPUT, Vandana; MISRA, Superb K. Single platform spin-spin nuclear relaxation time (1H NMR) based technique for assessing dissolution and agglomeration of CuO nanoparticles. **NanoImpact**, v. 14, p. 100148, 2019.

PARVATHALU, K. *et al.* Biomimetic synthesis of copper nanoparticles using tinospora cordifolia plant leaf extract for photocatalytic activity applications. **Plasmonics**, v. 19, n. 2, p. 825-834, 2024.

PATSALOU, Maria *et al.* A biorefinery for conversion of citrus peel waste into essential oils, pectin, fertilizer and succinic acid via different fermentation strategies. **Waste Management**, v. 113, p. 469-477, 2020.

PENG, Cheng *et al.* Transformation of CuO nanoparticles in the aquatic environment: influence of pH, electrolytes and natural organic matter. **Nanomaterials**, v. 7, n. 10, p. 326, 2017.

PINTO, Luciana Matos Alves *et al.* A single-step multicomponent synthesis of a quinoline derivative and the characterization of its cyclodextrin inclusion complex. **Journal of Molecular Structure**, v. 1237, p. 130391, 2021.

PRADHAN, Sweta Priyadarshini *et al.* Photocatalysis of environmental organic pollutants and antioxidant activity of flavonoid conjugated gold nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 282, p. 121699, 2022.

PRAKASH, Aishwarya *et al.* Zero-Valent Copper Catalysis Enables Regio- and Stereoselective Difunctionalization of Alkynes. **Angewandte Chemie**, v. 137, n. 8, p. e202418901, 2025.

PROCHNOW, Fernando Duarte *et al.* Biochar: From Laboratory to Industry Scale—An Overview of Scientific and Industrial Advances, Opportunities in the Brazilian Context, and Contributions to Sustainable Development. **Processes**, v. 12, n. 5, p. 1006, 2024.

RAHRO, Parissa Naddaf; SHIRINI, Farhad. One-pot synthesis of 1, 8-dioxo-decahydroacridine and hexahydroquinoline derivatives catalyzed by a new natural deep eutectic mixture. **Research on Chemical Intermediates**, v. 49, n. 11, p. 4879-4895, 2023. B

RAHRO, Parissa Naddaf; SHIRINI, Farhad. Rate enhancement of the Hantzsch condensation reactions using a new natural deep eutectic mixture. 2023. A

RAJESH, U. Chinna; PUROHIT, Gunjan; RAWAT, Diwan S. One-pot synthesis of aminoindolizines and chalcones using CuI/CSP nanocomposites with anomalous selectivity under green conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 10, p. 2397-2404, 2015.

RANA, Garima *et al.* Photocatalytic degradation of amoxicillin using TM doped ZnO nanoparticles synthesized from orange peel extract. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 158, p. 111596, 2023.

RANJBAR, Sara *et al.* 5-Oxo-hexahydroquinoline: An attractive scaffold with diverse biological activities. **Molecular Diversity**, v. 23, p. 471-508, 2019.

REDDY, R. G.; PRABHU, V. L.; MANTHA, D. Kinetics of reduction of copper oxide from liquid slag using carbon. **Metallurgical and Materials Engineering**, 2003.

Reuters. Brazil's orange production at risk as greening disease skyrockets, research center says (2023). Disponível em: <https://www.reuters.com/markets/commodities/brazils-orange-production-risk-greening-disease-skyrockets-research-center-says-2023-08-24/>

RIZZIOLI, Fabio *et al.* Valorization of orange peels in a biorefinery loop: recovery of limonene and production of volatile fatty acids and activated carbon. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 8, p. 9793-9803, 2024.

RODRIGUEZ FRANCO, Carlos *et al.* Policy and Regulations for Mobile Biochar Production in the United States of America. **Forests**, v. 15, n. 1, p. 192, 2024.

ROJO, Cynthia *et al.* Utilization of Orange Peel Waste for the Green Synthesis of Iron Nanoparticles and its Application to Stimulate Growth and Biofortification on *Solanum lycopersicum*. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-14, 2024.

ROSA, M. F. *et al.* Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais—II SIGERA**, v. 1, n. 2011, p. 98-105, 2011.

ROSTOCKI, Andrzej *et al.* Granulates based on bio and industrial waste and biochar in a sustainable economy. **Energies**, v. 16, n. 1, p. 56, 2022..

SAFAEI-GHOMI, Javad; GHASEMZADEH, Mohammad Ali; KAKAVAND-QALENOEI, Ahmad. CuI-nanoparticles-catalyzed one-pot synthesis of benzo [b] furans via three-component coupling of aldehydes, amines and alkyne. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, n. 5, p. 502-509, 2016.

SALEM, Shadan Andalibi *et al.* Preparation of Magnetic Cu (II) Nano-structure (Based on Nano-Fe₃O₄) and Application to the Synthesis of Hexahydroquinoline Derivatives. **Polycyclic Aromatic Compounds**, 2021.

SANGEETHA, A.; ABARNA, B. Lemon peel assisted synthesis of copper oxide nanoparticles for photocatalytic degradation. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

SAPTAL, Vitthal B. *et al.* Single-atom catalysis in organic synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 62, n. 34, p. e202219306, 2023.

SARKAR, Arijit; MONDAL, Pinku Prasad; NAYEK, Hari Pada. One-Pot and Solvent-Free Hantzsch Condensation Reaction Catalyzed by Mononuclear Dy (III) Complex. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 39, p. 12302-12306, 2020.

SCHAUB, Thomas. Efficient industrial organic synthesis and the principles of green chemistry. **Chemistry—A European Journal**, v. 27, n. 6, p. 1865-1869, 2021.

SCHMITZ, Eva; KARLSSON, Eva Nordberg; ADLERCREUTZ, Patrick. Ultrasound assisted alkaline pre-treatment efficiently solubilises hemicellulose from oat hulls. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 5371-5381, 2021.

SHAFIQ, M.; ALAZBA, A. A.; AMIN, M. T. Application of Zn-Fe layered double hydroxide and its composites with biochar and carbon nanotubes to the adsorption of lead in a batch system: kinetics and isotherms. **Arabian Journal for Science and Engineering**, p. 1-15, 2022.

SHAN, Rui *et al.* A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials. **Resources, conservation and recycling**, v. 162, p. 105036, 2020.

SHEN, Feng *et al.* Crab shell-derived lotus rootlike porous carbon for high efficiency isomerization of glucose to fructose under mild conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 4, p. 4466-4472, 2019.

SHEN, Xiaotong *et al.* Intensive removal of PAHs in constructed wetland filled with copper biochar. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 205, p. 111028, 2020.

SHI, Taoda *et al.* An asymmetric catalytic multi-component reaction enabled the green synthesis of isoserine derivatives and semi-synthesis of paclitaxel. **Green Synthesis and Catalysis**, v. 4, n. 1, p. 58-63, 2023.

SHI, Yiyu *et al.* Fabricating Cu₂O-CuO submicron-cubes for efficient catalytic CO oxidation: The significant effect of heterojunction interface. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 105, p. 324-336, 2022.

- SHI, Ziyi *et al.* Bio-based anode material production for lithium–ion batteries through catalytic graphitization of biochar: the deployment of hybrid catalysts. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 3966, 2024.
- SHIRALI, Somayeh; BENI, Alireza Salimi. Preparation and Characterization of Novel Hybrid Nanomaterial Catalyst MCM-41@ AzaCrown-SB-cu and its Application in Synthesis of Hexahydroquinoline Derivatives under Solvent-Free Conditions. **Silicon**, v. 13, p. 2479-2491, 2021.
- SILVA, Julia Regina Sant'Anna. **Caracterização microestrutural de cobre metálico obtido via redução direta**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- SINGH, Rajendra V. et al. Investigations on the hydrolysis step of copper-chlorine thermochemical cycle for hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 4, p. 2845-2863, 2020.
- SINGH, Rajendra V. et al. Studies on Reaction Products, Byproducts, and Intermediates in Thermal Steps of the Cu–Cl Thermochemical Cycle for Hydrogen Generation. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 19, p. 15206-15221, 2023.
- SINGH, Renu *et al.* Utilisation of agro-industrial waste for sustainable green production: a review. **Environmental Sustainability**, v. 4, n. 4, p. 619-636, 2021.
- SITHARA, N. V. *et al.* Synthesis of iron oxide nanoparticles using orange fruit peel extract for efficient remediation of dye pollutant in wastewater. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 46, n. 2, p. 30, 2024.
- SKIBA, Margarita I.; VOROBYOVA, Victoria I. Synthesis of silver nanoparticles using orange peel extract prepared by plasmochemical extraction method and degradation of methylene blue under solar irradiation. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, n. 1, p. 8306015, 2019.
- SLIJEPCĀVIĆ, N. *et al.* The application of iron nanoparticles biosynthesized using citrus peel extracts for immobilization of metal-contaminated river sediment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 3999-4012, 2024.
- SNOUSSI, Youssef *et al.* Green, zero-waste pathway to fabricate supported nanocatalysts and anti-kinetoplastid agents from sugarcane bagasse. **Waste Management**, v. 155, p. 179-191, 2023.
- SNOUSSI, Youssef *et al.* Immobilization of biogenic silver–copper nanoparticles over arylated biochar from sugarcane bagasse: Method and catalytic performance. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 36, n. 12, p. e6885, 2022.
- SONG, Chuanfu *et al.* Photocatalytically regenerable Cu₂O/Cu/biochar adsorbents by facilely synchronous carbonization-activation-functionalization pyrolysis of hemp hurds. **Materials Research Bulletin**, v. 147, p. 111647, 2022.

STEIGER, Scott A. *et al.* Synthesis, crystal structures, and Hirshfeld analysis of three hexahydroquinoline derivatives. **Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications**, v. 78, n. 11, p. 1089-1096, 2022.

SU, Yan *et al.* Multi-component synthesis of a buta-1, 3-diene-linked covalent organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 40, p. 18218-18222, 2022.

SUDAN, Shubam; KAUSHAL, Jyotsna; KHAJURIA, Ajay. Efficient adsorption of anionic dye (congo red) using copper-carbon dots doped magnetic biochar: kinetic, isothermal, and regeneration studies. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 26, n. 2, p. 481-497, 2024.

SUN, Mengchao *et al.* Effect of iron impregnation ratio on the properties and adsorption of KOH activated biochar for removal of tetracycline and heavy metals. **Bioresource Technology**, v. 380, p. 129081, 2023.

SUN, Wei *et al.* High efficiency electrochemical disinfection of *Pseudomonas putida* using electrode of orange peel biochar with endogenous metals. **Chemosphere**, v. 289, p. 133138, 2022.

SUN, Yongchang *et al.* Research progress on adsorption of arsenic from water by modified biochar and its mechanism: a review. **Water**, v. 14, n. 11, p. 1691, 2022.

SUSAN TREESA, G. S. *et al.* Cobalt-Catalyzed Multi-Component Reactions: Recent Advances and Perspectives in Organic Synthesis. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 25, p. 7400-7416, 2020.

TAHERI, Sahar; HERAVI, Majid M.; MOHAMMADI, Pourya. Synthesis of Ag nanoparticles by Celery leaves extract supported on magnetic biochar substrate, as a catalyst for the reduction reactions. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 13678, 2022.

TANG, Mengqi *et al.* Unusual, hierarchically structured composite of sugarcane pulp bagasse biochar loaded with Cu/Ni bimetallic nanoparticles for dye removal. **Environmental Research**, v. 232, p. 116232, 2023. **A**

TANG, Xiaodong *et al.* One-step preparation of Cu/BC catalyzed the upgrading of heavy oil assisted by microwave. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109683, 2022.

TANG, Zheng *et al.* Performance and degradation pathway of florfenicol antibiotic by nitrogen-doped biochar supported zero-valent iron and zero-valent copper: A combined experimental and DFT study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 459, p. 132172, 2023. **B**

TAVKER, Neha *et al.* Removal of cadmium and chromium by mixture of silver nanoparticles and nano-fibrillated cellulose isolated from waste peels of citrus sinensis. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 234, 2021.

TERAIYA, Nishith; KARKI, Subhas S.; CHAUHAN, Ashlesha. Synthesis, Anticancer Evaluation and Molecular Docking of Hexahydroquinoline Derivatives as Mcl-1 Inhibitors and Apoptosis Inducers. **Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)**, v. 22, n. 11, p. 2142-2155, 2022.

THI, Tu Uyen Doan *et al.* Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities. **RSC advances**, v. 10, n. 40, p. 23899-23907, 2020.

TIAN, Luping *et al.* Biochar modification to enhance arsenic removal from water: a review. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 6, p. 2763-2778, 2023.

TIPTON, Peter A.; CLELAND, W. W. Mechanisms of decarboxylation of carboxybiotin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 17, p. 5866-5869, 1988.

TOMIN, Oleksii; YAZDANI, Maryam Roza. Bio-based activated carbon from husk-and wood-based biomass: comparison of carbon activation methods on organic pollutants removal. **Water Practice & Technology**, v. 18, n. 2, p. 332-340, 2023.

TRINH, Dinh Ngoc *et al.* Hamburger-liked selenium doped-zinc oxide decorated in graphene for assessing enhanced phenolic compound removal. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 836-843, 2022.

TU, Panfeng *et al.* Influence of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of biochars obtained from herbaceous and woody plants. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 9, n. 1, p. 131, 2022.

ULLAH, Habib *et al.* Physicochemical characteristics and thermal degradation behavior of dry and wet torrefied orange peel obtained by dry/wet torrefaction. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-17, 2021.

UNDABEYTIA, Tomás; MORILLO, Esmeralda; MAQUEDA, Celia. FTIR study of glyphosate–copper complexes. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 7, p. 1918-1921, 2002.

USDA-FAS (United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service). 2024. "Brazil: Citrus Annual." Disponível em: [Brazil: Citrus Annual | USDA Foreign Agricultural Service](#)

UTEKAR, Pooja G.; KININGE, Madhuri M.; GOGATE, Parag R. Intensification of delignification and enzymatic hydrolysis of orange peel waste using ultrasound for enhanced fermentable sugar production. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 168, p. 108556, 2021.

VERDIDA, Reginald A.; CAPARANGA, Alvin R.; CHANG, Chang-Tang. Facile Synthesis of Metal-Impregnated Sugarcane-Derived Catalytic Biochar for Ozone Removal at Ambient Temperature. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 388, 2023.

VIER, Margarete Blume *et al.* Reflexões sobre a economia circular. **COLÓQUIO-Revista do Desenvolvimento Regional**, v. 18, n. 4, out/dez, p. 27-47, 2021.

WANG, Chuanbin *et al.* Enhanced mechanism of copper doping in magnetic biochar for peroxymonosulfate activation and sulfamethoxazole degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 458, p. 132002, 2023. **A**

WANG, Dong; ASTRUC, Didier. The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 3, p. 816-854, 2017.

WANG, Gaihong *et al.* Synthesis of a ternary microscopic ball-shaped micro-electrolysis filler and its application in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 275, p. 119131, 2021.

WANG, Hua *et al.* Nanostructured molybdenum-oxide anodes for lithium-ion batteries: An outstanding increase in capacity. **Nanomaterials**, v. 12, n. 1, p. 13, 2021.

WANG, Li *et al.* Highly improved removal of U (VI) from water by Fe-Cu nanoparticles anchored on corn straw biochar: Influencing factors and mechanism studies. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 153, p. 110771, 2023.

WANG, Mengting *et al.* A novel Cu/HAP@ sBC composite as a persulfate activator for the removal of 2, 4, 6-trichlorophenol. **Catalysis Communications**, v. 184, p. 106793, 2023. **C**

WANG, Shizong; WANG, Jianlong. Bimetallic and nitrogen co-doped biochar for peroxymonosulfate (PMS) activation to degrade emerging contaminants. **Separation and Purification Technology**, v. 307, p. 122807, 2023.

WANG, Sichang *et al.* Recent progress in copper nanocatalysis for sustainable transformations. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 38, p. 100698, 2022.

WANG, Xuhui *et al.* Efficient removal of sulfamethoxazole by biomass phosphorus-derived Cu₃P/biochar catalyst combined with persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 326, p. 124768, 2023. **B**

WANG, Yin *et al.* Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution by stabilized nanoscale zero valent iron and copper bimetal intercalated montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 606, p. 941-952, 2022.

WANG, Yujiao *et al.* Oxygen vacancies-enriched Fe-Cu bimetallic minerals-based magnetic biochar activated peroxydisulfate for durable sulfonamides degradation: pH-dependence adsorption and singlet oxygen evolution mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 317, p. 123866, 2023. **D**

WANG, Z. et al. Thermodynamics and kinetics of the thermal decomposition of cupric chloride in its hydrolysis reaction. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 815-823, 2015.

WANG, Zejuan et al. The superior adsorption capacity of boron-nitrogen co-doping walnut shell biochar powder for Au (III), Pt (IV), and Pd (II). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106288, 2021.

WANG, Zhaobo *et al.* Degradation mechanism and pathway of 2, 4-dichlorophenol via heterogeneous activation of persulfate by using Fe-Cu-MOF@ C nanocatalyst. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 654, p. 130011, 2022.

WEI, Dongning *et al.* Biochar-based functional materials in the purification of agricultural wastewater: fabrication, application and future research needs. **Chemosphere**, v. 197, p. 165-180, 2018.

WU, Ke-Jun *et al.* Nucleation and growth in solution synthesis of nanostructures—from fundamentals to advanced applications. **Progress in Materials Science**, v. 123, p. 100821, 2022.

XIANG, Wei *et al.* Microwave-assisted pyrolysis derived biochar for volatile organic compounds treatment: Characteristics and adsorption performance. **Bioresource technology**, v. 355, p. 127274, 2022.

XIE, Ming *et al.* A review on catalytic pyrolysis of textile waste to high-value products: Catalytic mechanisms, products application and perspectives. **Chemical Engineering Journal**, p. 155120, 2024.

XIE, Yanqi *et al.* A critical review on production, modification and utilization of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 161, p. 105405, 2022.

XU, Dingfeng *et al.* Effect of hemicellulose content on the solution properties of cellulose carbamates in NaOH/ZnO aqueous system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 246, p. 125649, 2023.

XU, Li; TAO, Qinqin; DAI, Ying. Separation of cesium using magnetic copper hexacyanoferrate/biochar/Fe₃O₄. **CLEAN—Soil, Air, Water**, v. 50, n. 9, p. 2100347, 2022.

XUE, Yongtao *et al.* Tailoring the surface functional groups of biochar for enhanced adsorption and degradation of pharmaceutically active compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 491, p. 152037, 2024.

YANG, Kang *et al.* Insight into the Mercury Removal Mechanism of Copper Salt-Modified Biomass Coke in an Oxyfuel Combustion Atmosphere. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 12, p. 8431-8443, 2023.

YANG, Luhan *et al.* Endogenous calcium enriched hydrochar catalyst derived from water hyacinth for glucose isomerization. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150660, 2022.

YING, Dai *et al.* Removal of uranium using MnO₂/orange peel biochar composite prepared by activation and in-situ deposit in a single step. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 105772, 2020.

YU, Junzhi *et al.* Trace metal elements mediated co-pyrolysis of biomass and bentonite for the synthesis of biochar with high stability. **Science of the Total Environment**, v. 774, p. 145611, 2021.

YU, Ziyu *et al.* Dual Sites on Graphitic Biochar for Electrocatalytic CO₂ Reduction to Ethanol Conversion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 128, n. 10, p. 4171-4179, 2024.

YUSUFF, Adeyinka Sikiru. Kinetic and thermodynamic study on the esterification of oleic acid over SO₃H-functionalized eucalyptus tree bark biochar catalyst. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 8653, 2022.

ZAHEDI, Mohammadsaeid *et al.* Anti-Toxoplasma gondii activity of 5-oxo-hexahydroquinoline derivatives: synthesis: in vitro: and: in vivo: evaluations, and molecular docking analysis. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 15, n. 4, p. 367-380, 2020.

ZENG, Youmei *et al.* Catalytic Degradation of Ciprofloxacin in Aqueous Solution by Peroxymonosulfate Activated with a Magnetic CuFe₂O₄@ Biochar Composite. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 6, p. 5702, 2023.

ZEXER, Nerya; DIEHN, Sabrina; ELBAUM, Rivka. Deposition of silica in sorghum root endodermis modifies the chemistry of associated lignin. **Frontiers in Plant Science**, v. 15, p. 1370479, 2024.

ZHANG, Junjie *et al.* Broccoli-shaped Cu-BTC/biochar composite with enhanced water stability for toluene adsorption: influence of humid air aging. **Fuel**, v. 335, p. 127013, 2023. C

ZHANG, Lihao *et al.* Synergistically enhancing nitrate reduction into N₂ in water by N-doped Pd–Cu biochar bimetallic single-atom electrocatalysis. **Biochar**, v. 6, n. 1, p. 8, 2024.

ZHANG, Mo *et al.* Magnetic carbon nanotube supported Cu (CoFe₂O₄/CNT-Cu) catalyst: A sustainable catalyst for the synthesis of 3-nitro-2-arylimidazo [1, 2-a] pyridines. **Catalysis Communications**, v. 78, p. 26-32, 2016.

ZHANG, Qiaozhi *et al.* Efficient microwave-assisted mineralization of oxytetracycline driven by persulfate and hypochlorite over Cu-biochar catalyst. **Bioresource Technology**, v. 372, p. 128698, 2023. E

ZHANG, Shen *et al.* Green synthesis of aluminum-hydrochar for the selective isomerization of glucose to fructose. **Science of The Total Environment**, v. 727, p. 138743, 2020.

ZHANG, Shuai-Zheng *et al.* Biochar-based functional materials as heterogeneous catalysts for organic reactions. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 38, p. 100713, 2022.

ZHANG, Xianfa *et al.* Complexation and degradation of tetracycline by activation of molecular oxygen with biochar-supported nano-zero-valent copper composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 12, p. 34827-34839, 2023. A

ZHANG, Xun. Visualising lignin quantitatively in plant cell walls by micro-Raman spectroscopy. **RSC advances**, v. 11, n. 22, p. 13124-13129, 2021.

ZHANG, Yu *et al.* Efficient removal of tetracycline by a novel bimetallic nickel/copper-loaded biochar: The crucial roles of π - π interaction and complexation. **Applied Surface Science**, v. 640, p. 158372, 2023. B

ZHANG, Zhikun *et al.* Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581-598, 2019.

ZHAO, Na; LI, Bao-Xia. The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk. **Applied energy**, v. 178, p. 346-352, 2016.

ZHAO, Qiang *et al.* Fe₃O₄-NPs/orange peel composite as magnetic heterogeneous Fenton-like catalyst towards high-efficiency degradation of methyl orange. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 1, p. 159-171, 2021.

ZHAO, Xia *et al.* Characteristics of Cu (II)-modified aerobic granular sludge biocarbon in removal of doxycycline hydroxide. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-17, 2022.

ZHAO, Zhi-Qing *et al.* Adsorption and Co-adsorption of 2, 4-Difluoroaniline and Copper (II) Using Nickel-Manganese Ferrite Magnetic Biochar Derived from Orange Peel. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 7, p. 427, 2023.

ZHEN, Jianyuan *et al.* Sulfate radicals based heterogeneous peroxymonosulfate system catalyzed by CuO-Fe₃O₄-Biochar nanocomposite for bisphenol A degradation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 102078, 2021.

ZHENG, Yanping *et al.* Biogenic plant decorated synthesis of (Cu, Fe)-ZnO/g-C₃N₄ heterostructures catalysts by one-step calcination method for degradation of dye pollutants. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 161, p. 112102, 2024.

ZHENGFENG, Sun *et al.* Synthesis, characterization and removal performance of Cr (VI) by orange peel-based activated porous biochar from water. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 193, p. 1-12, 2023.

ZHU, Xue *et al.* Influence of Dimethyl Sulfoxide and H₂O on Hantzsch Reaction and Its Application in Pharmaceutical Analysis. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 91, n. Suppl 1, p. S137-S144, 2021.

ZUBBRI, Nurul Azrin *et al.* Enhancement of CO₂ adsorption on biochar sorbent modified by metal incorporation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 11, p. 11809-11829, 2020.