

Revalorització de la biomassa mitjançant fonts d'hidrogen alternatives: síntesi de la γ -valerolactona

Biomass revalorization using alternative hydrogen sources: Synthesis of γ -valerolactone

Roger Bujaldón,^{1,2} Jaume Garcia-Amorós,^{2,3} Elvira Gómez^{1,2} i Albert Serrà^{1,2}

¹ Universitat de Barcelona (UB). Departament de Ciència de Materials i Química Física. Grup d'Electrodeposició de Capes Primes i Nanoestructures (GE-CPN)

² Universitat de Barcelona (UB). Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN²UB)

³ Universitat de Barcelona (UB). Departament de Química Inorgànica i Orgànica. Grup de Materials Orgànics

Resum: La recerca de condicions més respectuoses per generar productes orgànics d'alt valor afegit, sobretot si els reactius provenen de la transformació de la biomassa, és un punt primordial cap a un desenvolupament sostenible. En aquest treball s'explora l'obtenció d'un d'aquests derivats, la γ -valerolactona, mitjançant la hidrogenació *in situ* de l'àcid levulínic. Per això, s'han analitzat dos agents hidrogenants alternatius a l'hidrogen molecular: l'àcid fòrmic i l'alcohol isopropílic. En un primer estadi, s'ha realitzat un cribratge sobre diferents catalitzadors heterogenis en què s'ha constatat la necessitat d'una àrea específica elevada, fet que ens ha empès a escollir el níquel Raney tant per la seva naturalesa com per la seva accessibilitat. En un segon estadi, s'ha determinat que l'isopropanol permet treballar a una temperatura menor i invertint menys temps de reacció del que ho fa l'àcid fòrmic, cosa que implica una reducció del consum energètic. Finalment, s'observa que la transició de medi aquós a alcohòlic encara afavoreix més la reacció amb transformacions properes al 100%.

Paraules clau: Biomassa, γ -valerolactona, catàlisi heterogènia, hidrogenació *in situ*.

Abstract: The search for eco-friendlier conditions to generate high value-added organic products, especially if the reagents come from biomass transformation processes, is a basic step towards sustainable development. This study explores the production of one of these derivatives, namely γ -valerolactone, by means of the *in situ* hydrogenation of levulinic acid. For this purpose, two hydrogenation sources were tested as alternatives to molecular hydrogen: formic acid and isopropanol. In the first stage, we carried out a screening of different heterogeneous catalysts, revealing the need for a large specific area, which prompted the choice of Raney nickel because of its nature and accessibility. In the second stage, we determined that isopropanol allows lower temperatures and shorter reaction times, entailing a reduction in energy consumption. Lastly, we observed that the transition from aqueous to alcoholic medium further promotes the reaction, with yields close to 100%.

Keywords: Biomass, γ -valerolactone, heterogeneous catalysis, *in situ* hydrogenation.

Introducció

Reduir la dependència excessiva dels combustibles fòssils ha esdevingut una prioritat global per tal de mitigar la situació de crisi climàtica que patim actualment. Dins d'aquest full de ruta, l'explotació dels usos energètics de la biomassa lignocel·lulòsica, amb què s'incentiva la substitució dels combustibles fòssils per biocombustibles, ha augmentat d'una manera considerable durant les darreres dècades [1, 2]. De fet, es tracta

de la matèria primera renovable més abundant disponible al planeta Terra per a la producció de combustibles. La biomassa lignocel·lulòsica pot tenir orígens diversos (agrícola, ramader o d'indústries associades a aquests sectors). No obstant això, la major part de la biomassa disponible actualment s'acumula en l'àmbit forestal. Per exemple, la superfície forestal a Catalunya ha augmentat significativament durant els últims trenta anys fins a superar el 60% del total, a causa del creixent despoblament de les zones rurals relacionat amb el canvi de model econòmic i social, sumat a l'envelliment de la població d'aquestes àrees [3]. Tenint en compte tot això, la gestió forestal i, paral·lelament, la de la biomassa lignocel·lulòsica, no només s'ha de considerar en clau ecològica, sinó també de forma holística: cal incorporar una perspectiva socioecològica i socioeconòmica amb la idea que els boscos poden ser una fàbrica neta i sostenible. Així, la societat actual requereix més

Correspondència: Roger Bujaldón
Universitat de Barcelona. Departament de Ciència de Materials i Química Física.
Grup d'Electrodeposició de Capes Primes i Nanoestructures (GE-CPN)
Facultat de Química. C. de Martí i Franquès, 1. 08028 Barcelona
Tel.: +34 934 021 234
A/e: rr.bujaldon@ub.edu

que mai el desenvolupament d'estratègies que fomentin la transició cap a un sistema basat en l'aprofitament de la biomassa, en què la bioeconomia i els processos circulars tinguin un paper cabdal.

Els principals components de la biomassa lignocel·lulòsica són la cel·lulosa (entre el 35-50% de la seva composició), l'hemicel·lulosa (entre el 20-40%) i la lignina (entre el 10-25%) [4]. Els dos primers poden ser transformats, mitjançant una seqüència de processos fisicoquímics, en diversos derivats d'interès, com ara la γ -valerolactona (figura 1) [5, 6]. Aquest compost ha esdevingut en els darrers anys la plataforma química provinent de la biomassa de més interès, gràcies a les aplicacions que té amb una finalitat energètica i al seu ús com a additiu en la fabricació de biocombustible o com a dissolvent en l'obtenció de monòmers per a la fabricació de biopolímers [4, 7, 8]. En aquest sentit, el desenvolupament d'un procés econòmic i sostenible dedicat a l'obtenció de γ -valerolactona a partir de la biomassa representa un punt candent d'investigació, tant des del punt de vista científicotecnològic com social.

La producció de la γ -valerolactona implica la reducció del grup cetona de l'àcid levulínic, el seu precursor sintètic en la ruta d'hidròlisi de la biomassa, i la posterior ciclació del grup alcohol format amb l'àcid carboxílic de la molècula; es genera així la lactona final. El contratemps més gran d'aquesta transformació química recau en el fet que el H_2 necessari per al procés d'hidrogenació en l'actualitat encara es produeix a partir de fonts no renovables [9, 10]. Per tant, el desenvolupament de processos alternatius en què es generi l'agent reductor *in situ* a partir de productes obtinguts de la biomassa és de

gran importància [11]. En aquest estudi ens hem focalitzat en l'àcid fòrmic i en l'isopropanol. L'interès de l'àcid fòrmic es troba principalment en el fet que s'obté en relació equimolar juntament amb l'àcid levulínic a partir de la hidròlisi àcida del 5-hidroximetilfurfural (HMF) (figura 1) [6]. Aquest es descompon en presència d'un catalitzador adequat i allibera diòxid de carboni i l'hidrogen necessari per a l'obtenció de la γ -valerolactona [5, 9]. L'isopropanol, per altra banda, cada cop té més protagonisme com a alternativa verda. Estudis recents demostren la viabilitat de la seva producció a escala industrial i amb petjada de carboni negativa a partir de la fermentació de gasos residuals provinents de la indústria [12]. El mecanisme d'hidrogenació més acceptat és el de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), que implica una transferència catalítica d'hidrogen de l'alcohol secundari al carbonil del substrat [9, 13]. Com a resultat d'això, l'isopropanol s'oxida a acetona en un procés en què no s'allibera diòxid de carboni.

Un aspecte cabdal en el procés d'hidrogenació és la naturalesa del catalitzador. En aquest sentit, l'objectiu final d'aquesta recerca és l'assoliment de condicions que permetin l'escalat del procés utilitzant estructures macro- o micromètriques. L'ús de materials nanomètrics, malgrat la seva elevada relació superfície/volum, s'ha descartat pels processos de sinterització que experimenten a temperatures elevades i per la complexitat de manipulació i separació. S'ha analitzat la idoneïtat de diferents materials metàl·lics i morfologies, focalitzant l'interès en el binomi rendiment - temps de reacció i en la temperatura de treball, paràmetres molt significatius per a la implementació del procés d'obtenció de la γ -valerolactona, especialment quan l'interès final està encarat a l'estalvi energètic i la utilització de fonts d'energia sostenibles.

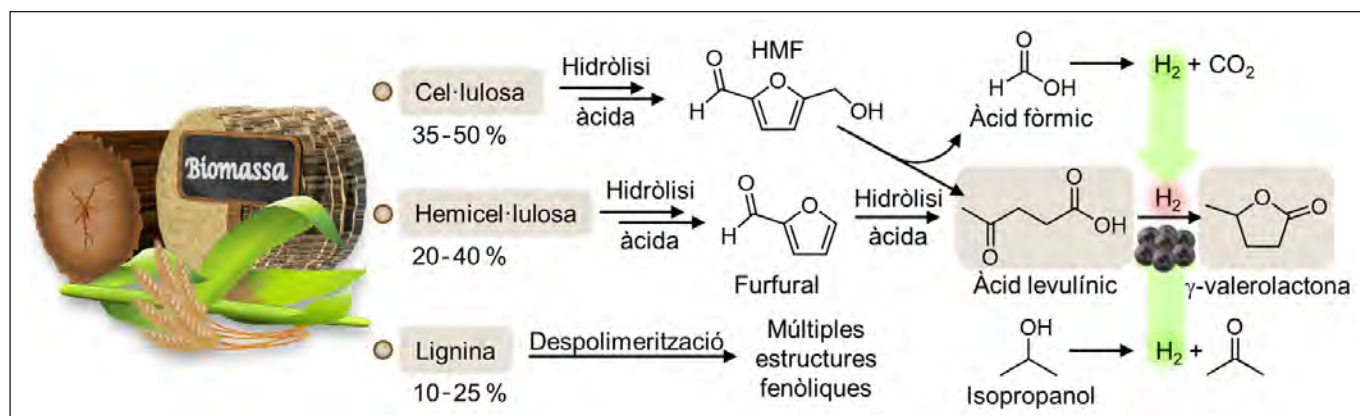


FIGURA 1. Composició de la biomassa i rutes sintètiques que condueixen al derivat d'interès γ -valerolactona a partir de la hidrogenació catalítica de l'àcid levulínic. Aquest procés s'ha plantejat amb dues fonts d'hidrogen alternatives, com són l'àcid fòrmic i l'isopropanol. Elaboració pròpia.

Materials i mètodes

Materials catalitzadors

Com a materials catalitzadors, s'han escollit macroestructures de diferents metalls (platí, coure, acer i níquel) amb morfologies diverses, o micropartícules de níquel Raney (Sigma-Aldrich, 90% Ni, 9,5% Al, 0,5% Fe, amb una àrea específica d'entre 80–100 m²·g⁻¹). Concretament, s'han emprat làmines contínues per al coure, làmines o una xarxa per al níquel i filaments per al platí. En el cas de l'acer, s'han utilitzat peces circulars (12,7 mm de diàmetre i 3 mm de gruix) fabricades a partir de la sinterització uniaxial de pols d'acer AISI 316L (AmesPore), amb una porositat de 10 µm i una àrea efectiva de 0,221 m²·g⁻¹. La relació d'àrea s'ha quantificat mitjançant mesures d'adsorció, tècnica que es basa en la teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que descriu l'adsorció física de les molècules d'un gas. La determinació de l'àrea es realitza a partir del nombre de molècules de nitrogen gas absorbides que calen per cobrir la superfície amb una sola monocapa. Es treballa a la seva temperatura d'ebullició (77 K) i es monitora la variació entre la pressió parcial del nitrogen i la pressió de vapor a la temperatura de treball. Per tal d'incrementar l'àrea efectiva i afavorir la capacitat catalítica, els substrats d'acer s'han recobert d'un dipòsit mesoporós de níquel, electrodepositat a 1 V durant temps controlats en un bany preparat amb una sal de níquel i un copolímer per conferir la porositat.

En tots els casos, els catalitzadors d'estructura macro s'han sotmès a un tractament de neteja previ en la seqüència següent: sonicació en aigua Milli-Q (5 min), immersió en solució de HCl al 15% (30 s) i posterior sonicació en aigua Milli-Q (5 min). Per al platí, la solució àcida ha estat de HNO₃ al 30% amb un tractament final amb flama. Les partícules de níquel Raney s'han utilitzat sense cap tractament previ.

Procediment sintètic

Els experiments sintètics, realitzats en condicions hidrotermals, s'han dut a terme en reactors de tefló introduïts en una autoclau de 50 mL. En els experiments amb macromaterials, s'ha treballat amb un volum de 20 mL de solució (assegurant la immersió total del catalitzador) d'una solució aquosa 0,166 M d'àcid levulínic i 0,644 M d'àcid fòrmic. En el cas del níquel Raney, s'han introduït 120 mg de partícules al reactor i s'ha

escollit un volum de 4 mL de solució aquosa amb una concentració superior de 0,5 M d'àcid levulínic i 2 M de la font d'hidrogen (àcid fòrmic o isopropanol, segons s'especifica en cada cas). Les solucions han estat preparades amb aigua Milli-Q.

En tots els casos, abans de tancar el reactor, les solucions s'han purgat durant cinc minuts amb nitrogen i a continuació s'han introduït en l'estufa prèviament estabilitzada a la temperatura de treball. Un cop transcorregut el temps de reacció, s'extreu el reactor de l'estufa, es deixa refredar durant vint minuts i finalment s'introdueix en aigua per accelerar el refredament a temperatura ambient. La mescla de reacció final es dilueix amb 5 mL d'aigua Milli-Q i se separa del catalitzador.

Anàlisi de la reacció

La composició de cada mostra s'ha analitzat mitjançant cromatografia de líquids (HPLC, de *high-pressure liquid chromatography*) amb un instrument Waters Alliance 2795 acoblat a un detector de matriu de fotodíodes (PDA, de *photodiode array*) (Waters 2996) i un de masses (Waters ZQ 2000). Prèviament a la injecció de la mostra al cromatògraf (1,5 µL), se centrifuga la solució a 6000 rpm durant quinze minuts i es filtra amb filtres de xeringa de 0,22 µm per tal d'eliminar qualsevol residu sòlid. S'ha escollit una columna ACQUITY CSH C18 (1,7 µm, 3,0 × 50 mm) i, com a fase mòbil, una mescla d'aigua i acetonitril (9:1 v/v com a proporció inicial) amb un 0,1% d'àcid fòrmic. La conversió d'àcid levulínic i el rendiment de γ-valerolactona obtinguts s'han calculat mitjançant les fórmules següents: conversió = $([AL]_0 - [AL]_t) \times 100 / [AL]_0$, on $[AL]_0$ i $[AL]_t$ es refereixen a la concentració d'àcid levulínic inicial i final, respectivament, i rendiment = $[GVL]_t \times 100 / [AL]_0$, on $[GVL]_t$ indica la concentració final de γ-valerolactona.

Resultats i discussió

Comparació de materials

Per tal d'establir els paràmetres més adequats, s'ha realitzat un cribatge de materials com a possibles catalitzadors. Com a primera aproximació, s'ha escollit l'àcid fòrmic com a font d'hidrogen i la reacció s'ha dut a terme a 220 °C durant vint-i-quatre hores. La reacció s'ha realitzat en condicions hidrotermals i amb una relació d'àcid levulínic i d'àcid fòrmic 1:4.

A manera de comparació, s'han analitzat estructures macro-mètriques en forma de làmines (coure o níquel) o filaments (platí), que disposen de relacions d'àrea d'entre 4 i 20 cm²·g⁻¹ (estimades a partir de les seves àrees geomètriques) i han proveït la γ -valerolactona amb un rendiment màxim del 10%. En aquest sentit, malgrat la reconeguda activitat catalítica d'alguns d'aquests materials, es demostra que aquestes estructures presenten una àrea clarament insuficient i evidencien la necessitat d'una superfície catalítica amb una àrea efectiva més gran. Per això, s'ha treballat en segona instància amb suports que atorguin una relació d'àrea superior.

Per una banda, s'han seleccionat suports de platí i níquel amb estructura de xarxa. Aquesta estratègia ha permès obtenir rendiments lleugerament superiors, del 12% i el 17%, respectivament. Per l'altra, s'han escollit suports microporosos d'acer inoxidable austenític que, tot i disposar d'una àrea més elevada que les làmines i els filaments, només han aconseguit conduir un 2% de producte, probablement, a causa de la poca efectivitat de l'aliatge com a catalitzador. Per tant, s'ha decidit aprofitar el potencial en àrea d'aquesta estructura dipositant-hi electroquímicament una capa mesoporosa de níquel. Amb aquesta estratègia se n'ha millorat el rendiment fins al 13%, que, tot i ser insuficient, apunta novament al potencial del níquel com a catalitzador.

En conseqüència, s'ha fet un pas més enllà i s'han considerat micropartícules de níquel Raney com a catalitzador, sistema que presenta una àrea molt superior i té l'avantatge afegit d'estar disponible comercialment. A partir d'aquest model, s'han optimitzat els paràmetres de reacció, comparant l'àcid fòrmic i de l'isopropanol com a fonts d'hidrogen alternatives.

Efecte de la font d'hidrogen

La idoneïtat de l'àcid fòrmic i de l'isopropanol s'ha avaluat comparant el rendiment de γ -valerolactona assolit en funció de dos paràmetres experimentals, la temperatura i el temps de reacció, emprant níquel Raney com a catalitzador. La concentració d'àcid levulínic inicial s'ha incrementat a un valor de 0,5 M, mentre que l'àcid fòrmic o l'isopropanol s'han introduït en la mateixa relació molar (1:4 respecte de l'àcid levulínic). A la figura 2 es mostra la conversió d'àcid levulínic i el rendiment de γ -valerolactona en funció del temps de reacció a temperatures diferents.

Tal com es pot observar, l'ús d'àcid fòrmic requereix una temperatura de reacció superior que en el cas de l'isopropanol, que varia entre els 200 °C i els 220 °C (figura 2a), mentre que a 180 °C ni tan sols assoleix el 10% de rendiment al cap de vint-i-quatre hores de reacció. A 220 °C, el procés culmina al cap de vuit hores de reacció, amb una conversió i un rendiment màxims del 93% i el 75%, respectivament. Un temps de reacció superior afavoreix l'aparició de subproductes derivats d'una hidrogenació en excés del producte. D'acord amb el que es descriu a la bibliografia [5, 7], s'han detectat traces de subproductes com ara l'àcid valèric. Així i tot, cal destacar l'absència d'altres intermediaris de reacció com ara la lactona α -angèlica, que sovint apareix quan la hidrogenació té lloc amb hidrogen molecular [14].

Per altra banda, l'ús d'isopropanol comporta diferents avantatges respecte de l'àcid fòrmic. El més notable és la dràstica disminució del temps de reacció. De fet, a 220 °C la reacció té lloc en només dues hores i assoleix un 93% de conversió i

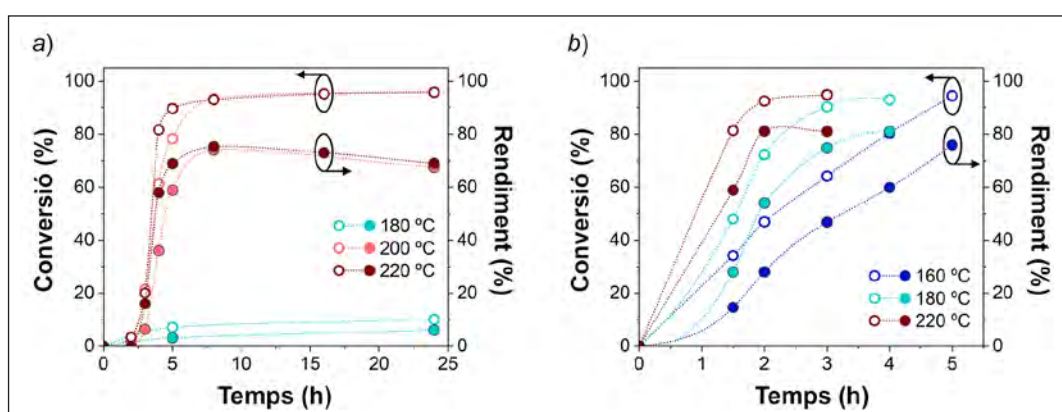


FIGURA 2. Evolució de la conversió d'àcid levulínic i el rendiment obtingut de γ -valerolactona a temperatures i temps de reacció diferents emprant com a font d'hidrogen: a) àcid fòrmic i b) isopropanol. Elaboració pròpia.

un 81 % de rendiment (figura 2b). Això implica una disminució del temps de reacció de sis hores i un augment del rendiment d'un 6 % respecte de les condicions òptimes assolides amb àcid fòrmic a la mateixa temperatura. A més a més, aquest sistema també admet una reducció important de la temperatura necessària, la qual cosa implica un període de reacció lleugerament més extens. En realitat, la reacció és perfectament factible a una temperatura d'entre 160 °C i 180 °C, a les quals s'assoleix un rendiment pròxim al 80 % en cinc hores i en tres hores, respectivament. Com a comparativa, l'àcid fòrmic només proporciona un rendiment del 69 % al llarg de cinc hores i 220 °C, fet que demostra la superioritat de l'isopropanol en la reacció que proposem. Aquests resultats permeten inferir que l'isopropanol com a font d'hidrogen condueix a un procediment més sostenible amb condicions de reacció molt més suaus.

El rol dels precursors d'hidrogen proposats en la síntesi de la γ -valerolactona s'ha avaluat també conjuntament. Concretament, s'ha introduït l'àcid fòrmic en una concentració de 0,5 M, mantenint la ràtio molar 1:1 d'àcid levulínic i d'àcid fòrmic que deriva de la hidròlisi àcida de la cel·lulosa, i s'ha completat l'excés de font d'hidrogen emprat en els exemples anteriors amb isopropanol (1,5 M). A la figura 3a es representen els resultats obtinguts amb el sistema d'hidrogenació mixta juntament amb els valors corresponents a l'ús d'isopropanol (2 M) com a comparativa. Tal com es pot observar, la inclusió conjunta d'ambdós reactius té un efecte sinèrgic negatiu, molt evident en les condicions de reacció més suaus analitzades (180 °C).

Aquest fet suggereix que l'àcid fòrmic s'adsorbeix preferentment al catalitzador en competició amb l'isopropanol, però que la seva descomposició és lenta. En conseqüència, la reacció en presència d'àcid fòrmic en condicions equimolars i d'isopropanol no és cooperativa i s'alenteix respecte a l'ús exclusiu d'isopropanol. Això és especialment notori a 180 °C ja que, com s'ha descrit anteriorment, la reacció amb l'àcid fòrmic és gairebé nul·la a aquesta temperatura. Per tant, s'adsorbeix a la superfície del catalitzador i bloqueja parcialment la superfície, de manera que es dificulta i s'alenteix la transferència d'hidrogen entre l'isopropanol i l'àcid levulínic (figura 3b). De fet, la combinació d'àcid fòrmic amb isopropanol assolix el rendiment màxim al cap de dotze hores, mentre que només amb isopropanol ho fa al cap de quatre hores. En canvi, aquest efecte és molt més moderat a 220 °C, ja que ambdues reaccions estan afavorides i s'esdevenen a una velocitat equiparable que conclou amb rendiments semblants al cap de tres hores.

Globalment, les dades obtingudes coincideixen en el fet que l'isopropanol és l'elecció més apropiada per a aquesta estratègia sintètica. A més, el menor poder calorífic que presenta també és avantatjós en un sistema escalfat mitjançant llum com el que plantejarem dissenyar en la pròxima fase del projecte. Per aquest motiu, s'ha decidit examinar l'ús d'isopropanol en un excés superior, és a dir, no només com a reactiu sinó també com a dissolvent en substitució de l'aigua. Els primers resultats d'aquesta proposta auguren una possibilitat encara més prometedora, ja que s'ha aconseguit la síntesi de la γ -valerolactona a 160 °C amb valors superiors al 90 % en períodes compresos entre dues i quatre hores. Aquesta dismi-

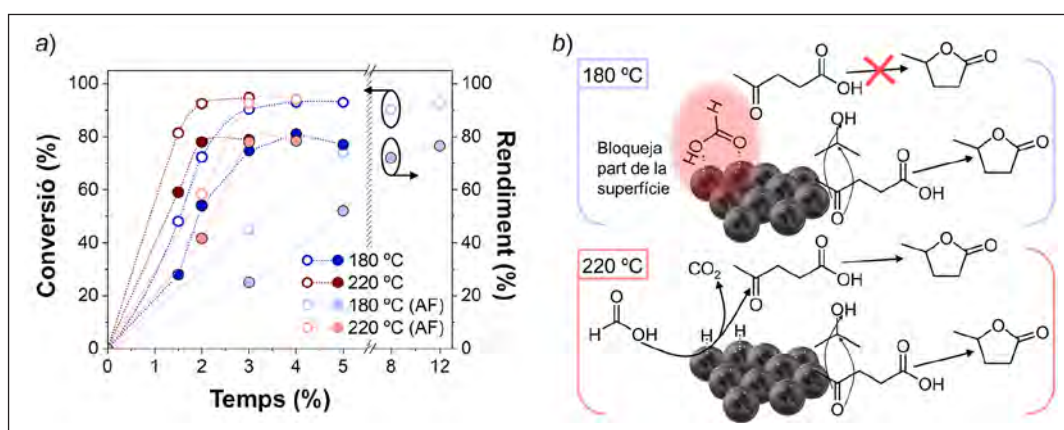


FIGURA 3. Efecte de la combinació d'ambdues fonts d'hidrogen: a) evolució de la conversió d'àcid levulínic i rendiment obtingut de γ -valerolactona a 180 °C i 220 °C emprant com a font d'hidrogen isopropanol (2 M) o una mescla d'àcid fòrmic i d'isopropanol (0,5 M i 1,5 M, respectivament, etiquetats a la llegenda com a AF); b) representació esquemàtica de la competició entre l'àcid fòrmic i l'isopropanol dependent de la temperatura. Elaboració pròpia.

nució de la temperatura i del temps de reacció obre el camí a l'optimització del sistema en aquestes condicions, analitzant acuradament l'efecte de temperatura i quantitat de catalitzador sobre el temps de reacció necessari per obtenir una conversió efectiva. Això permetrà iniciar el seu escalat emprant un escalfament més sostenible mitjançant radiació lumínica, tasca que s'està duent a terme en l'actualitat.

Conclusions

La hidrogenació *in situ* de l'àcid levulínic per formar γ -valerolactona ha posat en evidència que la superfície efectiva del catalitzador és un dels factors determinants en aquest procés, ja que hi ha materials amb propietats catalítiques reconegudes que requereixen una relació d'àrea considerable per proporcionar una conversió raonable de producte, fins i tot treballant amb concentracions baixes.

L'estudi ha demostrat que el níquel és un catalitzador molt eficaç per a aquesta reacció quan es compleix el requisit d'àrea efectiva, condició que s'ha assolit emprant micropartícules de níquel Raney. Aquest material ha estat escollit pel factor d'àrea, així com per la seva accessibilitat comercial, que és crucial en l'etapa d'implementació i aplicació final.

En condicions hidrotermals, l'elecció de l'isopropanol com a font d'hidrogen ha resultat molt més prolífica que en el cas de l'àcid fòrmic. En condicions comparables, es redueix radicalment la temperatura i el temps emprat en l'obtenció de la γ -valerolactona. Anant un pas més enllà, el canvi a un medi isopropílic ha permès reduir encara més el temps de reacció i la temperatura de treball, de manera que s'han assolit rendiments pròxims al 100% en períodes de dues a quatre hores. Atesa la menor capacitat calorífica de l'isopropanol respecte de l'aigua, el nou sistema permet una disminució del consum d'energia implicat en el procés. Aquesta qüestió és especialment rellevant en la pròxima etapa del projecte, en què es preveu el subministrament tèrmic mitjançant radiació lumínica.

Agraïments

Els autors agraeixen el suport econòmic rebut per a la realització del projecte TED2021-129898B-C22, finançat pels fons Next Generation EU i pel Ministeri de Ciència i Innovació.

Referències i altres fonts

- [1] AL-NAJI, M.; POPOVA, M.; CHEN, Z.; WILDE, N.; GLÄSER, R. «Aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid using formic acid as a sustainable reducing agent over Pt catalysts supported on mesoporous zirconia». *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8 (2020), p. 393-402. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b05546.
- [2] SERRÀ, A.; ARTAL, R.; PHILIPPE, L.; GÓMEZ, E. «Electrodeposited Ni-rich Ni-Pt mesoporous nanowires for selective and efficient formic acid-assisted hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone». *Langmuir*, 37 (2021), p. 4666-4677. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00461.
- [3] Institut d'Estadística de Catalunya. *Utilització del sòl* [en línia]. <<https://www.idescat.cat/indicadors/?id=basics&n=10547&col=1>> [Consulta: 25 abril 2024].
- [4] ISIKGORA, F. H.; BECER, C. R. «Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers». *Polym. Chem.*, 6 (2015), p. 4497-4559. DOI: 10.1039/c5py00263j.
- [5] HIJAZI, A.; KHALAF, N.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J. «Catalytic valorisation of biomass levulinic acid into gamma valerolactone using formic acid as a H₂ donor: A critical review». *RSC Adv.*, 12 (2022), p. 13673-13694. DOI: 10.1039/d2ra01379g.
- [6] CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. «Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels». *Green Chem.*, 16 (2014), p. 516-547. DOI: 10.1039/c3gc41492b.
- [7] ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. «Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass». *Green Chem.*, 15 (2013), p. 584-595. DOI: 10.1039/c3gc37065h.
- [8] XU, R.; LIU, K.; DU, H.; LIU, H.; CAO, X.; ZHAO, X.; QU, G.; LI, X.; LI, B.; SI, C. «Falling leaves return to their roots: A review on the preparation of γ -valerolactone from lignocellulose and its application in the conversion of lignocellulose». *ChemSusChem*, 13 (2020), p. 6461-6476. DOI: 10.1002/cssc.202002008.
- [9] VALENTINI, F.; MARROCCHI, A.; VACCARO, L. «Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) as H-source for bio-derived fuels and additives production». *Adv. Energy Mater.*, 12 (2022), p. 2103362. DOI: 10.1002/aenm.202103362.
- [10] AGRAFIOTIS, C.; STORCH, H. von; ROEB, M.; SATTLER, C. «Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review». *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 29 (2014), p. 656-682. DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.050.

- [11] BUNRIT, A.; BUTBUREE, T.; LIU, M.; HUANG, Z.; MEEPORN, K.; PHAWA, C.; ZHANG, J.; KUBOON, S.; LIU, H.; FAUNGNAWAKIJ, K.; WANG, F. «Photo-thermo-dual catalysis of levulinic acid and levulinate ester to γ -valerolactone». *ACS Catal.*, 12 (2022), p. 1677–1685. DOI: 10.1021/acscatal.1c04959.
- [12] LIEW, F. E.; NOGLE, R.; ABDALLA, T.; RASOR, B. J.; CANTER, C.; JENSEN, R. O.; WANG, L.; STRUTZ, J.; CHIRANIA, P.; TISSERA, S. de; MUELLER, A. P.; RUAN, Z.; GAO, A.; TRAN, L.; ENGLE, N. L.; BROMLEY, J. C.; DANIELL, J.; CONRADO, R.; TSCHAPLINSKI, T. J.; GIANNONE, R. J.; HETTICH, R. L.; KARIM, A. S.; SIMPSON, S. D.; BROWN, S. D.; LEANG, C.; JEWETT, M. C.; KÖPKE, M. «Carbon-negative production of acetone and isopropanol by gas fermentation at industrial pilot scale». *Nat. Biotechnol.*, 40 (3) (2022), p. 335–344. DOI: 10.1038/s41587-021-01195-w.
- [13] YU, Z.; MENG, F.; WANG, Y.; SUN, Z.; LIU, Y.; SHI, C.; WANG, W.; WANG, A. «Catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over $\text{Ni}_3\text{P-CePO}_4$ catalysts». *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59 (2020), p. 7416–7425. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00257.
- [14] QU, R.; JUNGE, K.; BELLER, M. « Hydrogenation of carboxylic acids, esters, and related compounds over heterogeneous catalysts: A step toward sustainable and carbon-neutral processes». *Chem. Rev.*, 123 (2023), p. 1103–1165. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00550.



R. Bujaldón



J. Garcia-Amorós



E. Gómez



A. Serrà

Roger Bujaldón, investigador postdoctoral a la secció de Química Física de la Universitat de Barcelona, es va graduar en química (2015) per la mateixa universitat. L'any 2022 va obtenir el títol de doctor en química orgànica, amb una recerca centrada en el disseny de semiconductors orgànics. Actualment treballa en el camp de la catàlisi heterogènia amb l'objectiu principal d'optimitzar la síntesi de productes d'alt valor afegit derivats de la biomassa.

Jaume Garcia-Amorós va obtenir el doctorat el 2011 a la Universitat de Barcelona, on ara treballa com a professor agregat de química orgànica. La seva recerca se centra en el disseny de nous azoderivats fotoactius per a l'ús tant en sistemes de transmissió d'informació en temps real com en músculs artificials. Els seus esforços es dirigeixen també al desenvolupament de sensors mecànics fluorescents basats en elastòmers de cristall líquid.

Elvira Gómez, catedràtica de química física a la Universitat de Barcelona, va obtenir el doctorat el 1983 a la mateixa universitat. Al llarg de la seva trajectòria, la recerca que ha dut a terme s'ha centrat en l'estudi bàsic dels processos d'electrodeposició i preparació mitjançant tecnologia electroquímica de micro-/nanoestructures per implementar-les en aplicacions dirigides a l'energia, la microelectrònica, la biomedicina i la catàlisi.

Albert Serrà és professor lector de la secció de Química Física de la Universitat de Barcelona (UB), doctor en química (2016, excel·lent *cum laude* i premi extraordinari), màster en nanociència i nanotecnologia (2012, *CX fellowship*) i llicenciat en química (2011, premi extraordinari) per la UB. També és graduat en dret (2020) i menor en educació intercultural (2017) per la Universitat Oberta de Catalunya. La seva trajectòria científica se centra en l'electrosíntesi de micro-/nanoestructures per a aplicacions dirigides a l'energia, la microelectrònica, la biomedicina, els processos circulars i la catàlisi heterogènia.