



**TECNOLOGIA
BARREIRO**

ESCOLA SUPERIOR
POLITÉCNICO SETÚBAL

DIOGO MIGUEL
MARQUES
PEREIRA

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS
VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE
MATERIAIS POROSOS PARA
SÍNTESE DE CATALISADORES E
MEMBRANAS POLIMÉRICAS
CATALÍTICAS COM APLICAÇÕES EM
BIORREFINARIA**

Relatório de Dissertação do Mestrado em Engenharia
Biológica e Química

ORIENTADORA

Professora Doutora Ana Cláudia Cavaco de Sousa
Coelho

SUPERVISORA

Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento
Matos

Dezembro 2025

DIOGO MIGUEL
MARQUES
PEREIRA

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS
VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE
MATERIAIS POROSOS PARA
SÍNTESE DE CATALISADORES E
MEMBRANAS POLIMÉRICAS
CATALÍTICAS COM APLICAÇÕES
EM BIORREFINARIA**

JÚRI

Presidente: Professora Doutora Maria de Lurdes de Figueiredo Gameiro, ESTBarreiro/IPS

Orientadora: Professora Doutora Ana Cláudia Cavaco de Sousa Coelho, ESTBarreiro/IPS

Vogal: Professora Doutora Susana Paula dos Santos Carvalho Piçarra, ESTBarreiro/IPS

Dezembro de 2025

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de poder agradecer a todas as pessoas responsáveis pela realização e conclusão desta dissertação.

Gostava de agradecer à Professora Doutora Inês Matos, por tudo aquilo que me ensinou durante este projeto e também pelo facto de se ter mostrado disponível para poder retirar qualquer dúvida que poderia aparecer, quer fosse nalgum procedimento ou algo referente à escrita da dissertação.

Gostaria também de agradecer à professora Cláudia Coelho da Escola Superior de Tecnologia do Barreiro por sempre me apoiar, ajudar na estrutura e escrita da dissertação e por sempre me incentivar na mesma, não deixando assim acumular trabalho.

À minha família, especialmente à minha mãe, ao meu pai e à minha irmã, pelo incansável apoio e motivação durante esta fase, por sempre acreditarem em mim e por sempre desejarem o melhor para mim.

Por último, gostaria de agradecer a quem eu considero a minha segunda família, os meus melhores amigos, Ângelo e Ana, pelo apoio em toda esta fase, pelas conversas sem sentido intermináveis que tivemos como forma de me distrair do stress causado por esta dissertação e por nunca terem saído do meu lado até quando parecia mais ausente.

ÍNDICE GERAL

Índice de figuras	iv
Índice de tabelas	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de siglas e abreviaturas	ix
1. Introdução Teórica	1
1.1 Indústria química	1
1.2 Química verde	1
1.2.1 Modelos económicos	2
1.2.1.1 Modelo de Economia Circular	2
1.2.1.2 Modelo Donut	3
1.2.2 Biorrefinarias	6
1.2.3 Biomassa	6
1.2.3.1 Carolo de milho	7
1.2.3.2 Conteira	8
1.2.4 Carvão ativado	9
1.2.4.1 Ativação Física	10
1.2.4.2 Ativação Química	11
1.2.5 Pirólise	12
1.2.6 Catálise	13
1.2.6.1 Membranas de polímeros de microporosidade intrínseca (PIM)	13
1.2.6.2 Membranas catalíticas de álcool polivinílico (<i>Polyvinyl Alcohol</i> PVA)	14
1.2.6.3 Membranas catalíticas de K-carragina	14
1.2.6.4 Reações de esterificação	14
1.3 Técnicas de caracterização do carvão	15
1.3.1 Adsorção de azoto a 77K	15
1.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> FTIR)	16
1.3.3 Cromatografia gasosa (CG)	17
1.4 Modelos Cinéticos	18
1.4.1 Modelo Eley-Rideal	18
1.4.2 Modelo Pseudo-Homogéneo	19
2. Reagentes e Métodos	21
2.1 Reagentes utilizados	21
2.2 Métodos	21
2.2.1 Ativação química da biomassa	21
2.2.2 Pirólise da biomassa ativada	22
2.2.3 Lavagem dos carvões	23
2.2.4 Filtração dos carvões	23
2.2.5 Produção de membranas de álcool polivinílico (PVA)	24
2.2.6 Produção de membranas de K-carragenano	25

2.2.7	Produção de membranas de Polímero de Microporosidade Intrínseca	25
2.3	Técnicas de caracterização dos carvões	25
2.3.1	FTIR	25
2.3.2	Testes de inchamento (Swelling)	26
2.3.3	Ensaio catalítico	26
2.3.4	Determinação da área específica aparente	28
3.	Resultados e Discussão	29
3.1	Caracterização do carvão	29
3.1.1	Rendimento da produção do carvão	29
3.1.2	Área Superficial BET	29
3.1.3	FTIR	31
3.1.4	Testes de inchamento (Swelling)	37
3.2	Ensaio catalítico	39
3.3	Modelagem cinética dos ensaios catalíticos	42
4.	Conclusão	49
5.	Perspectivas Futuras	51
6.	Referências Bibliográficas	53
7.	Anexos	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo de economia circular	3
Figura 2 – Representação do modelo Donut	4
Figura 3 - Esquema representativo da operação de uma refinaria	6
Figura 4 – Produção de milho a nível mundial (2022-2023)	7
Figura 5 - Representação do sabugo de milho	8
Figura 6 – Fibras do caule da coneteira utilizada como biomassa	9
Figura 7 - Estrutura química de carvão ativado	10
Figura 8 - Isotérmicas de adsorção	16
Figura 9 - Equipamento de cromatografia gasosa	18
Figura 10 – Montagem experimental onde ocorreu a ativação química da biomassa.....	22
Figura 11 - Forno onde se realiza a pirólise	23
Figura 12 – Filtração a vácuo do carvão	24
Figura 13 – Membrana de PVA	25
Figura 14 - Montagem experimental para a realização de um ensaio catalítico.....	27
Figura 15 - Isotérmica de adsorção de azoto do carvão de carolo de milho, a Pressão e Temperatura Standard (STP).....	30
Figura 16 - Isotérmica de adsorção de azoto do carvão da coneteira, a Pressão e Temperatura Standard (STP).....	30
Figura 17 - Representação do espectro FTIR do carvão de carolo de milho	32
Figura 18 - Representação do espectro FTIR do carvão da coneteira	33
Figura 19 - Espectros de FTIR de membranas PVA com diferentes volumes do reticulante HDI em comparação com a membrana de PVA sem reticulante	34
Figura 20 - Espectros de FTIR de membranas de PVA com volumes diferentes de reticulantes HDI e FUR em comparação com uma membrana de PVA sem reticulantes	35
Figura 21 - Espectro FTIR referente a uma membrana de K-carragenano	36
Figura 22 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0,25 de HDI e 0,25 de FUR.....	37
Figura 23 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0,5 de HDI e 0.5 de FUR	37
Figura 24 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0,5 de HDI	38
Figura 25 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0,25 de HDI	38

Figura 26 – Ensaios catalíticos realizados a 70°C, 0.2 g de carvão conteira.....	39
Figura 27 – Ensaios catalíticos realizados a 90°C. DP9 e DP10, a massa de catalisador (carvão conteira) foi 0,200 g, no DP11 foi 0,100 g e no DP15 foi 0,05 g	40
Figura 28 – Ensaios catalíticos com membranas poliméricas	41
Figura 29 - Modelo Pseudo-Homogéneo dos ensaios onde foi utilizado o álcool isoamilico	43
Figura 30 - Modelo Pseudo-Homogéneo dos ensaios catalíticos onde foi utilizada a membrana de PIM	44
Figura 31 - Modelo Pseudo-Homogéneo para os ensaios catalíticos onde foram utilizadas membranas de PVA	45
Figura 32 - Modelo Eley-Rideal dos ensaios catalíticos com o álcool isoamilico	45
Figura 33 - Modelo Eley Rideal para o ensaio catalítico com a membrana de PIM	46
Figura 34 - Modelo Eley Rideal dos ensaios catalíticos das membranas de PVA	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de milho em Portugal (2022-2023)	8
Tabela 2 – Diferenças entre os tipos de Pirólise	12
Tabela 3 – Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais	21
Tabela 4 - Parâmetros experimentais referentes à produção de carvão ativado	24
Tabela 5 - Dados utilizados para a determinação dos volumes dos compostos utilizados nos ensaios catalíticos	27
Tabela 6 – Volume dos compostos utilizados nos ensaios catalíticos	27
Tabela 7 - Características texturais obtidas pelas isotérmicas de adsorção	31
Tabela 8 – Resumo das constantes cinéticas, assim como os valores de ajustes, obtidas através do modelo Eley-Rideal para todos os ensaios catalíticos realizados	43
Tabela 9 - Nomenclatura e características de todas as reações realizadas no decorrer deste projeto	59

RESUMO

O principal objetivo ao realizar este projeto consistiu em comprovar que através da biomassa é possível produzir carvões que possuam uma elevada atividade catalítica e também que esses carvões podem ser incorporados em membranas poliméricas.

Como biomassa, foi utilizado conteira assim como carolo de milho que primeiramente, foram submetidos a um processo de ativação química com ácido fosfórico seguido de um processo de pirólise, obtendo-se assim carvão ativado.

Após obter um pH igual ou superior a 6, foi possível caracterizar o carvão através da adsorção de N₂ a -196°C, por FTIR, por testes de enchimento (*swelling*) e também iniciar os ensaios catalíticos para averiguar o comportamento dos carvões produzidos como catalisadores na presença de certos álcoois e quando presentes na constituição de membranas poliméricas.

A partir dos ensaios catalíticos foi possível perceber que, ao utilizar o carvão obtido através da conteira juntamente com o álcool isoamilico, foram obtidas elevadas taxas de conversão em diferentes temperaturas e o mesmo cenário se verificou quando nestes ensaios se utilizou membranas de PVA produzidas (com o carvão de conteira na sua constituição) juntamente com o mesmo álcool. No decorrer deste projeto também foram produzidas membranas de k-carragina, no entanto, nunca foi possível a sua utilização porque o seu processo de solidificação nunca foi realizado com sucesso.

Os testes de inchamento mostraram que todas as membranas incham mais em contacto com a água do que com o etanol, o que indica que são mais hidrofílicas e contêm uma quantidade considerável de grupos polares, como grupos hidroxilo.

A textura dos carvões obtidos foi caracterizada através de isotérmicas do tipo IV que apresentam também situações de histerese do tipo IV, ou seja, o mecanismo de preenchimento dos mesoporos é diferente do mecanismo de dessorção dos mesmos. Relativamente às suas áreas, o carvão da conteira possui uma área maior, logo é o carvão mais poroso e adequado para catálise.

Para permitir uma melhor avaliação do carvão nas reações catalíticas foram utilizados modelos cinéticos (Eley-Rideal e Pseudo-Homógeneo) e os dados experimentais obtidos foram ajustados com sucesso aos modelos, especialmente no modelo Eley-Rideal, provando a funcionalidade do carvão como catalisador.

Palavras-chave: Milho (*Zea mays*), Coneteira (*Hedychium gardnerianum*) Carvão ativado, Membranas poliméricas, Catálise Heterogénea

ABSTRACT

The main objective of this project was to prove that biomass can be used to produce carbons with high catalytic activity and that these carbons can be incorporated into polymer membranes.

As biomass, corn cobs and corn kernels were used, which were first subjected to a chemical activation process with phosphoric acid followed by a pyrolysis process, thus obtaining activated carbon.

After obtaining a pH equal to or greater than 6, it was possible to characterize the charcoal through N₂ adsorption at -196°C, by FTIR, by swelling tests, and to begin catalytic tests to investigate the behavior of the charcoals produced as catalysts in the presence of certain alcohols and when present in the composition of polymer membranes.

From the catalytic tests, it was possible to see that, when using the charcoal obtained through the tailings together with isoamyl alcohol, high conversion rates were obtained at different temperatures, and the same scenario was observed when PVA membranes produced (with tailings charcoal in their composition) were used in these tests together with the same alcohol.

During this project, k-carrageenan membranes were also produced; however, it was never possible to use them because their solidification process was never successfully carried out.

Swelling tests showed that all membranes swell more in contact with water than with ethanol, indicating that they are more hydrophilic and contain a considerable number of polar groups, such as hydroxyl groups.

The texture of the charcoals obtained was characterized by type IV isotherms, which also present type IV hysteresis situations, i.e., the mechanism of filling the mesopores is different from the mechanism of desorption of the same. Regarding their areas, the charcoal from the tailings has a larger area, so it is the most porous charcoal and suitable for catalysis.

To allow for a better evaluation of the charcoal in catalytic reactions, kinetic models (Eley-Rideal and Pseudo-homogeneous) were used, and the experimental data obtained were successfully adjusted to the models, especially the Eley-Rideal model, proving the functionality of charcoal as a catalyst.

Keywords: Corn (*Zea mays*), Kahili Ginger (*Hedychium gardnerianum*) Activated carbon, Polymer membranes, Heterogeneous catalysis

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABET – Área Específica Aparente

DMSO - Dimetilsulfóxido

FCT-NOVA – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

FUR – Furfural

HDI - Diisocianato de hexametileno

PIM – Polímeros de microporosidade intrínseca

PVA – Acetato de Polivinilo

XPS – Poliestireno extrudado

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1 Indústria Química

O setor químico desempenha um papel fundamental na produção, transformação e distribuição de substâncias químicas, bem como de materiais considerados essenciais para diversos ramos industriais, como os setores têxtil, farmacêutico e alimentar [1]. As empresas que integram este setor têm como principal função converter matérias-primas em componentes que possam ser posteriormente utilizados noutras indústrias, contribuindo de forma decisiva para o desenvolvimento económico e tecnológico.

A indústria química recorre a matérias-primas como combustíveis fósseis, água, fosfatos e sais, transformando-as em produtos de elevado valor acrescentado, entre os quais se incluem vernizes, tintas e cosméticos [2]. Uma característica distintiva destes produtos é a necessidade de um processamento prévio rigoroso antes de poderem ser disponibilizados e utilizados pelos consumidores, garantindo a sua segurança, qualidade e conformidade com as normas vigentes.

1.2 Química verde

O conceito de química verde foi introduzido por John Warner e Paul Anastas em 1991 [3]. Estes autores, em 1998 foram os responsáveis por também definir quais os 12 princípios em que se baseia a Química verde [3]. Em 1993, a União Internacional de Química Pura e Aplicada, também conhecida por IUPAC, reconheceu oficialmente este conceito e promoveu a sua aplicação em diferentes contextos científicos e industriais [3].

Durante as décadas de 1990 e 2000, surgiram várias iniciativas destinadas a incentivar práticas mais sustentáveis na indústria química. Entre estas destacam-se programas de distinção a inovações tecnológicas que contribuem para a redução de resíduos na origem, bem como prémios atribuídos a empresas e investigadores que desenvolvem processos, produtos e serviços sustentáveis [4].

A química verde assenta em doze princípios fundamentais, que servem como guia para o desenvolvimento tecnológico sustentável no domínio da química [6]. Estes princípios orientam a conceção de processos mais eficientes, seguros e ambientalmente responsáveis, constituindo uma base essencial para a transição para uma economia mais sustentável.

Os 12 princípios em que se baseia a química verde são os seguintes, [5]

1. Prevenção
2. Economia de átomos
3. Sínteses químicas menos tóxicas
4. Desenho de produtos seguros

5. Solventes e auxiliares seguros
6. Design de eficiência energética
7. Fontes renováveis de matérias-primas
8. Reduzir derivatizados
9. Catálise
10. Design para degradação
11. Análise em tempo real para prevenção da poluição
12. Química segura

1.2.1 Modelos económicos

A Química Verde enquadra-se nos atuais modelos de desenvolvimento económico sustentável, que procuram equilibrar o crescimento industrial com a proteção ambiental e a equidade social. Ao promover processos mais eficientes, seguros e com menor impacto ambiental, esta abordagem contribui para a transição de paradigmas económicos tradicionais para modelos mais circulares e regenerativos. Entre estes destacam-se a economia circular, que valoriza a reutilização e o reaproveitamento de recursos; a economia verde, que privilegia a integração entre atividade económica e conservação ambiental; e o modelo Donut, que propõe um equilíbrio entre o desenvolvimento humano e os limites ecológicos do planeta.

1.2.1.1 Modelo de Economia Circular

A economia circular é um modelo económico que tem vindo a consolidar-se desde a década de 1970, ganhando maior visibilidade a partir de 2010, com a promoção ativa da Ellen MacArthur Foundation [7]. Este modelo baseia-se em princípios como a redução, reutilização, reciclagem e regeneração de materiais e energia, evidenciando que o crescimento económico não precisa de estar necessariamente associado ao aumento do consumo de recursos naturais (Figura 1). Ao contrariar o paradigma linear tradicional de “extrair–produzir–descartar”, a economia circular procura manter os produtos, componentes e materiais em uso pelo maior tempo possível, fomentando a eficiência, a inovação tecnológica e a sustentabilidade ambiental [6].

O modelo de economia circular surge como uma alternativa à economia linear, que apesar de ser um modelo bastante utilizado, demonstra alguns pontos fracos, visto que tem causado extração massiva de recursos e a utilização de matérias-primas consideradas escassas [7].

As estratégias base do modelo de economia circular são as seguintes [8]:

1. Aumento do ciclo de vida dos produtos através da sua reutilização, reparação e remanufactura.
2. Design de produtos e serviços cujo principal objetivo seja a eliminação de resíduos e poluição traduzindo-se numa redução do consumo de recursos.
3. Consumo consciente, ou seja, que a sociedade esteja mais consciente para que assim possa se tomar decisões que sejam mais vantajosas a nível sustentável e levando a uma diminuição do desperdício.
4. Promoção da restauração e renovação de recursos, assim como dos serviços sustentáveis

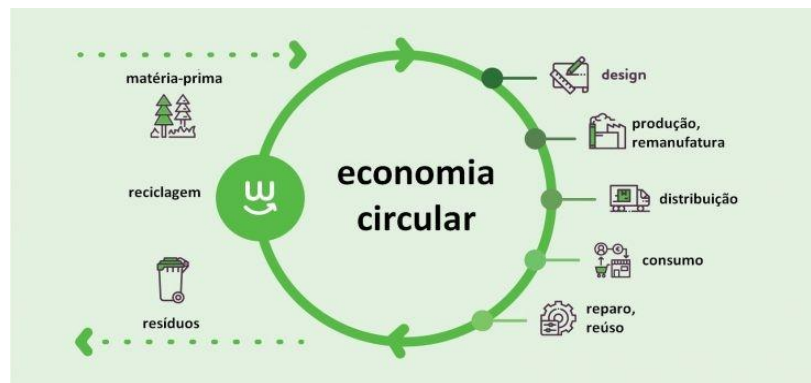


Figura 1 - Modelo de Economia Circular – [9]

Atualmente, este modelo é bastante popular devido aos seus diversos benefícios, especialmente quando comparado ao modelo de economia linear. Entre os benefícios destaca-se a proteção do meio ambiente, ou seja, a reutilização e a reciclagem levam a uma diminuição relativamente à extração de recursos da natureza o que contribui para a preservação dos mesmos, aumento a sua disponibilidade para as próximas gerações.

Além disso, a adoção da economia circular contribui para a criação de empregos, ao incentivar atividades como reparação, manutenção, reciclagem e valorização de materiais, bem como novos perfis profissionais ligados ao design sustentável e à inovação. A necessidade de repensar produtos e processos gera oportunidades em setores de serviços e cadeias de valor locais, promovendo simultaneamente a competitividade e a inovação. A nível europeu, estima-se que a implementação do modelo de economia circular possa criar cerca de 700 000 novos postos de trabalho até 2030, refletindo o impacto positivo desta abordagem em comparação com o modelo económico linear tradicional (Ellen MacArthur Foundation, 2015; European Environmental Agency, 2020) [6].

A economia verde surgiu oficialmente em 1989 com o relatório *Blueprint for a Green Economy*, publicado no Reino Unido por economistas ambientais, e foi consolidada nas décadas seguintes por organismos internacionais, como o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA/UNEP) [10]. Este modelo enfatiza a reciclagem, reutilização e eficiência energética, contribuindo para a transição para uma sociedade de baixo carbono. Enquanto a economia circular foca-se na sustentabilidade técnica e operacional do ciclo de materiais, a economia verde integra dimensões económicas, sociais e ambientais, oferecendo uma perspetiva mais ampla do desenvolvimento sustentável.

1.2.1.2 Modelo Donut

Este modelo económico foi apresentado pela primeira vez em 2012 pela economista britânica Kate Raworth como uma alternativa ao modelo de crescimento a partir do Produto Interno Bruto (PIB) [11], modelo esse que começou a ter uma maior relevância no século XX que se focava principalmente na prosperidade humana não levando em consideração certos aspetos, como por exemplo, o equilíbrio do planeta.

Através do PIB é possível quantificar o nível de produção e consumo de um país, a sua competitividade em relação ao mercado internacional, os investimentos realizados pelos setores públicos e privados, no entanto o PIB não tem a capacidade de apresentar um

prognóstico completamente fidedigno acerca do estado do país. Isto deve-se ao facto de que ao utilizarem este modelo e os seus resultados, não são levados em consideração os efeitos e consequências dos mesmos levando a situações que contribuem para desigualdades socioeconómicas e para um maior degrado a nível ambiental [11].

De forma a evitar que essas situações fossem cada vez mais recorrentes e mais significativas, foi criado um modelo que fosse eficiente e que leva essas mesmas situações em consideração estabelecendo uma relação de casualidade entre os seus indicadores, apresentando diversas características detalhadas para atingir um objetivo maior do que as métricas [11].

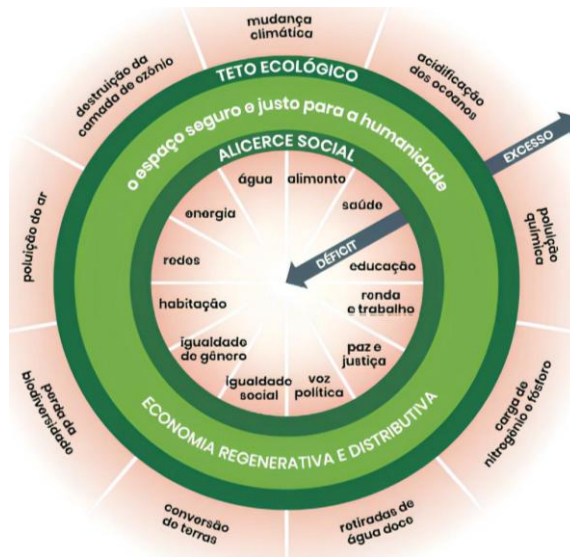


Figura 2 - Representação do modelo Donut – [11]

Este modelo económico assim como o nome indica apresenta a forma de um Donut e pode ser dividido em três principais secções, sendo elas, o alicerce social, o teto ecológico e o espaço seguro e justo para a humanidade. Este modelo económico apresenta uma abordagem visual (Figura 2) e conceitual para o desenvolvimento sustentável, representando um espaço seguro e justo para a humanidade. O “anel interior” do Donut define o mínimo social necessário para garantir bem-estar, incluindo alimentação, saúde, educação e equidade, enquanto o “anel exterior” estabelece os limites ecológicos do planeta, como emissões de gases de efeito estufa, perda de biodiversidade e uso da água. O objetivo é que a atividade económica se mantenha dentro deste espaço, evitando tanto déficits sociais quanto excessos ambientais (Raworth, 2017) [12].

Analisando a Figura 2, é possível perceber que existem aspetos abaixo do alicerce social que são denominados por déficit do bem-estar humano que correspondem aos elementos básicos da vida, ou seja, necessidades que as pessoas precisam de ter acesso para que possam viver e que devem ser assegurados de forma que o ser humano possa usufruir da vida com alguma decência/dignidade [11].

Para além do déficit do bem-estar humano, existe também os limites planetários, ou seja, os elementos que se encontram acima do teto ecológico que correspondem aos componentes que geram sobrecarga do planeta que têm origem em diversas atividades praticadas pelos

seres humanos, como a agricultura, a pecuária, o uso de fertilizantes, o consumo de energia, entre outros.

Através da utilização deste modelo, é esperado que se obtenha uma economia que possui um fluxo circular e não linear garantindo, dessa forma, que qualquer valor gerado será distribuído de forma a evitar situações de concentração quando o Homem for participante dos ciclos de vida da Terra [10].

Em comparação com a economia circular, que se concentra principalmente na eficiência de recursos e na redução de resíduos, e com a economia verde, que amplia a sustentabilidade para incluir justiça social e criação de empregos, o modelo Donut propõe um equilíbrio explícito entre necessidades humanas e limites ecológicos, oferecendo uma ferramenta estratégica para orientar políticas e decisões empresariais dentro de fronteiras seguras e justas.

1.2.2 Biorrefinaria

As biorrefinarias podem ser definidas como instalações industriais destinadas à conversão de biomassa em produtos de base biológica, incluindo bioenergia, alimentos, materiais e produtos químicos. Estes produtos podem ser posteriormente utilizados em diversos setores, como o alimentar, farmacêutico e cosmético, conferindo à biomassa um valor acrescentado significativo [13].

Atualmente, as biorrefinarias são consideradas uma alternativa mais sustentável e inovadora às refinarias convencionais, que se centram na produção de combustíveis fósseis. Ao contrário destas, as biorrefinarias utilizam matérias-primas renováveis, permitindo a obtenção de produtos quimicamente equivalentes aos derivados do petróleo ou com funcionalidades adicionais que podem ser exploradas no mercado [14].

Além disso, este tipo de indústria contribui para a economia circular, uma vez que permite a valorização de componentes que, noutros contextos industriais, seriam considerados resíduos e descartados. Através da sua conversão em produtos de interesse económico, promove-se a redução de desperdícios e a otimização do ciclo de vida dos materiais [15]. Um esquema representativo do funcionamento de uma biorrefinaria encontra-se na Figura 3.

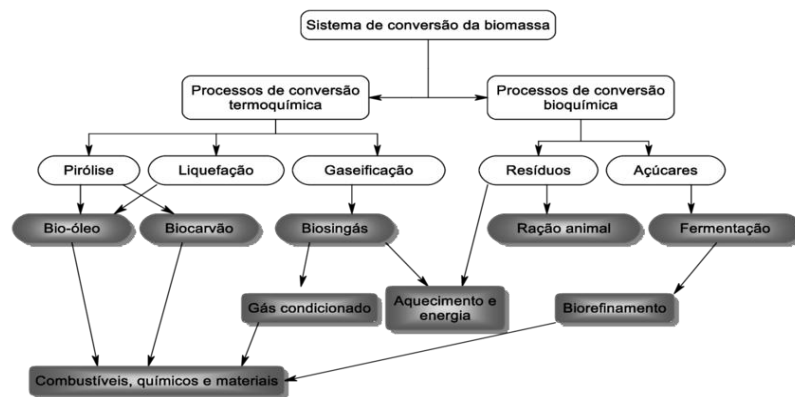


Figura 3 -Esquema representativo da operação de uma biorrefinaria – [16]

1.2.3 Biomassa

A biomassa corresponde à matéria orgânica que pode ser de origem biológica, animal ou vegetal que se pode tornar em biogás, combustível ecológico, óleos, extratos vegetais, etanol, carvão vegetal, entre outros [17] [18].

A utilização da biomassa é muito vantajosa, visto que, os processos de produção da energia obtida através da biomassa emitem poucos gases nocivos para o meio ambiente. Outras vantagens associadas à utilização da biomassa incluem o facto de ser considerada uma alternativa às fontes não renováveis e também o facto de que como se pode obter biomassa através de diversas fontes isso se traduz num menor custo de aquisição [18].

Apesar das suas vantagens, também existem desvantagens que podem ser associadas à utilização da biomassa, como por exemplo, a sua obtenção pode causar a desflorestação de certas áreas podendo se traduzir num impacto negativo a nível ambiental.

Uma outra desvantagem está relacionada com a biomassa que se encontra no seu estado sólido, visto que o seu armazenamento é mais complicado e a sua produtividade não ser tão elevada comparada a outras fontes de energia. Por essa razão muitas centrais utilizam uma combinação de biomassa com combustíveis fósseis para a produção de energia, o que implica impactos ambientais [18].

1.2.3.1 Carolo de milho

O milho (*Zea mays*) é uma das culturas agrícolas mais cultivadas e consumidas a nível global, ocupando um papel central na alimentação humana e animal, bem como na indústria agroalimentar e energética. Na União Europeia, o milho é também uma cultura de grande relevância. Em 2022, a produção registou cerca de 61 milhões de toneladas, com destaque para países como França, Itália, Roménia e Espanha, que respondem por uma parte significativa do consumo regional [19]. O milho é utilizado principalmente na alimentação animal, na produção de bioenergia e na indústria transformadora, o que reforça a importância de maximizar a eficiência do seu aproveitamento e de reduzir os resíduos gerados.

As principais razões que levam à utilização do carolo de milho para estas aplicações estão relacionadas com a sua disponibilidade em todo o mundo visto que é um resíduo que resulta da produção do milho, e também devido ao facto de que é um produto que possui características semelhantes à de materiais utilizados para isolamento térmico e/ou acústico assim como para a biomassa que é utilizada para a produção de carvão ativado [20].



Figura 4 - Produção de milho a nível mundial (2022-2023) – [21]

Ao analisar o gráfico acima (Figura 4) apresentado é possível perceber que existe uma grande produção [milhões de toneladas) de milho a nível mundial, especialmente em países como a China, Estados Unidos da América e Brasil demonstrando a disponibilidade deste produto, fundamentando as vantagens de se utilizar o carolo de milho como biomassa.

Em Portugal, no ano 2023, foi verificada uma descida relativamente à área cultivada com milho nas várias regiões do país, como pode ser evidenciado pela Tabela 1 [22].

A redução da disponibilidade do milho, pode ser um indicador da necessidade de encontrar alternativas que possam ser usadas como biomassa, caso esta descida da área cultivada se verifique nos próximos anos.

Tabela 1 - Produção de milho em Portugal (2022-2023) - [22]

Ano	Norte	Centro	Lisboa e Vale do Tejo	Alentejo	Algarve	Total
2022	38640	23780	22470	12787	59	98736
2023	35935	21979	21940	11912	21	91785
Variação	-7%	-8%	-2%	-7%	-65%	-7%

Fonte: ANPROMIS

O carolo de milho (Figura 5) apresenta-se como uma matéria-prima promissora devido à sua disponibilidade, baixo custo e composição rica em carbono e material lignocelulósico. Pode ser utilizado em diferentes áreas, na construção civil, por exemplo, para a produção de placas de isolamento térmico e acústico, aplicação que tem sido alvo de diversos estudos; e no contexto deste projeto, como biomassa, sendo submetido a um processo de ativação química e, posteriormente, a pirólise, produzindo carvão ativado.



Figura 5 - Sabugos de milho – [23]

1.2.3.2 Coneteira

A coneteira (*Hedychium gardnerianum*) é uma planta considerada invasora visto que tem afetado a vegetação nativa de certas regiões do mundo, devido ao facto de possuir resistência aos mais diversos tipos de solo e de não necessitar de iluminação solar para que se possa desenvolver [24] [25].

Esta planta pode ser encontrada em certas regiões de Portugal, principalmente nos Açores. Como é bastante abundante, os açorianos atribuem-lhe diversas funcionalidades como por exemplo, a sua utilização para enrolar o queijo da ilha ou para servir como uma base para que possa realizada a cozedura do pão [24].

Por ser considerada uma espécie invasora e conseqüentemente ameaçar o habitat de outros seres, uma das primeiras medidas de contenção foi tentar diminuir a existência desta planta nessas regiões, de forma química e/ou física, no entanto todas essas tentativas se provaram ineficazes.

Uma outra ideia consiste em utilizar a conteira como matéria-prima para criar um material que serve como alternativa ao plástico descartável, ou seja, substituir o plástico que existem em copos, pratos e tigelas por um material biodegradável, e por conseguinte, mais sustentável. A adequação da conteira para esta aplicação deve-se ao facto de o seu caule conter fibras com elevada proporção de celulose, conferindo propriedades estruturais favoráveis à produção do referido material (Figura 6) [24].



Figura 6 – Fibras do caule da conteira utilizada como biomassa (foto do autor)

1.2.4 Carvão ativado

As propriedades de adsorção do carvão são conhecidas há milhares de anos e têm sido exploradas em diferentes contextos. No Antigo Egito, por volta de 400 a.C., os habitantes da região do Nilo começaram a substituir postes de madeira em decomposição por madeira carbonizada, após descobrirem acidentalmente as propriedades antibacterianas do carvão. Além disso, utilizavam-no para melhorar o sabor da água armazenada [26].

Atualmente, esse conhecimento ancestral evoluiu para a produção de carvão ativado, um material altamente poroso formado principalmente por carbono, com pequenas quantidades de oxigénio, hidrogénio e outros elementos em traço. Ao contrário do grafite, a sua estrutura molecular é amorfa, composta por arranjos irregulares de átomos de carbono ligados por ligações covalentes em anéis aromáticos (benzenoides). Estes anéis podem formar camadas de grafeno parcialmente interligadas, originando uma rede tridimensional extremamente porosa (Figura 7).

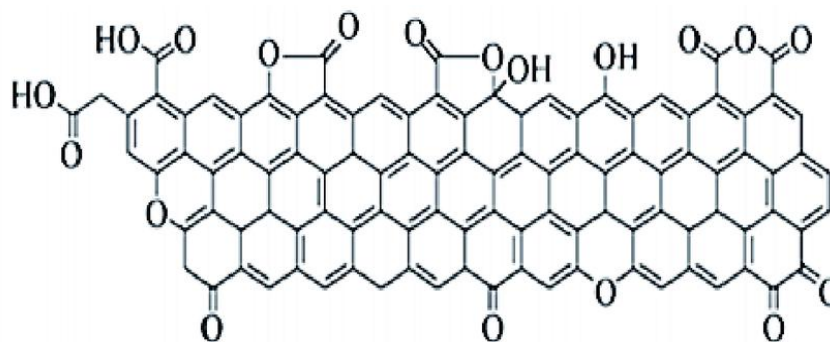


Figura 7 - Estrutura química de carvão ativado – [29]

A ativação do carvão é fundamental para que este adquira a sua elevada capacidade de adsorção. Sem este processo, o carvão apresenta uma superfície relativamente reduzida e poucos poros, limitando a sua eficácia na retenção de substâncias. Durante a ativação, formam-se numerosos poros de diferentes tamanhos, aumentando o contacto entre o carvão e as moléculas presentes no meio (Figura 7). Esta estrutura porosa permite que o carvão capture e retenha eficientemente moléculas, como contaminantes em água ou toxinas no organismo, através de interações químicas e físicas, tornando-o muito mais eficaz do que o carvão não ativado. Existem dois principais processos relativamente à produção de carvão ativado. A produção de carvão pode ser realizada por ativação física ou por ativação química. Na produção de carvão ativado, devem ser considerados diversos critérios, como a possibilidade de produzir grandes quantidades, a disponibilidade e o custo das matérias-primas, bem como a facilidade de ativação. A escolha entre ativação física ou química depende destes fatores, uma vez que cada método apresenta vantagens distintas em termos de rendimento, complexidade do processo e propriedades finais do carvão, como porosidade e capacidade de adsorção [27].

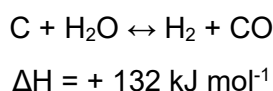
O carvão ativado também possui outras funções, dentro das quais, se destacam a remoção de impurezas que possam existir no interior do nosso organismo em casos de intoxicação, quer seja por alimentos, medicamentos, entre outros. Este composto também pode ser utilizado em produtos dentários, como por exemplo, em pasta de dentes e também para tratar de problemas a nível intestinal [27] [28]

1.2.4.1 Ativação Física

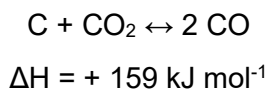
A ativação física consiste num processo térmico e é caracterizada por ser realizada em duas etapas: a carbonização ou pirólise do precursor, seguida da ativação que se realiza na presença de agentes oxidantes. Este processo, que decorre a altas temperaturas, é caracterizado por uma velocidade de reação relativamente lenta e pela capacidade de formar poros de dimensões reduzidas, aumentando assim a área superficial e a eficácia do carvão na adsorção de moléculas [30]. Ambas as etapas são realizadas a temperaturas controladas, ou seja, na carbonização a temperatura pode variar entre 400°C e 800°C, já a ativação varia entre os 800°C e os 1100°C [30].

Na ativação física do carvão, a escolha do agente oxidante desempenha um papel fundamental na formação da porosidade e na reatividade do material. Dois dos agentes mais utilizados são o vapor de água e o dióxido de carbono, cada um atuando através de reações endotérmicas que removem parcialmente átomos de carbono e criam poros.

Ativação utilizando como agente oxidante o vapor de água [31].



Ativação utilizando como agente oxidante o dióxido de carbono – [31]



O dióxido de carbono é amplamente utilizado na ativação física do carvão porque a sua velocidade de reação a altas temperaturas é relativamente lenta, o que permite um controle mais preciso do processo de formação de poros, evitando a degradação excessiva do material. Além disso, a utilização do CO_2 favorece a formação de poros mais estreitos e uniformes, essenciais para aumentar a área superficial do carvão e, conseqüentemente, a sua capacidade de adsorção de moléculas pequenas [30].

1.2.4.2 Ativação Química

A ativação química é realizada só numa etapa, ou seja, a carbonização e ativação ocorrem em simultâneo. Neste processo são utilizados agentes químicos ativantes que funcionam como agentes de desidratação e oxidação. Alguns exemplos destes agentes químicos incluem ácido fosfórico (H_3PO_4), O hidróxido de potássio (KOH) e o cloreto de zinco (ZnCl_2) [30].

O ácido fosfórico tem vindo a ser cada vez mais utilizado como agente de ativação química do carvão em alternativa ao cloreto de zinco devido à sua elevada polaridade, que permite controlar de forma mais eficaz as interações químicas e físicas entre o precursor e a solução durante o processo de carbonização. Esta polaridade facilita a formação de ligações químicas com os grupos funcionais do material, promovendo a criação de ligações cruzadas que estabilizam a estrutura durante o aquecimento e evitam o colapso da rede porosa. Além disso, a interação do ácido com o carbono favorece a formação de poros uniformes e com dimensões ajustáveis, bem como a introdução de grupos funcionais oxigenados na superfície, aumentando a capacidade do carvão para adsorver moléculas polares em meios aquosos. O ácido fosfórico fornece uma maior eficácia relativamente à produção de mesoporos o que se traduz num maior volume de esporos assim como um maior rendimento na produção de carvão ativado e ultimamente o ácido fosfórico, em termos ambientais também é menos nocivo que o cloreto de zinco [27], [32].

Ao comparar os processos de ativação química e física do carvão ativado, observa-se que a ativação química oferece diversas vantagens. Este método é caracterizado por os seus tempos de ativação serem de menor duração e temperaturas mais baixas em comparação com a ativação física. Além disso, a ativação química permite um maior controlo sobre a estrutura porosa do carvão, resultando em uma área superficial específica mais elevada e uma distribuição de poros mais uniforme [32].

1.2.5 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico, ou seja, possui uma combinação de processos químicos e térmicos e tem como principal característica o facto de se realizar sem a presença de oxigénio. Durante este processo, a matéria volátil presente na biomassa é convertida em gás, enquanto o produto sólido resultante, rico em carbono, retém a fração inorgânica da biomassa, incluindo os nutrientes (nitrogénio, fósforo e potássio) que irão permitir que o carvão possa ter diversas finalidades.

Este processo é importante visto que impede que os nutrientes da biomassa se transformem em cinza, tal como acontece em outros processos tais como, a combustão e a gasificação [33].

O processo da pirólise pode ser classificado com base na sua temperatura, razão de aquecimento e tempo de residência. Tendo em conta esses parâmetros, a pirólise pode ser lenta, intermediária ou rápida (Tabela 2).

Tabela 2 - Variáveis operacionais consideradas nos diferentes tipos de pirólise – [34]

Parâmetros do processo	Tipos de Pirólise		
	Lenta	Intermediária	Rápida
Razão de aquecimento (°C/min)	0,1-1	1-10	10-200
Temperatura (°C)	400-500	500-650	850-1250
Tempo de residência (s)	1500-1800	15-25 s	1-10 s

Também existe um processo de pirólise denominado por pirólise catalítica que é realizada na presença de um catalisador. A principal função do catalisador é reduzir o tamanho das porções do material, o que permite diminuir tanto a temperatura como o tempo, constituindo uma das vantagens desta abordagem [35]. Uma outra vantagem associada a este processo consiste na possibilidade de escolher o catalisador de modo a obter um maior rendimento do processo em questão.

No entanto, à semelhança de outros processos, existe uma desvantagem que corresponde ao custo envolvido, principalmente o investimento necessário para adquirir o catalisador desejado. A nível ambiental, este processo é menos nocivo devido à existência de catalisadores que quando utilizados produzem menos resíduos durante o processo [35].

1.2.6 Catálise

A catálise é o processo pelo qual a velocidade de uma reação química é aumentada através da adição de uma substância denominada catalisador, sem que este seja consumido no processo. Os catalisadores, no entanto, podem perder a sua atividade ao longo do tempo, especialmente quando utilizados repetidamente, devido à sua degradação progressiva em reações secundárias [36].

A velocidade de uma reação química depende da sua energia de ativação bem como da sua temperatura, portanto se um catalisador aumenta a velocidade de uma reação significa que a energia de ativação irá também sofrer algum tipo de alteração e neste caso, irá diminuir [37].

Os catalisadores têm também a capacidade de modificar o mecanismo da própria reação, no entanto a energia de Gibbs da reação não sofre qualquer tipo de alteração, ou seja, se a reação for termodinamicamente desfavorável, continuará a ser desfavorável mesmo na presença de um catalisador [38].

Os catalisadores possuem diversas propriedades importantes, como por exemplo, a atividade, a estabilidade e a seletividade. Esta última é de elevada importância, visto que corresponde à capacidade que o catalisador possui em formar quantidades elevadas do produto, limitando a ocorrência de reações secundárias, evitando a formação de produto não desejado [38].

De acordo com a fase em que se encontra o catalisador, a catálise pode ser heterogênea ou homogênea. Uma catálise é considerada heterogênea quando o catalisador se encontra numa fase diferente da dos reagentes (por exemplo, o catalisador encontra-se no estado sólido e reagentes no estado líquido), enquanto numa catálise homogênea, tanto o catalisador quanto os reagentes se encontram na mesma fase (por exemplo, quando o catalisador e os reagentes se encontram no estado líquido).

Existem algumas vantagens nos catalisadores heterogêneos, como por exemplo, o facto de serem sólidos, serem mais resistentes à temperatura e por serem mais fáceis de realizar a sua separação dos produtos da reação após esta se encontrar finalizada. Já os catalisadores homogêneos possuem como vantagem a sua elevada seletividade, no entanto uma das maiores desvantagens em relação a este tipo de catalisador é o facto de que como o catalisador se encontra na mesma fase que os produtos da reação, muitas vezes é difícil a sua recuperação, podendo levar à sua perda

1.2.6.1 Membranas de polímeros de microporosidade intrínseca (PIM)

As membranas poliméricas são materiais finos e seletivos que permitem a separação de substâncias com base em propriedades físicas ou químicas, como tamanho molecular, carga ou solubilidade. Podem ser utilizadas em processos de filtração, separação de gases, purificação de líquidos ou como suportes catalíticos. Relativamente à sua matriz, existem três tipos principais: matriz mista, bioinspirada, quando são projetadas com base em sistemas biológicos naturais, e membranas baseadas em polímeros de microporosidade intrínseca (PIM) [39].

Os PIM constituem um grupo de polímeros caracterizados por uma estrutura rígida e altamente contorcida, que cria microporosidade intrínseca ao impedir o empacotamento eficiente das cadeias poliméricas. Esta estrutura confere às membranas baseadas em PIM elevada permeabilidade e seletividade, permitindo maior eficiência nos processos de

separação. Além disso, podem alterar parcialmente a sua conformação em determinadas condições, aumentando a rigidez e a eficiência da membrana. Estas membranas apresentam vantagens como elevada seletividade, eficácia e redução na produção de resíduos ou impurezas, embora tenham limitações, como estabilidade reduzida perante condições extremas de pH e temperatura e risco de obstrução [40].

Para além da produção de membranas, os PIM podem ser aplicados em processos químicos, armazenamento de energia (baterias), filtração e adsorção [41].

1.2.6.2 Membranas catalíticas de álcool polivinílico (*Polyvinyl Alcohol* PVA)

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético obtido a partir da hidrólise completa ou parcial do PVAc (acetato de polivinilo), por transesterificação ou aminólise. Este polímero é amplamente utilizado na área biomédica visto que possui baixa toxicidade, elevada biocompatibilidade e permeabilidade a oxigénio e nutrientes essenciais. Contudo, a sua baixa estabilidade em meio aquoso limita algumas das suas aplicações nesta área [42].

Outra aplicação do PVA consiste na sua utilização como matéria-prima para a produção de membranas catalíticas, devido ao seu baixo custo e à sua elevada estabilidade química, mecânica e térmica. Além disso, é um composto bastante hidrofílico, ricos grupos hidroxilos o que o torna compatível com catalisadores homogéneos [43].

1.2.6.3 Membranas catalíticas de K-carragenano

As carragenanos são polímeros naturais que normalmente são obtidos através de extração de certas algas vermelhas que pertencem à ordem Gigartinales. Estes polímeros podem apresentar diferentes estruturas químicas, devido a vários fatores, incluindo a espécie da alga, a fase do seu ciclo de vida e o método de extração que seja utilizado. Esta variabilidade a nível da estrutura fornece às carragenanos diferentes propriedades funcionais, como gelificação, viscosidade e capacidade de retenção de água, o que faz com que sejam amplamente utilizadas em diversas indústrias como a alimentar, farmacêutica e cosmética [44].

1.2.6.4 Reações de esterificação

No contexto deste projeto, foi necessário observar o comportamento do carvão produzido como catalisador de reações de esterificação, levando à produção de aromas (aroma de maçã, banana e laranja). Nestas reações foram utilizado o ácido acético e os álcoois 1-hexanol, o 1-octanol e o 3-metil-1-butanol também designado como álcool isoamilico e como padrão foi utilizado o undecano.

A reação de esterificação é um dos métodos utilizados para obter ésteres, resultando da reação entre um ácido carboxílico e um álcool. Normalmente o ácido utilizado é o ácido sulfúrico por ser um ácido forte, capaz de aumentar a taxa de conversão [32] [45]. Nestas reações é preferível utilizar um catalisador uma vez que, sem ele, a reação pode demorar dias até se completar. No entanto, a utilização de certos compostos como catalisador pode provocar alguns inconvenientes, como a dificuldade na separação e purificação dos produtos, corrosão do equipamento e outros efeitos indesejáveis [32]. Para representar e descrever a cinética associada a estas reações foram utilizados dois modelos cinéticos, o modelo Pseudo Homogéneo e o modelo Eley-Rideal.

Os ésteres, principais produtos das reações de esterificação, apresentam aplicações em diversas indústrias, incluindo a alimentar, a cosmética e a de lubrificantes. O facto de estes compostos serem utilizados deve-se às suas propriedades físico-químicas, nomeadamente a solubilidade em água, que está relacionada com o comprimento da cadeia carbónica, ou seja, cadeias mais curtas conferem maior solubilidade, enquanto cadeias mais longas tendem a ser menos solúveis. Esta característica permite ajustar os ésteres a diferentes finalidades industriais, conferindo-lhes versatilidade e funcionalidade específicas [45].

Os ésteres também apresentam pontos de ebulição mais baixos em comparação com álcoois e ácidos carboxílicos que possuam uma massa molecular semelhante. A principal razão para um ponto de ebulição mais baixo está relacionada com as ligações Van der Waals que se encontram de forma predominante nos ésteres e como estas são mais fracas que as ligações de pontes de hidrogénio presentes nos álcoois e ácidos.

1.3 Técnicas de caracterização do carvão

1.3.1 Adsorção de azoto a 77K

A adsorção é um processo em que componentes (adsorvatos) que se encontram em fase gasosa ou líquida são transferidos para uma superfície de uma fase sólida (adsorvente). A transferência dos componentes entre as diferentes fases deve-se principalmente à sua força motriz que corresponde à diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente por isso quanto maior a superfície mais eficiente será a adsorção [47].

Para além do tamanho da superfície outros parâmetros influenciam a adsorção, incluindo a porosidade do adsorvente, a distribuição do tamanho do poro e a temperatura do sistema [48].

Existem dois tipos principais de adsorção, a adsorção física ou fisorção e adsorção química ou quimissorção. A principal diferença entre estes tipos de adsorção reside na natureza das forças envolvidas. Na fisorção, as forças que mantêm os componentes adsorvidos à superfície são de natureza física, como as forças de Van der Waals. Já na quimissorção, a interação entre os componentes e a superfície do adsorvente é de natureza química, envolvendo, por exemplo, ligações covalentes [48].

No estudo da adsorção em carvão ativado, a análise do comportamento do adsorvato na superfície do carbono é fundamental para compreender a capacidade e eficiência do material. Para isso, recorrem-se às isotérmicas de adsorção, que permitem avaliar como a quantidade de substância adsorvida varia com a pressão à temperatura constante.

As isotérmicas de adsorção são representações gráficas que relacionam dois parâmetros principais: a pressão relativa (p/p_0), em que p_0 corresponde à pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio [49], e a quantidade de substância adsorvida (n_a), que indica a capacidade do adsorvente de reter o adsorvato.

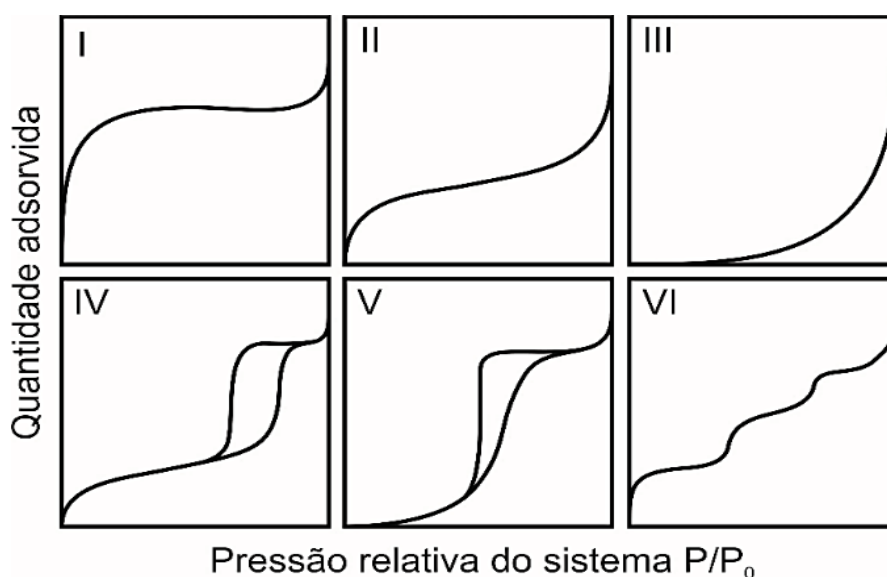


Figura 8 - Representação dos seis tipos clássicos de isotérmicas de adsorção – [50]

Isotérmica de tipo I – representa a adsorção química visto que o valor limite simboliza a formação de uma camada monomolecular adsorvida nos centros ativos.

Esta isotérmica corresponde ao mecanismo de adsorção em microporos, característica de materiais considerados microporosos, como é o caso de carvões ativados. Ainda existe a formação de um patamar que representa o enchimento completo dos microporos [49] [32].

Isotérmicas de tipo II e III – descrevem a adsorção em multicamadas (adsorção física) e podem ocorrer em sólidos com diferentes porosidades, como por exemplo, sólidos não porosos, macroporosos e sólidos que possuam mesoporos cuja geometria permita a condensação na pressão de saturação [49].

Isotérmicas de tipo IV e V - Apresentam um patamar quando o valor de pressão relativa é elevado, o que simboliza a ocorrência de condensação capilar assim como o enchimento de todos os poros em sólidos que possuam mesoporos [32].

Isotérmica do tipo VI – também designada por isotérmica em degraus visto que cada degrau corresponde à formação de uma camada a diferentes pressões relativas. É uma isotérmica que ocorre em materiais não porosos onde a adsorção é realizada em multicamadas.

É importante referir que tanto a isotérmica de tipo III como a isotérmica de tipo V são menos comuns, visto serem características da adsorção de H₂O ou de alcanos em polímeros, ou seja, em situações onde as ligações gás-sólidos são muito fracas.

1.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR*)

O FTIR é uma técnica analítica de espectroscopia que permite obter um espectro de absorção ou emissão de radiação infravermelha com número de onda entre 4000 e 400 cm⁻¹, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura química de um material. As amostras analisadas podem estar nos estados sólido, líquido ou gasoso.

No FTIR, a quantidade de luz absorvida pela amostra é determinada através da utilização de uma matriz ou “*range*” de frequências, permitindo medir a radiação absorvida a diferentes comprimentos de onda. Durante a análise, podem ser utilizadas matrizes adicionais para ampliar a variedade de dados obtidos, que são posteriormente processados e armazenados num computador na forma de um interferograma [51].

Uma das principais limitações relacionadas com o FTIR está relacionada com a fraca capacidade de penetração da radiação infravermelha em amostras que possuam até algumas dezenas de milímetros. De forma a ultrapassar esta limitação pode ser utilizada uma técnica de espectroscopia complementar ao FTIR, que utiliza o método de Reflectância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance, ATR*) passando o método a designar-se por ATR-FTIR que mede o sinal refletido da amostra.

1.3.3 Cromatografia gasosa (CG)

A cromatografia é uma técnica bastante útil para a deteção, separação e purificação de analitos, que se encontram presentes em diferentes matrizes, permitindo a sua análise de forma qualitativa e quantitativa. Com o objetivo de identificar diversos compostos em variadas matrizes, foram desenvolvidas novas abordagens na análise cromatográfica, destacando-se a cromatografia gasosa, atualmente amplamente utilizada em áreas de investigação como biologia, microbiologia, biotecnologia, bioquímica, entre outras [52].

O sistema de cromatografia gasosa é principalmente constituído por quatro partes, sendo elas, a unidade de injeção local onde se introduz a amostra, o forno onde se encontra a coluna capilar (fase estacionária), a fonte de ionização e o detetor (Figura 10). A fase móvel é composta por um gás inerte, normalmente, o hélio.

Na coluna capilar irá decorrer a separação dos analitos que será realizada com base na volatilização de cada composto, das suas interações com a fase estacionária, ponto de ebulição e da temperatura de volatilização [52].

Após a passagem dos analitos pela fase estacionária, estes serão transferidos para a fonte de ionização que é responsável pela conversão desses compostos em iões através de técnicas como ionização química, por *electrospray* ou por impacto eletrónico.

Após o processo de ionização, os analitos serão convertidos em sinais eletrónicos pelo detetor que posteriormente serão transmitidos para um software responsável por os em picos cromatográficos que irão constituir o cromatograma. Através da análise da área dos picos, da sua altura e do tempo de retenção será possível identificar e quantificar os compostos que se encontram presentes na amostra [52].

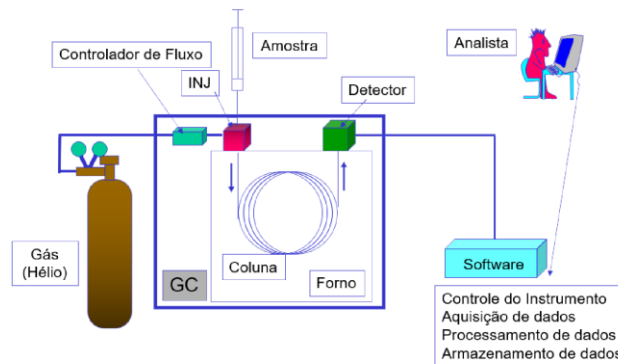


Figura 9 – Esquema representativo de um equipamento de cromatografia gasosa – [53]

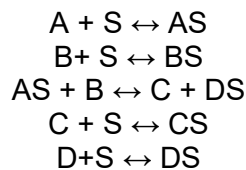
1.4 Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos são representações matemáticas que descrevem a velocidade e o mecanismo das reações químicas ou processos biológicos ao longo do tempo. Permitem prever a evolução de sistemas complexos, avaliar a eficiência de reações e comparar diferentes condições experimentais. Existem diversos modelos que são amplamente utilizados em áreas como química, bioquímica, engenharia de processos e biotecnologia, sendo fundamentais para a otimização de processos, planejamento de experiências e interpretação de resultados experimentais.

1.4.1 Modelo Eley-Rideal

Através deste modelo é sugerido que entre dois reagentes (A e B) apenas um deles é sujeito a um processo de adsorção que se realiza na superfície do catalisador, apesar de ambos os compostos terem a possibilidade de interagir com os centros ativos presentes no catalisador [54].

O mecanismo utilizado para descrever este modelo é o seguinte – [32]



A taxa de reação ($-r'_A$) é obtida da seguinte forma – [32]

$$-r'_A = k'_s \left(C_{AS}C_B - \frac{C_C C_{DS}}{K_S} \right) \Leftrightarrow -r'_A = k'_s \left(K_A C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_S} \right) C_S$$

O balanço ao reator é representado desta forma – [32]

$$\begin{aligned} r'_A W &= \frac{dN_A}{dt} \Leftrightarrow r'_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} \Leftrightarrow r'_A = -\frac{N_{A0}}{W} \frac{dX}{dt} \Leftrightarrow -r'_A = C_{A0} \frac{V}{W} \frac{dX}{dt} \\ &\Leftrightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{-r'_A W}{C_{A0} V} \end{aligned}$$

A equação utilizada para representar a concentração total de centros ativos – [32]

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D}$$

E se substituir na equação da taxa de reação – [31]

$$-r'_A = \frac{k'_S \left(K_A C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_S} \right) C_t}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)}$$

Considerando que

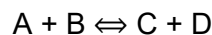
$$\begin{aligned} k'_{ap} &= k'_S K_A C_t \\ Ke_{ap} &= \frac{K_A K_S}{K_D} \\ C_A &= C_{A0}(1 - X) \\ C_{B0} &= C_{A0}(\theta_B - X) \\ C_C &= C_D = C_{A0}X \end{aligned}$$

Tendo em consideração o balanço ao reator, a taxa de reação, as suposições apresentadas anteriormente e aplicando o método de Euler obtemos a equação utilizada para calcular a conversão através do modelo Eley-Rideal [32].

$$X_{i+1} = X_i + \frac{\frac{W}{V} k'_{ap} C_{A0} \left[(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{Ke_{ap}} \right]}{1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + (K_C + K_D) C_{A0} X_i} \Delta t$$

1.4.2 Modelo Pseudo-Homogéneo

De acordo com a literatura, este modelo considera que a reação ocorre apenas no estado físico líquido, ou seja, a reação ocorre de forma uniforme em toda a superfície e apenas entre moléculas não-adsorvidas. A reação química pode ser representada pela seguinte equação [32].



Com este modelo a taxa de reação é representada da seguinte forma – [32]

$$-r'_A = k'_{ap} \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{Ke_{ap}} \right)$$

Se se considerar que não exista a presença de produtos no início

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0}(1 - X) \\ C_B &= C_{A0}(\theta_B - X) \\ C_C &= C_D = C_{A0}X \end{aligned}$$

A taxa de reação pode, assim, ser representada como – [32]

$$-r'_A = k'_{ap} C_{A0}^2 \left[(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right]$$

Neste modelo, o balanço ao reator é o seguinte

$$\begin{aligned} r'_A W = \frac{dN_A}{dt} &\Leftrightarrow r'_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} \Leftrightarrow r'_A = -\frac{N_{A0}}{W} \frac{dX}{dt} \Leftrightarrow -r'_A = C_{A0} \frac{V}{W} \frac{dX}{dt} \\ &\Leftrightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{-r'_A W}{C_{A0} V} \end{aligned}$$

Considerando o balanço ao reator, a taxa de reação e aplicando o método de Euler a equação que leva à determinação da taxa de conversão através do modelo Pseudo-Homogéneo é a seguinte

$$X_{i+1} = X_i + k'_{ap} \frac{W}{V} C_{A0} \left[(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{eap}} \right] \Delta t,$$

2 REAGENTES E MÉTODOS

2.1 Reagentes utilizados

Foram utilizados equipamentos e reagentes típicos de um laboratório de investigação, garantindo sempre o cumprimento rigoroso das normas de segurança e o uso adequado de equipamentos de proteção individual (EPI). Os reagentes mais específicos utilizados neste trabalho encontram-se detalhados na Tabela 3.

Na tabela abaixo representado, encontram-se todos os reagentes que foram utilizados no decorrer deste projeto nos diversos procedimentos

Tabela 3 - Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais

	Reagentes	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Ativação química	Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	98	Panreac
Preparação de membranas	Acetato de Polivinila (PVA)	(C ₄ H ₆ O ₂) _n	85-124	Sigma-Aldrich
	N,N - Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	73.09	Fluka
	Dimetilsulfóxido	C ₂ H ₆ OS	78.13	Honeywell
	Diisocianato de Hexametileno	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	168.19	TCI
	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96.0846	Acros Organics
	Metanol	CH ₃ OH	32.04	Honeywell
	K - Carragenina	(C ₂₄ H ₃₆ O ₂₅ S ₂) _n	-	Sigma-Aldrich
	Gluteraldeído	C ₅ H ₈ O ₂	100.12	Sigma-Aldrich
	Etanol	C ₂ H ₆ O	46.07	Honeywell
	Clorofórmio	CHCl ₃	119.38	VWR Chemicals
Catálise	Ácido acético	CH ₃ COOH	60.05	Honeywell
	1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102.17	Merck
	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130.23	Merck
	3-metil-1-butanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	88.148	Sigma-Aldrich
	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	156.31	Sigma-Aldrich
	Acetona	C ₃ H ₆ O	58.08	Honeywell

2.2 Métodos

2.2.1 Ativação química da biomassa

Para o processo de ativação química foi utilizado um rácio de 1:4 e por isso foi necessário pesar 4 g da biomassa e de seguida adicionar aproximadamente, 7,12 ml de ácido fosfórico e 10 ml de água.

Após preparar essa mistura deve-se aquecer a mesma durante 2 horas a 50°C e, em seguida, aquecer a 120°C também durante 2 horas (Figura 10). Após o processo de aquecimento estiver concluído, a biomassa ativada tem que se colocada na estufa (a 80°C) até ao dia seguinte.



Figura 10 – Montagem experimental onde ocorreu a ativação química da biomassa

2.2.2 Pirólise da biomassa ativada

Após retirar a biomassa ativada da estufa no dia seguinte, é realizada a sua transferência para o reator de quartzo, que deve ser colocado no forno apropriado para a realização da pirólise.

Antes do início do processo, tem de se colocar o termopar no interior do forno e deve se definir o caudal de azoto que será utilizado (74,6 a 100 ml/min). De seguida, através da utilização do controlador de temperatura, define-se a rampa de aquecimento, ou seja, aquecimento durante 100 minutos (1h 40 min) até chegar aos 500 °C e depois manter essa temperatura durante 120 minutos (2h) (Figura 11). Logo após o processo se encontrar finalizado, permitir que o forno arrefeça (até aproximadamente 80°C) para que seja possível executar a remoção do reator que se encontra no interior do forno

Após a remoção, o carvão presente no interior do reator é transferido para um copo de 600 ml com o auxílio de água. Adiciona-se um volume adicional de água para permitir que o carvão comece a sedimentar.



Figura 11 - Forno onde se realizou a pirólise

2.2.3 Lavagem dos carvões

Este processo começa a ser realizado no dia seguinte ao da pirólise.

Primeiramente tem de se medir o pH da mistura de carvão e água. Caso o pH for menor de 6, a água é descartada e é adicionado um novo volume de água. De seguida, a solução é submetida a uma agitação constante, à temperatura ambiente, durante 30 a 60 minutos para que logo após seja feita a medição do pH da solução.

Este protocolo deve ser repetido até que seja atingido um pH maior ou igual a 6.

2.2.4 Filtração dos carvões

Este processo é realizado após o carvão se encontrar a um pH maior ou igual a 6.

Recorta-se o papel de filtro de forma que tenha as dimensões apropriadas para ser colocado no interior do funil de filtração. De seguida coloca-se o funil no topo do kitasato procedendo-se à filtração a vácuo (Figura 13). O papel de filtro é colocado numa caixa de Petri e levado à estufa (80°C) até ao dia seguinte. No dia seguinte, o carvão, que se encontra seco, é transferido para um frasco apropriado e propriamente rotulado.

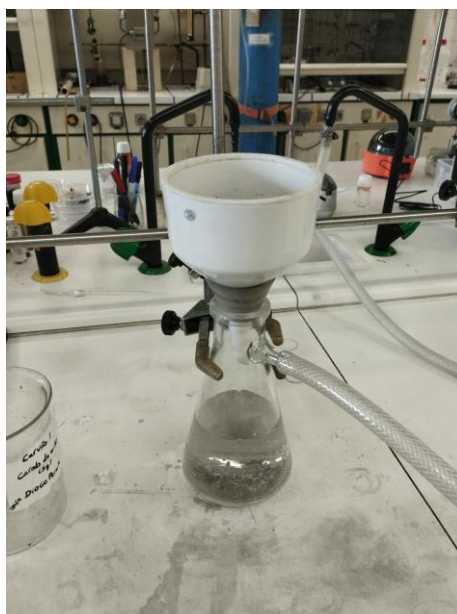


Figura 12 - Filtração a vácuo do carvão

Tabela 4 - Parâmetros experimentais referentes à produção de carvão ativado

Tipo de carvão ativado	Peso da biomassa (g)	Volume de ácido fosfórico (ml)	Volume de água (ml)	Tempo total de ativação química (h)	Tempo total de pirólise (h)	pH
Conteira	4	7,12	10	4	4	≥6
Carolo de milho	4	7,12	10	4	4	≥6

2.2.5 Produção de membranas de álcool polivinílico (PVA)

Preparar uma solução a 6 % (m/m) contendo 1 g de PVA, 12,3 mL de dimetilformamida (DMF) e 3 mL de DMSO (dimetilsulfóxido), e colocá-la num banho de óleo a 110 °C até o polímero se dissolver completamente. De seguida, adicionar cerca de 0,05 g de catalisador e manter a solução a 90 °C durante 30 minutos com agitação a 1000 rpm. Posteriormente, verter a solução para uma caixa de Petri e colocá-la numa câmara de humidade controlada, conservando-a no frigorífico durante a noite.

No dia seguinte, é necessário retirar a solução e realizar a sua imersão numa outra solução que contém 24,6 mL de DMF, 6 mL de DSMO e diferentes quantidades de reticulante diisocianato de hexametileno (HDI) e furfural (FUR). A imersão tem uma duração de 24 horas. Após a imersão, realiza-se a troca de solvente, imergindo a solução em metanol de 30 em 30 minutos durante 2 horas. Após a troca de solvente, deixar as membranas a secar à temperatura ambiente até serem utilizadas em reações de catálise (Figura 13).



Figura 13 - Membrana de PVA

2.2.6 Produção de membranas de k- carragenano

Adicionar a 20 ml de água cerca de 0,4 g do polímero (k-carragenano) com cuidado para evitar a formação grumos que possam comprometer a viabilidade futura da membrana. Aquecer a mistura a uma temperatura entre 60-70°C para que o polímero se dissolva por completo. O tempo de dissolução pode não ser constante e por isso deve ser estipulado por quem executa o processo. Neste contexto, o tempo de dissolução estipulado foi de 90 minutos (1h 30 min).

Depois da dissolução, o catalisador é adicionado à mistura e esta fica em agitação durante 24h. Após as 24h, tem de ser adicionado à mistura, gota a gota, a partir de uma solução a quantidade necessária de glutaraldeído e furfural que posteriormente será agitada durante 5 a 10 minutos e será realizado um processo de moldagem numa caixa de Petri.

Após o casting aguardar 30 minutos para que a membrana fique solidificada e possa ser realizada a troca de solvente, utilizando diferentes quantidades de etanol e água durante 2 horas. Por fim, as membranas vão ficar guardadas em etanol.

2.2.7 Produção de membranas de Polímero de Microporosidade Intrínseca (PIM)

Pesar 0,5 g de PIM para um pequeno frasco e adicionar de 12,8 ml de clorofórmio, agitar durante 2 horas, à temperatura ambiente. Após o PIM se encontrar dissolvido, adicionar 0,05 g de catalisador ficando em agitação durante mais 1 hora, de forma a garantir a homogeneização do catalisador.

Após 1 hora foi realizado a moldagem, ou seja, a mistura foi colocada numa caixa de Petri e armazenada à temperatura ambiente para ser utilizada nos ensaios catalíticos.

2.3 Técnicas de caracterização de carvões

2.3.1 FTIR

O método de FTIR foi utilizado para caracterizar os carvões produzidos a partir do carolo de milho e da conteira, bem como as membranas poliméricas obtidas neste projeto. Para a análise, recorreu-se ao programa Spectrum e verificaram-se os parâmetros do equipamento antes da utilização, nomeadamente o número de scans, que neste caso foi definido como 16.

No decorrer do processo ter sempre em atenção, antes da realização do scan da amostra, a *force gauge* que não deve ser inferior a 60 para que assim possa se obter um melhor espectro referente à amostra em questão. Após cada scan feito, o ficheiro com o espectro obtido deve ser identificado. Nestes espectros o número de onda variou entre 4000 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹. Antes de analisar novas amostras, o equipamento foi limpo com etanol para evitar danos e contaminação dos espectros.

2.3.2 Testes de inchamento (*Swelling*)

Estes testes foram realizados com o intuito de estudar o comportamento das membranas quando se encontram imersas em etanol e em água.

Cortar uma porção da membrana com um 1 cm de largura e 1 cm de comprimento, medir a sua espessura, pesar e de seguida mergulhar a mesma em etanol durante 24 horas a 30°C.

Após as 24 horas, voltar a medir as dimensões da membrana imersa, medir a espessura e pesar para que depois seja possível calcular a percentagem de inchamento.

O mesmo procedimento é repetido, passo a passo, a única diferença é que a membrana será imersa em água.

$$\% \text{ de inchamento} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{final}}} * 100\%$$

$$\% \text{ de inchamento} = \frac{V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}}{V_{\text{final}}} * 100\%$$

2.3.3 Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados com o principal objetivo de poder perceber como o carvão produzido funcionava como catalisador livre e também quando se encontrava incorporado nas membranas. Estes ensaios também permitiram comparar a taxa de conversão obtida através da utilização do carvão na presença de diferentes álcoois (1-hexanol, 1-octanol e 3-metil-1-butanol).

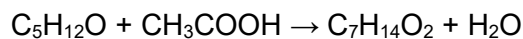
Reação para a produção de acetato de hexilo



Reação para a produção de acetato de octila



Reação para a produção de acetato de isoamilo (acetato de isopentilo)



Em todos os ensaios foi utilizado o ácido acético, e o mesmo padrão, o undecano, no entanto, o volume de padrão foi diferente tendo em conta o álcool utilizado (Tabela 5).

O volume final de álcool e de padrão são diferentes em cada reação porque o número de moles do ácido é 0,2623 mol, o número de moles do álcool 0.0956 mol e a massa de padrão é ¼ da massa de álcool utilizado.

Os álcoois utilizados são diferentes logo possuem massas volúmicas diferentes e por isso mesmo para respeitarem o número de moles necessário terão que ser utilizados determinados volumes. Para além da massa volúmica, estes compostos também possuem massas molares diferentes o que irá resultar em massas com valores diferentes, logo, a massa e por consequência, o volume de padrão também apresentará valores diferentes.

Tabela 5 - Dados utilizados para a determinação dos volumes dos compostos utilizados nos ensaios catalíticos

Compostos	Massa volúmica (g/cm ³)	Massa molar (g/mol)	Massa (g)
1-Hexanol	0,814	102,177	9,768
1-octanol	0,824	130,23	12,44
Álcool isoamílico	0,810	88,148	8,42
Undecano (padrão)	0,74	156,31	¼ do álcool

Tabela 6 - Volume dos compostos utilizados nos ensaios catalíticos

	V álcool	V ácido	V padrão
Reação com 1-hexanol	12 ml	15 ml	3.3 ml
Reação com 1-octanol	14.77 ml	15 ml	4.20 ml
Reação com 3-metil-1-butanol	10.39 ml	15 ml	2.84 ml

Para iniciar o ensaio catalítico, adicionam-se num balão de fundo redondo com duas tubuladuras o ácido acético, o padrão e o álcool correspondente, e coloca-se o balão num banho de óleo a 70 °C com agitação a 250 rpm (Figura 14). De seguida, adicionam-se 0,2 g de catalisador e retira-se uma primeira amostra para marcar o início da reação. Durante a reação, retiram-se amostras aos 30 min, 1 h, 2 h, 3 h e até completar 29 h. Cada amostra é colocada num Eppendorf, centrifugada por alguns minutos, e o sobrenadante é transferido para um frasco próprio para cromatografia gasosa (CG) sendo posteriormente armazenado no frigorífico até à análise.



Figura 14 - Montagem experimental para a realização de um ensaio catalítico

Os primeiros ensaios catalíticos, incluindo aqueles com membranas foram realizados a 70°C, enquanto outros ensaios catalíticos foram realizados a 90°C, com o objetivo de avaliar e comparar o efeito da temperatura na taxa de conversão ao longo de 29 h de reação.

Nos ensaios catalíticos com membranas, algumas foram reutilizadas, para apurar se a reutilização permitia manter ou mesmo aumentar a taxa de conversão.

Os ensaios catalíticos foram identificados com as iniciais DP, seguidas de um número correspondente à ordem em que foram realizados. As especificações detalhadas de cada ensaio encontram-se disponíveis na secção Anexos.

2.3.4 Determinação da área específica aparente

A determinação da área específica aparente (ABET) dos volumes porosos e da distribuição do tamanho de poros foi realizada com base nas isotérmicas de adsorção de N₂ a -196°C, obtidas no equipamento ASAP 2010 (Micromeritics). Esse aparelho realiza os processos de adsorção e dessorção de azoto em amostras previamente degaseificadas sob vácuo. A degaseificação consistiu num tratamento térmico a 120 °C, realizado durante, no mínimo, 12 horas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do carvão

3.1.1 Rendimento da produção do carvão

Segue-se a apresentação dos rendimentos obtidos na produção de carvão a partir de carolo de milho e conteira, permitindo avaliar a eficiência do processo de pirólise para cada matéria-prima

$$\text{Rendimento } (\eta) = \frac{m \text{ carvão ativado}}{m \text{ biomassa}} * 100 \%$$

Rendimento da produção de carvão ativado através do carolo de milho

$$\text{Rendimento } (\eta) = \frac{1,2044}{4} * 100\% = 30,11\%$$

Rendimento da produção de carvão ativado através da conteira

$$\text{Rendimento } (\eta) = \frac{1,0981}{4} * 100\% = 27,45\%$$

Desvio padrão referente à produção do carvão de conteira

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-x_i)}{N}} = \sqrt{\frac{(4-1.2044)+(4-1.0821)+(4-1.1132)+(4-1.2014)+(4-1.2831)}{5}} = 1,68$$

Os resultados indicam que os rendimentos obtidos não são elevados: das 4 g de biomassa utilizadas, obtém-se cerca de 1 g de carvão ativado em ambos os casos, sendo o rendimento da conteira ligeiramente inferior. Como ambos os processos de produção foram realizados de forma idêntica, a diferença pode dever-se à menor resistência da conteira a temperaturas elevadas durante a pirólise ou a perdas de carvão na filtração. É importante notar que apesar de estes valores de rendimentos serem de um valor mais baixo, este valor está dentro do espectável para a produção de carvão por ativação química de biomassa. Para permitir realizar o trabalho, vários ciclos de produção de carvões foram produzidos (especialmente através da conteira) o que contribuiu para uma massa de carvão ativado total, de aproximadamente 5g, e um outro facto que não é afetado pelo baixo de rendimento é que nos ensaios catalíticos assim como para a produção de membranas, a massa de carvão não era elevada.

3.1.2 Área Superficial BET

A área superficial determinada através do método BET, com base nas isotérmicas de adsorção de azoto obtidas à temperatura de -196°C , para o carvão obtido por carolo de milho e da conteira encontram-se nas Figuras 16 e 17, respetivamente.

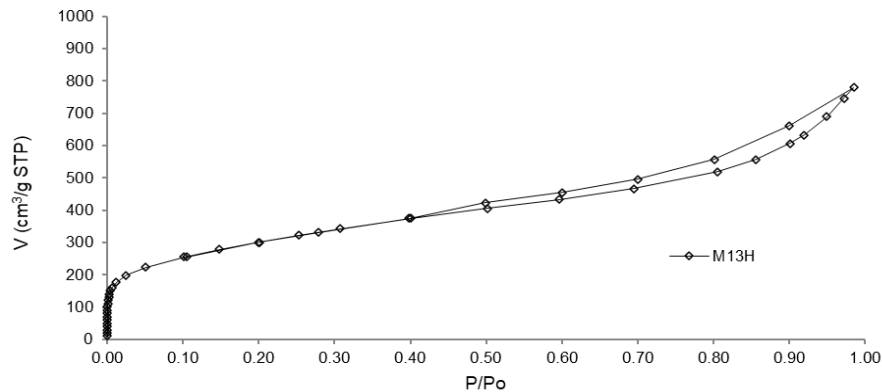


Figura 15 - Isotérmica de adsorção de azoto do carvão do carolo de milho, a Pressão e Temperatura Standard (STP).

Ao analisar a Figura 15, observa-se que a isotérmica representada corresponde á de tipo IV, ou seja, este carvão apresenta na sua estrutura mesoporos mas com elevada contribuição de microporosidade e neste caso também se regista uma situação de histerese do tipo H4, fenómeno que ocorre quando o mecanismo responsável pelo preenchimento dos mesoporos não é igual ao mecanismo de desorção dos mesmos. No gráfico apresentado esse fenómeno começa a ser visível quando P/P_0 é 0,40 e o volume é aproximadamente, $350\text{ cm}^3/\text{g STP}$.

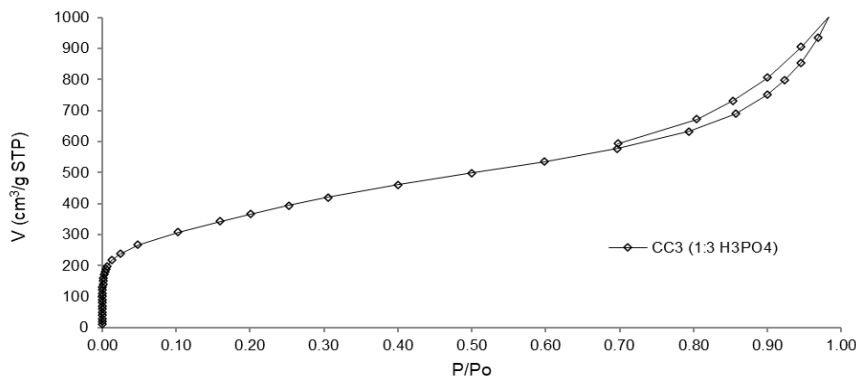


Figura 16 - Isotérmica de adsorção de azoto do carvão da conteira, a Pressão e Temperatura Standard (STP)

Na Figura 16 apresenta-se a isotérmica de adsorção de azoto do carvão produzido a partir da conteira, que corresponde ao tipo IV, tal como ocorreu com o carvão obtido a partir do carolo

de milho. Uma outra semelhança entre estes dois tipos de carvão é o facto de que ambas as isotérmicas de adsorção apresentarem uma situação de histerese do tipo IV, situação essa que se encontra mesoporos do tipo fenda, ou microporos largos. Relativamente ao carvão da conteira, a situação de histerese começa a ser presente quando o P/P₀ é igual a 0,70 e o volume é aproximadamente 550 cm³/g STP.

As características texturais dos carvões produzidos a partir das diferentes biomassas encontram-se na Tabela 7. É possível observar que as áreas BET são bastante elevadas, especialmente quando comparadas com valores obtidos em ensaios anteriores utilizando outras biomassas. Esta elevada área superficial deve-se principalmente à ativação química com ácido fosfórico o que promove a formação de uma estrutura mais porosa e contribui para o aumento da área BET.

Tabela 7 - Características texturais obtidas pelas isotérmicas de adsorção

Propriedades	Carvão Carolo de milho	Carvão Coneteira
S _{BET} (m ² /g)	1033	1302
S _{EXT} (m ² /g)	594	1002
S _{micro} (m ² /g)	762	284
V _{micro} (cm ³ /g)	0,324	0,125
V _{total} (cm ³ /g)	1,200	1,550
V _{meso} (cm ³ /g)	0,876	1,425

A utilização do ácido fosfórico também explica o elevado volume total de poros, visto que áreas BET maiores estão geralmente associadas a volumes de poros mais elevados. Relativamente ao tipo de poros que constituem estes carvões, o seu volume de microporos é baixo em comparação ao de mesoporos o que é expectável porque a ativação física com CO₂ contribui para uma maior área microporosa, enquanto a ativação química favorece a formação de mesoporos.

Com estas características texturais também é possível concluir que o carvão produzido através da conteira é o mais adequado para ser utilizado em ensaios catalíticos devido à sua área BET ser mais elevada, assim como o volume poroso em comparação com o carvão produzido através do carolo de milho.

3.1.3 FTIR

As Figuras 17 e 18 apresentam os espetros FTIR dos carvões produzidos a partir do carolo de milho e da conteira, respetivamente, permitindo identificar os grupos funcionais presentes na superfície de cada material. A análise FTIR é essencial para caracterizar a composição química dos carvões e compreender de que forma os grupos funcionais podem influenciar a sua atividade catalítica e a interação com membranas poliméricas.

A nível da sua estrutura, o carvão possui diversos grupos funcionais como grupos hidroxilos (O-H), grupos carboxílicos (-COOH), grupos carbonilos (-C=O) assim como ligações covalentes simples ou duplas. Todos esses grupos possam encontrar-se representados nos

espectros FTIR a determinados comprimentos de onda e com um determinado valor de transmitância.

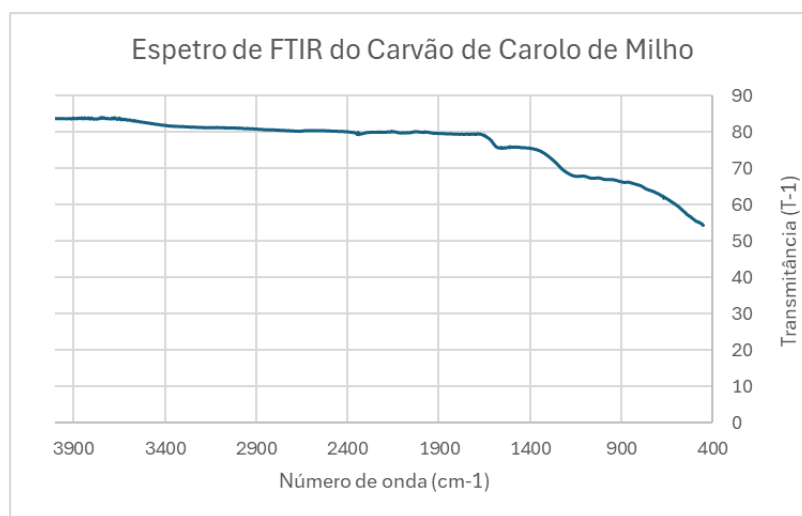


Figura 17 - Representação do espectro FTIR do carvão de carolo de milho

No espectro FTIR do carolo de milho (Figura 17) o facto de não existir um pico considerável quando o número de onda apresenta valores entre 3600 e 3200 cm^{-1} significa que não existe uma quantidade considerável de grupos hidroxilo no carvão apenas existe uma quantidade considerada residual.

Na região entre 1900 e 1400 cm^{-1} encontra-se um ligeiro pico e variação do valor de transmitância o que pode ser atribuído à presença de grupos carboxílicos ou então ligações covalentes duplas entre carbonos, o que pode significar que o carvão pode apresentar na sua estrutura regiões aromáticas.

Na região entre 1400 cm^{-1} e 900 cm^{-1} registam-se mais alguns picos o que significa que existe a presença de grupos fosfatados na estrutura do carvão o que pode ser explicado pelo facto de que tanto o carvão de carolo de milho assim como o carvão da conteira foram submetidos a uma ativação química onde foi utilizado ácido fosfórico e esse composto acabou por se conseguir ligar parcialmente ao carvão.

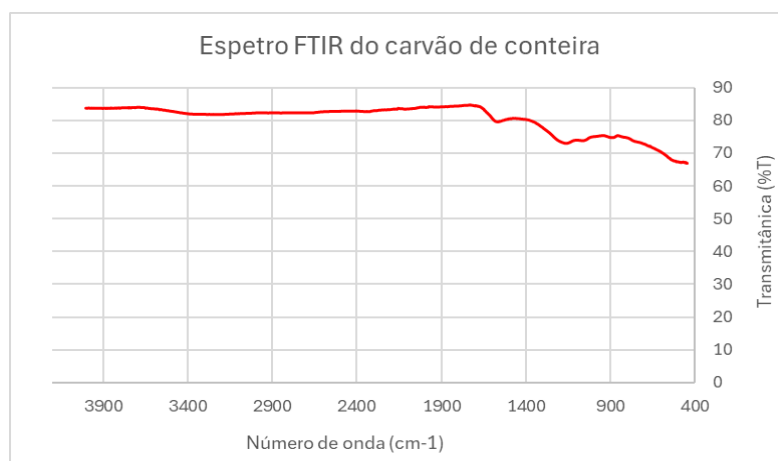


Figura 18 - Representação do espectro FTIR do carvão da conteira

Ao analisar a figura 18 e compará-la com o espectro da Figura 17 é possível perceber que ambos apresentam algumas semelhanças. Na região 3600 e 3200 cm^{-1} a banda apresenta menores vibrações do que as observadas no espectro da figura 17 o que significa que este carvão apresenta uma menor quantidade de grupos hidroxilo, no entanto na região 1900 - 1400 cm^{-1} verifica-se a existência de um pico que evidencia a presença de grupos carboxílicos e ligações covalentes duplas entre duplas podendo se assumir que o carvão da conteira possui uma estrutura maioritariamente aromática.

À semelhança do carvão de carolo de milho, o espectro de FTIR do carvão da conteira na região 1400 - 900 cm^{-1} apresenta algumas variações e picos o que evidenciam a presença de grupos compostos por fósforo o que significa que o ácido fosfórico utilizado na ativação química conseguiu ligar-se parcialmente ao carvão, o que faz com que na estrutura do carvão existam grupos que possuam fósforo.

Existem várias razões que explicam o facto de que nos espectros de FTIR dos carvões certos picos não se encontram representados ou sejam inexistentes. Os carvões em questão passaram por diversos processos de tratamento, ativação química com ácido fosfórico, seguida de pirólise a 500°C , o que pode ter contribuído para a diminuição considerável de certos grupos funcionais. Adicionalmente, o carvão foi peneirado, processo que também pode ter levado à quebra de algumas ligações presentes na sua estrutura.

Analisando os espectros FTIR da Figura 19 e comparando-os com os obtidos para os dois tipos de carvão produzidos, observa-se uma maior variedade de picos e bandas em diferentes comprimentos de onda e com os mais variados valores de transmitância. Esta diversidade deve-se ao facto de que estas membranas possuem na sua constituição o polímero PVA, uma certa massa de carvão de conteira ($0,05\text{ g}$) e um determinado volume do reticulante diisocianato de hexametileno (HDI) ($0,5$ ou $0,25\text{ ml}$). Existe uma membrana que apenas possui na sua constituição o polímero PVA, de forma a se poder comparar e interpretar as diversas diferenças entres os espectros.

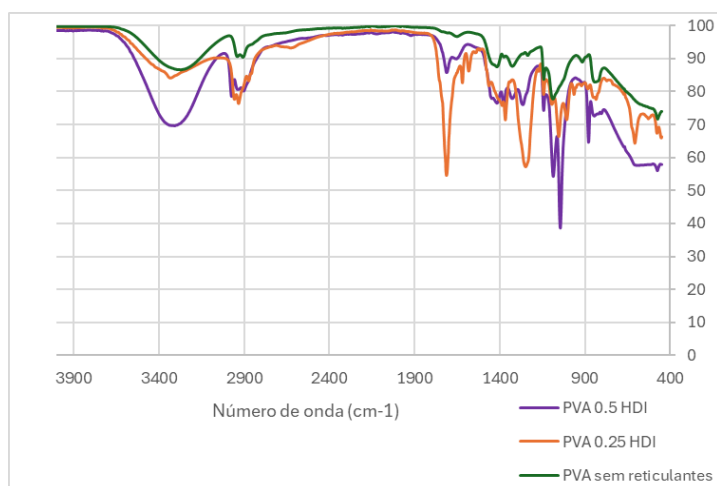


Figura 19 - Espectros de FTIR de membranas PVA com diferentes volumes do reticulante HDI em comparação com a membrana de PVA sem reticulante.

Todos os espectros apresentam um pico na região $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ que representa os grupos hidroxilo (-OH) intramoleculares ou então as interações existentes entre os grupos hidroxilo intermoleculares próprios do polímero PVA que também se encontram representados em espectros FTIR do próprio polímero. [55] No espectro referente à membrana que possui 0,25 ml de HDI o pico não é tão acentuado o que indica que provavelmente o HDI possa ter reagido de forma mais expressiva com os grupos hidroxilo do PVA.

Na região $1900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ os espectros referentes às membranas que possuem PVA + HDI apresentam um pico que representa as ligações covalentes simples e/ou duplas que o carbono possui com o oxigênio na estrutura do PVA que são mais predominantes na membrana que possui 0,25 ml de HDI evidenciando que este reticulante reagiu com os grupos hidroxilo do PVA.

A região $1400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ é aquela que apresenta uma maior variedade de picos porque nesta região (1100 cm^{-1}) encontra-se representadas as ligações -CO que constituem em grande parte a estrutura do PVA, especialmente na membrana que possui 0.5 ml de HDI. Nesta região também se encontra representado os grupos fosfato que fazem parte da composição do carvão de conteira (como já referido anteriormente) e também ligações entre o carbono e azotos, que são predominantes na estrutura do reticulante HDI.

Na região abaixo de 900 cm^{-1} os picos representados representam, principalmente as ligações existentes entre o carbono e hidrogênio que fazem parte do PVA ou até mesmo do carvão utilizado, sendo que essas ligações são mais presentes na membrana com 0,25 HDI.

Na figura 20 estão representados os espectros de FTIR que correspondem às membranas de PVA que possuem diferentes volumes dos reticulantes HDI e FUR assim como o de uma membrana sem qualquer reticulante. Estas membranas com os reticulantes foram usadas nos ensaios catalíticos o que pode explicar o facto de estes espectros apresentarem algumas semelhanças com um espectro FTIR do composto 3-metil-1-butanol também designado por álcool isoamilico.

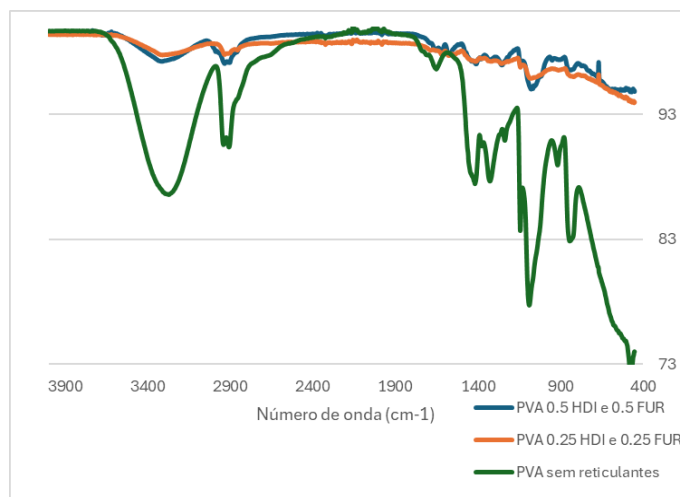


Figura 20 - Espectros de FTIR de membranas de PVA com volumes diferentes de reticulantes HDI e FUR em comparação com uma membrana de PVA sem reticulantes

Assim como nos espectros apresentados na Figura 19, existe um pico na região 3700-3100 cm^{-1} , que corresponde aos grupos hidroxilo associados ao reticulante HDI. O espectro referente à membrana não reticulada apresenta nessa região um pico muito predominante o que significa que os grupos hidroxilo presentes no PVA não reagiram com o HDI, algo já esperado visto que essa mesma membrana não possui na sua constituição nenhum reticulante. Nos outros dois espectros o pico não é expressivo o que significa que em ambas as membranas o HDI reagiu com os grupos hidroxilo presentes no PVA.

Na região 2900-1900 cm^{-1} alguns pequenos picos, em comparação com os picos observados nos espectros do álcool isoamilico presentes na literatura, foram registados evidenciando, novamente, a existência de resíduos do álcool isoamilico utilizado nos ensaios catalíticos, na composição de ambas as membranas reticuladas [56].

Na região 1900- 1400 cm^{-1} é uma das regiões que possui um maior número de picos que correspondem a certas ligações covalentes que possam ter acontecido entre o reticulante HDI e os grupos hidroxilos do PVA, no entanto nenhum desses picos apresenta uma grande expressividade ao contrário do que se verificou nos espectros representados na figura 19. Nesta região também seria esperado um grande pico a 1670 cm^{-1} grupos carbonilo presentes na estrutura do reticulante FUR, no entanto a não existência desse pico pode ser atribuído ao facto de que este composto possa não ter ficado covalentemente ligado á estrutura e ter lixiviado, em grande parte, durante a execução dos ensaios catalíticos [57].

Na região $1400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, especialmente quando o comprimento de onda é aproximadamente 1100 cm^{-1} existe um grande pico que corresponde ao polímero PVA e às ligações que são predominantes na sua estrutura (-CO). Esse pico é mais notório na membrana não reticulada.

Na região $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ estão representadas as ligações covalentes entre o carbono e o hidrogénio presentes tanto no PVA assim como no álcool isoamilico e como no carvão da coneteira.

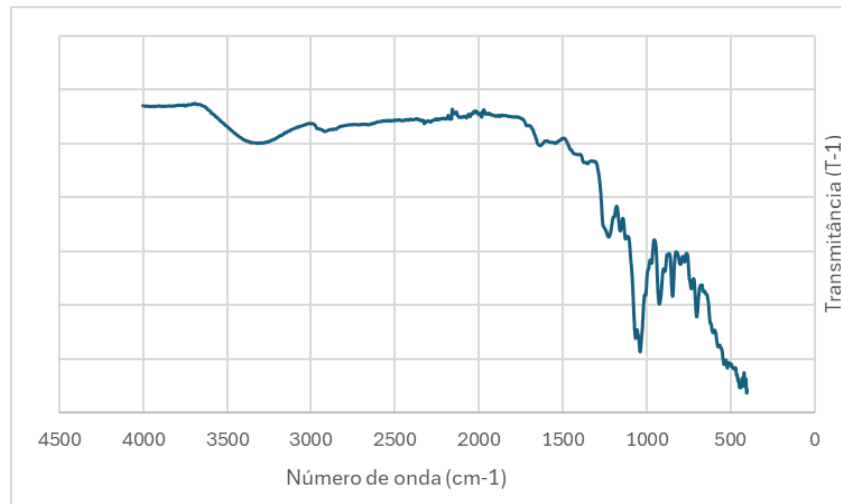


Figura 21 - Espectro FTIR referente a uma membrana de K-carragenano

Na figura 21 encontra-se representado um espectro FTIR de uma membrana de k-carragenano reticulada com 400% de glutaraldeído e 0,05 g de carvão de coneteira.

O polímero k-carragenano possui diversos grupos funcionais na sua constituição como grupos hidroxilos e por isso seria esperado um pico na região cujo número de onda é entre 3600 e 3200 cm^{-1} , no entanto esse mesmo pico apesar de se encontrar presente não é suficientemente expressivo evidenciando o facto de que o reticulante reagiu com os grupos hidroxilo presente na estrutura do polímero.

Na região $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ existe a presença de certos picos que correspondem às ligações covalentes duplas entre o carbono e o oxigénio provenientes dos grupos carbonilos próprios de compostos com mesma natureza química do glutaraldeído, os aldeídos.

A região $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ é aquela que possui uma maior variedade de picos, ou seja, é nesta região que vários compostos assim como grupos funcionais foram detetados. Nesta região especialmente quando o comprimento de onda é, aproximadamente, $1260\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ o pico apresentado corresponde às ligações entre o enxofre e o oxigénio próprias do k-carragenano. Ainda nesta região, é possível notar que existe um pico bastante expressivo perto de 1000 cm^{-1} que representa a ligação glicosídica que existe em qualquer tipo de carragenano [58].

Na região $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ os picos apresentados correspondem às ligações entre o carbono e o hidrogénio presentes na estrutura do carvão, presentes na estrutura do polímero e/ou na estrutura do reticulante.

3.1.4 Testes de inchamento (*Swelling*)

Nas Figuras 22 a 25 apresentam-se os resultados dos testes de inchamento realizados em membranas de PVA. Todos os ensaios foram realizados sob as mesmas condições experimentais, mantendo constante a temperatura, a composição do polímero e do catalisador, bem como a duração dos testes. A única diferença entre as membranas reside no volume dos reticulantes HDI e FUR, sendo que, em algumas, o reticulante FUR não está presente. Os dados permitem comparar a percentagem de inchamento das membranas e evidenciam como a quantidade e o tipo de reticulante influenciam a absorção de líquidos e o comportamento hidrofílico do material.

Membrana de PVA (0.25 HDI e 0.25 FUR)		
Composição	1 g de PVA + 5% de catalisador	
Massa de catalisador	0.05 g	
Temperatura	30°C	
Massa seca inicial (g)	0.0456	Com água
Massa após 24 h em água (g)	0.172	
Qm (razão de inchamento)	3.772	
% de inchamento	73.488	
Massa seca inicial (g)	0.1209	Com Etanol
Massa após 24 h em etanol (g)	0.128	
Qm (razão de inchamento)	1.059	
% de inchamento	5.547	
Duração dos testes (h)	24	

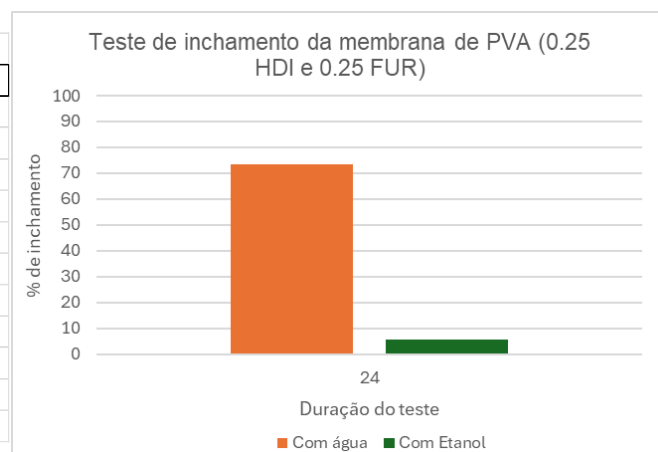


Figura 22 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0,25 de HDI e 0,25 de FUR

Membrana de PVA (0.5 HDI e 0.5 FUR)		
Composição	1 g de PVA + 5% de catalisador	
Massa de catalisador	0.05 g	
Temperatura	30°C	
Massa seca inicial (g)	0.1873	Com água
Massa após 24h em água (g)	0.4187	
Qm (razão de inchamento)	2.235	
% de inchamento	55.266	
Massa seca inicial (g)	0.0818	Com Etanol
Massa após 24h em etanol (g)	0.0902	
Qm (razão de inchamento)	1.103	
% de inchamento	9.313	
Duração dos testes (h)	24	

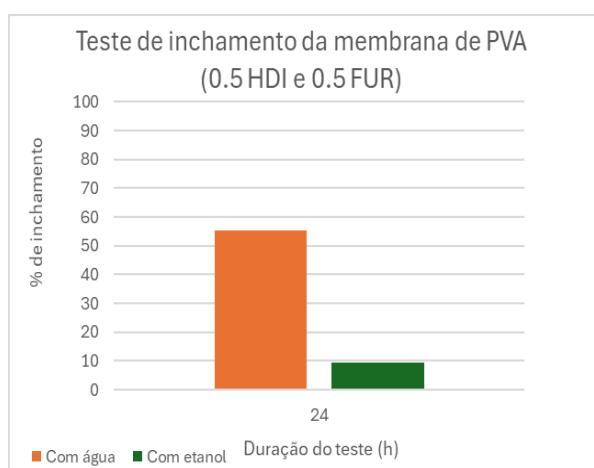


Figura 23 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0.5 HDI e 0.5 FUR

Membrana de PVA (0.5 HDI)		
Composição	1g de PVA + 5% de catalisador	
Massa de catalisador	0.05 g	
Temperatura	30°C	
Massa seca inicial (g)	0.0444	Com água
Massa após 24h em água (g)	0.1892	
Qm (razão de inchamento)	4.261	
% de inchamento	76.533	
Massa seca inicial (g)	0.0491	Com Etanol
Massa após 24h em etanol (g)	0.0568	
Qm (razão de inchamento)	1.157	
% de inchamento	13.556	
Duração dos testes (h)	24	

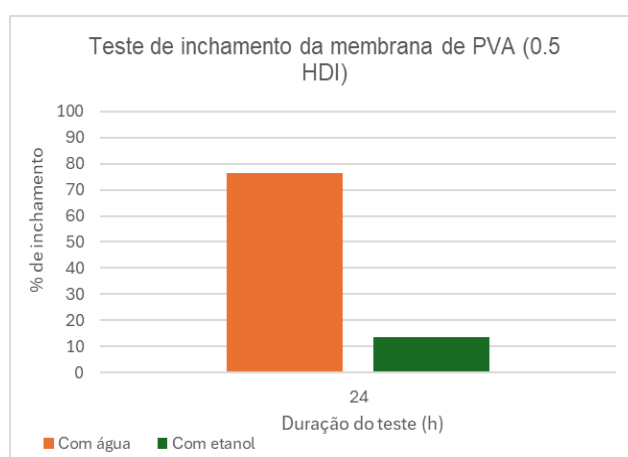


Figura 24 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0.5 HDI

Membrana de PVA (0.25 HDI)		
Composição	1 g de PVA + 5% de catalisador	
Massa de catalisador	0.05 g	
Temperatura	30°C	
Massa seca inicial (g)	0.0581	Com água
Massa após 24 h em água (g)	0.128	
Qm (razão de inchamento)	2.203	
% de inchamento	54.609	
Massa seca inicial (g)	0.0761	Com Etanol
Massa após 24h em etanol (g)	0.0862	
Qm (razão de inchamento)	1.133	
% de inchamento	11.717	
Duração dos testes (h)	24	

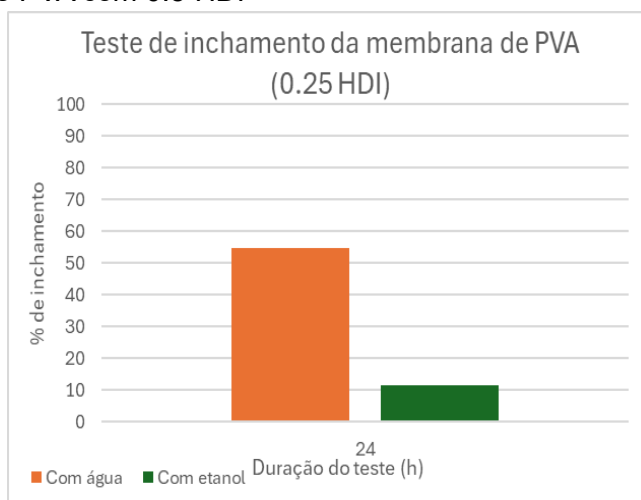


Figura 25 - Representação das condições experimentais e comparação das % de inchamento da membrana de PVA com 0.25 HDI

De forma geral, ao analisar os gráficos apresentados, realizado observa-se em todos os testes uma maior percentagem de inchamento quando as membranas se encontravam em contacto com água do que em contacto com etanol. Isto significa que as membranas são mais hidrofílicas evidenciando a possível existência de certos grupos polares como -OH, -COOH na membrana ou no carvão utilizado como catalisador, ou ainda ao facto de os poros do carvão terem maior capacidade de reter água em comparação com o etanol.

Os resultados também evidenciam uma maior percentagem de inchamento das membranas em água que possuem na composição 0,5 HDI ou então 0,25 HDI + 0,25 FUR. Este comportamento pode ser explicado pelo facto de que o HDI ser responsável pela adição de grupos polares o que favorece ligações com o hidrogénio, levando assim a um aumento da hidrofiliidade e o composto FUR poder também promover ligações entre o hidrogénio e o oxigénio permitindo assim uma melhor deslocação da água pela membrana.

Também é importante referir que certas concentrações de reticulantes favorecem uma maior dispersão do carvão e por isso mesmo a área superficial hidrofílica aumenta logo uma maior

quantidade de água pode ficar retida. Por esta razão, pode se justificar porque é que a percentagem de inchamento em água é maior na membrana que possui 0,25 HDI + 0,25 FUR do que na membrana que possui 0,5 HDI e 0,5 FUR.

3.2 Ensaios Catalíticos

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos nos ensaios catalíticos da realizados com o carvão produzido a partir de biomassa, nomeadamente da conteira, na presença de diferentes álcoois. Estes ensaios tiveram como finalidade avaliar o desempenho do catalisador sob diferentes condições experimentais, nomeadamente a variação da temperatura (70 °C e 90 °C) e da massa de carvão utilizada.

Nos gráficos seguintes (Figura 26) apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios catalíticos, expressos em termos das taxas de conversão determinadas a partir da concentração do produto (acetato de octilo) analisada por cromatografia gasosa. As reações foram realizadas a 70 °C, com recolha de amostras após 4, 24 e 28 horas de reação

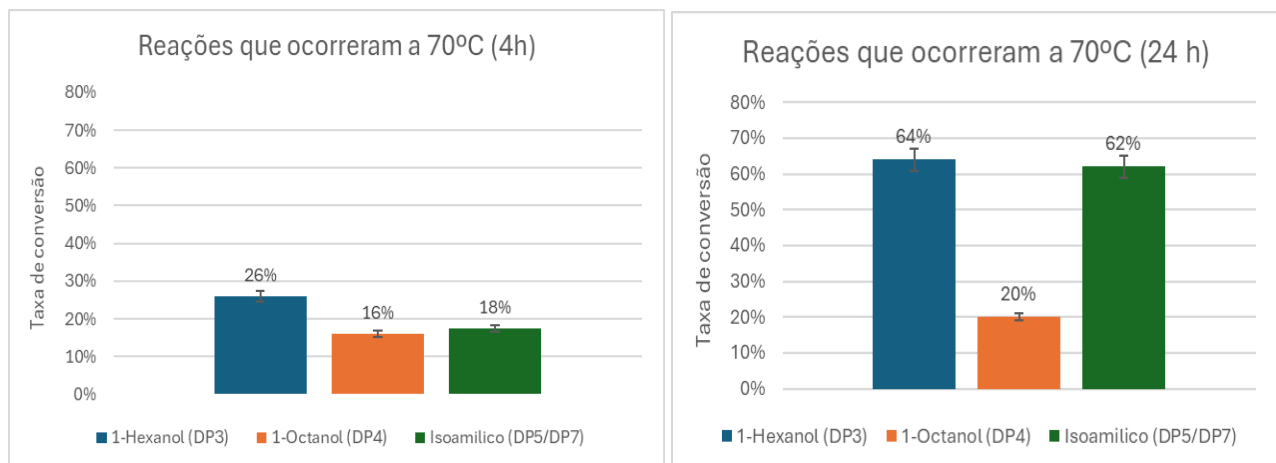


Figura 26 - Ensaios catalíticos realizados a 70°C, 0.2 g de carvão conteira

A análise dos gráficos apresentados na Figura 26, após 4 e 24 horas de reação, indica que o carvão apresentou maior atividade na presença de 1-hexanol e de álcool isoamílico (3-metil-1-butanol). Em contraste, o 1-octanol revelou baixa atividade, atingindo uma taxa de conversão máxima de apenas 20 % a 70 °C ao fim de 24h. Os ensaios realizados ao fim de 28 horas não mostraram variações significativas na taxa de conversão em relação às 24 horas, sugerindo que a reação se aproxima da estabilidade nesse intervalo

Importante notar que nestes ensaios a massa de catalisador utilizada foi sempre a mesma (0,200 g) e que para o Iso amílico foram realizados 2 ensaios e, portanto, valores de conversão apresentados na Figura 26 correspondem a um valor médio dos dois ensaios (DP5 e DP7).

A realização dos dois ensaios está relacionada com o facto de que no DP5 se obteve taxas de conversão muito elevadas, em comparação com outros trabalhos onde foram realizados ensaios com parâmetros similares e por isso foi executado o DP7 de forma a verificar se se voltava a obter taxas de conversão semelhantes.

Na Figura 27 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados a 90 °C, com diferentes massas de catalisador (carvão), permitindo avaliar o efeito da temperatura e da quantidade de catalisador na taxa de conversão. No DP9, assim como no DP10, a massa de catalisador é 0,200 g, no DP11 a massa de catalisador é 0,10 g e no DP15 a massa de catalisador é 0,05 g.

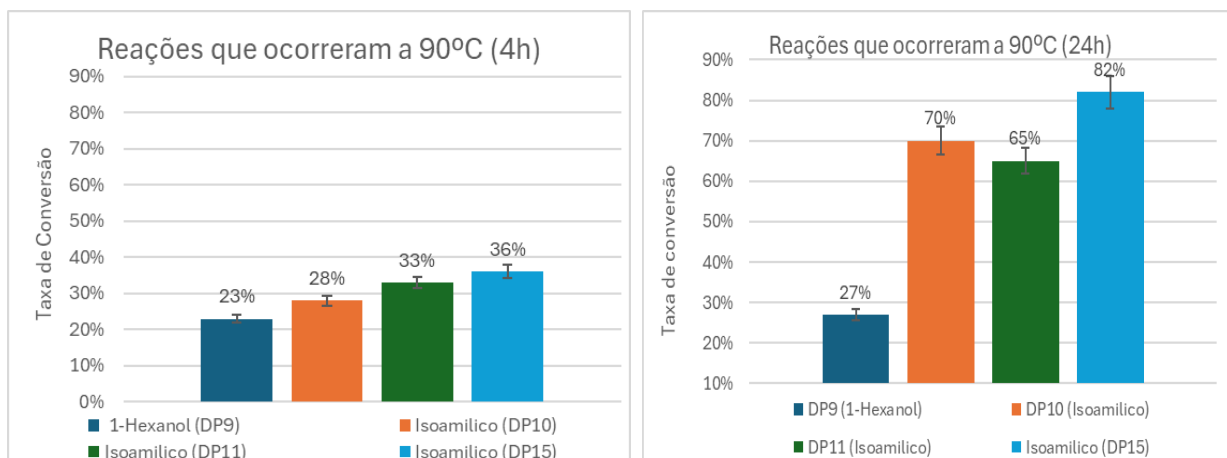


Figura 27 - Ensaios catalíticos realizados a 90°C. DP9 e DP10, a massa de catalisador (carvão conteira) foi 0,200 g, no DP11 foi 0,100 g e no DP15 foi 0,05 g

Através dos gráficos presentes na figura 27 é possível perceber que a 90°C as reações onde o álcool isoamílico foi utilizado são aquelas que possuem uma maior taxa de conversão sendo que ao fim de 24 h essa diferença é mais acentuada podendo assim concluir que mesmo a diferentes temperaturas, reações com o álcool isoamílico são aquelas que mostram uma maior taxa de conversão demonstrando que este álcool é o mais apropriado para se utilizar nas reações onde se encontram presentes as membranas poliméricas.

É importante notar, relativamente ao 1-hexanol que este composto contribuiu para uma maior taxa de conversão à temperatura de 70°C do que quando a temperatura é 90°C demonstrando que a temperatura é um parâmetro que afeta a sua atividade e não a massa de catalisador utilizada, visto que esse parâmetro é igual em todos os ensaios catalíticos referidos.

Na Figura 27 encontram-se representados também outros dois ensaios, o DP11 e DP15, onde o álcool utilizado foi novamente o isoamílico, mas a diferença entre estes ensaios e o DP10 é a massa de catalisador utilizada. No DP10, a massa de catalisador foi 0,200 g, no DP11 foi 0,100 g e no DP15 foi 0,05 g. O principal objetivo ao realizar estes ensaios consiste em estudar a influência da massa de catalisador nas taxas de conversão e ao analisar os gráficos presentes na figura 27 é possível perceber que, quanto menor a massa de catalisador, maior será a taxa de conversão, ou seja, uma grande quantidade de catalisador não se traduz em grandes taxas de conversão, demonstrando assim que a atividade do carvão como catalisador.

As membranas produzidas foram igualmente submetidas a ensaios catalíticos, utilizando o álcool que registou a maior taxa de conversão (álcool isoamílico) nas reações com o carvão, a fim de avaliar o seu comportamento a 60 °C e a possibilidade da sua reutilização. O tempo

de reação foi ajustado por conveniência de trabalho, permitindo melhor gestão do ensaio, mesmo na situação específica em que se registou a maior taxa de conversão. Esta alteração possibilitou obter informação adicional sobre a evolução da reação ao longo do tempo. Não há comprometimento dos resultados, uma vez que as comparações foram sempre realizadas entre ensaios que decorreram dentro do mesmo intervalo temporal.

De seguida, na Figura 28 estão representados os principais resultados relativamente aos ensaios catalíticos com membranas poliméricas cuja temperatura foi de 60°C.

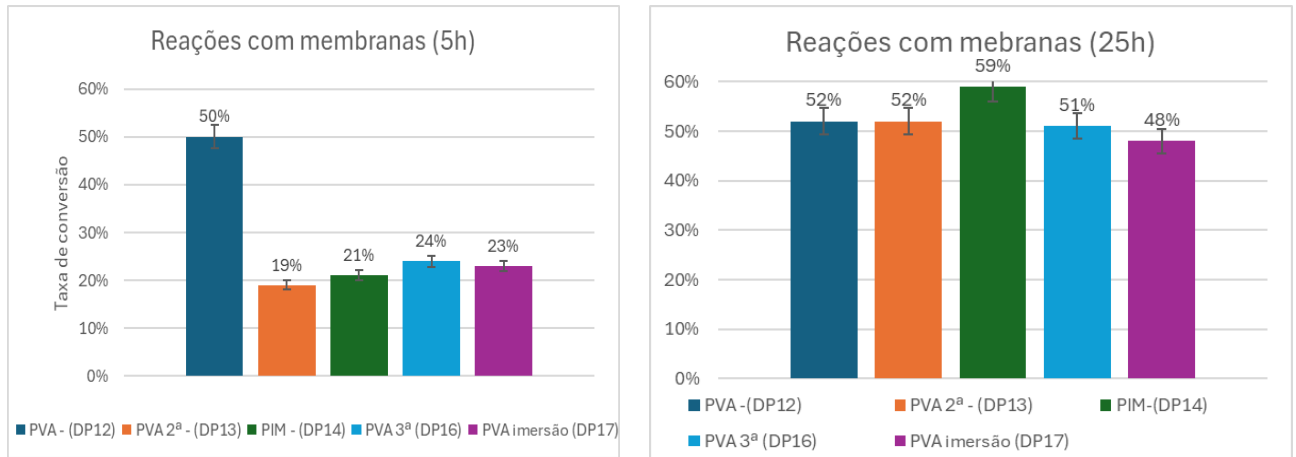


Figura 28 - Ensaio catalítico com membranas poliméricas

Nos gráficos apresentados na figura 28 é possível perceber que no total foram realizadas 5 reações sendo que 3 dessas reações foram com a mesma membrana de PVA (DP12, DP13 e DP16), numa das reações estava presente uma membrana de PIM (DP14) e na reação DP17 foi utilizada uma membrana de PVA que foi imersa em álcool isoamílico antes do ensaio catalítico para avaliar de que forma esta imersão afetaria a taxa de conversão da membrana.

Em todas as membranas, a massa de catalisador corresponde a 0,05 g que se encontra incorporado nas membranas

Nas reações DP12, DP13 e DP16 foi utilizada a mesma membrana de PVA com o principal objetivo de verificar se é vantajoso reutilizar este tipo de membrana polimérica.

Analisando os resultados obtidos é possível concluir que realmente é vantajoso a sua reutilização, no entanto é importante referir que nas primeiras horas de reação (5h) essa vantagem pode não ser notória e só nas últimas horas de reação (25h) é que se observa que se obtém praticamente as mesmas taxas de conversão.

A reação de DP14 é a única reação onde foi utilizada uma membrana de PIM e ao analisar os resultados obtidos, ao fim de 5h apresentava uma taxa de conversão que não era muito expressiva (21%) e menor que a maioria dos outros ensaios realizados, no entanto ao fim de 25 horas de reação os resultados mostram que a membrana de PIM apresenta, com pouca diferença, a maior taxa de conversão de todos os ensaios com membranas poliméricas. Relativamente à membrana de PIM, era suposto reutilizá-la para verificar se seria vantajoso ou não, no entanto, tal não foi possível porque esta membrana durante a reação DP14 acabou

por se desintegrar devido ao facto de não apresentar uma elevada espessura, o que se traduz numa maior fragilidade não sendo possível efetuar a sua recuperação e consequentemente a sua reutilização.

A reação DP17 foi realizada com uma membrana de PVA, cuja principal diferença em relação às membranas utilizadas nos outros ensaios é que esta permaneceu imersa em álcool isoamílico durante 24 horas antes da reação, enquanto as demais membranas de PVA foram previamente imersas em metanol. O objetivo desta abordagem foi avaliar se o contacto prévio da membrana com o álcool afetaria a taxa de conversão. A análise dos resultados mostra que, após 5 horas de reação, a taxa de conversão é muito semelhante à obtida na reutilização das membranas de PVA (DP13 e DP16), indicando que a imersão prévia em álcool isoamílico não aumentou significativamente a conversão. Após 25 horas de reação, verificou-se uma diferença mínima, sendo a DP17 a que apresentou a menor taxa de conversão, demonstrando que o contacto prévio da membrana com o álcool não oferece vantagem.

É importante notar que se compararmos as taxas de conversão entre as membranas e os ensaios realizados anteriormente à temperatura de 70°C percebe-se que essas taxas são um pouco menores. Existem algumas razões que podem explicar este acontecimento sendo a primeira relativa ao aumento de limitações difusionais provocado pela presença de uma matriz polimérica. Além disso as membranas são de natureza diferente e preparadas de forma distinta. As membranas de PVA que possuem tanto HDI como FUR como reticulastes o que alterou a sua estrutura, idealmente deviam contribuir para um aumento da acessibilidade aos centros ativos, mas isso não se verificou.

Relativamente à membrana utilizada na reação DP17 o facto de ser a mais baixa de todos ensaios pode ser devido ao facto, já referido anteriormente, de esta ter sido mergulhada em álcool isoamílico antes da reação ser executada.

3.3 Modelação cinética dos ensaios catalíticos

Para se obter a representação gráfica destes modelos cinéticos foi necessário primeiramente calcular a média das taxas de conversão em cada tempo de reação dos ensaios catalíticos que possuem as mesmas condições experimentais. Esses valores encontram-se representados graficamente pelos pontos com uma coloração azulada. A reta com uma coloração laranja representa todos os valores obtidos através da utilização da equação própria do modelo e das constantes cinéticas (no caso do modelo Eley-Rideal) (Tabela 8)

Equação do modelo Pseudo-Homogéneo

$$X_{i+1} = X_i + k'_{ap} \frac{W}{V} C_{A0} \left[(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{e_{ap}}} \right] \Delta t,$$

Equação do modelo Eley-Rideal

$$X_{i+1} = X_i + \frac{\frac{W}{V} k'_{ap} C_{A0} \left[(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{e_{ap}}} \right]}{1 + K_A C_{A0} (1 - X_i) + K_B C_{A0} (\theta_B - X_i) + (K_C + K_D) C_{A0} X_i} \Delta t$$

Tabela 8 – Resumo das constantes cinéticas, assim como os valores de ajustes, obtidas através do modelo Eley-Rideal para todos os ensaios catalíticos realizados

	K_A	K_B	K_C	K_D	K_S	R^2
Reações onde foi utilizado o álcool isoamílico e a mesma massa de catalisador	0,037892	4,8126453	2,34198	0,1092	127,3807	0,9054
Reação onde foi utilizada uma membrana de PIM	0,041972	3,18332	2,5109	0,1026	218,0242	0,9692
Reações onde foram utilizadas membranas de PVA	0,041321	3,28502	2,0973	0,1290	53,5458	0,9370

Por fim, os resultados experimentais foram analisados com base em modelos cinéticos Pseudo-Homogéneo e Eley-Rideal, de modo a interpretar o comportamento do catalisador ao longo do tempo de reação.

3.3.1 Modelo Pseudo-Homogéneo

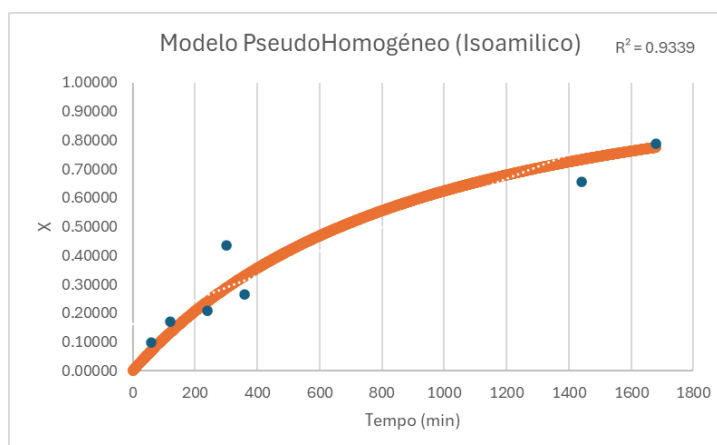


Figura 29 - Representação Gráfica do Modelo Pseudo - Homogéneo referente aos ensaios sem membranas poliméricas onde foi utilizado o álcool isoamílico e a mesma massa de catalisador

Na figura 29 encontra-se representado o modelo cinético designado por Pseudo-Homogéneo das reações onde foi utilizado como catalisador o carvão e o álcool isoamílico (DP5, DP7 e DP10). Quando se trata dos modelos cinéticos alguns parâmetros que têm de ser levados em consideração e conseqüentemente respeitados como a massa de catalisador, o volume da reação e por essa mesma razão, apenas as taxas de conversão destas reações foram utilizadas para a construção do gráfico acima representado. As reações DP11 e DP15 também utilizaram o carvão como catalisador e o álcool utilizado foi o isoamílico, no entanto, como já referido anteriormente, as massas de catalisador foram diferentes.

O objetivo desta etapa foi avaliar o ajuste dos dados experimentais aos diferentes modelos cinéticos, de forma a determinar qual deles representa melhor a cinética das reações estudadas. Tendo esses objetivos em consideração, é possível perceber que dos 7 pontos experimentais pode-se afirmar que 5 desses pontos possuem valores muito próximos (ou

coincidentes) com os do modelo cinético Pseudo-Homogéneo demonstrando um forte ajuste provando que para estas reações, este modelo é apropriado para representar a sua cinética.

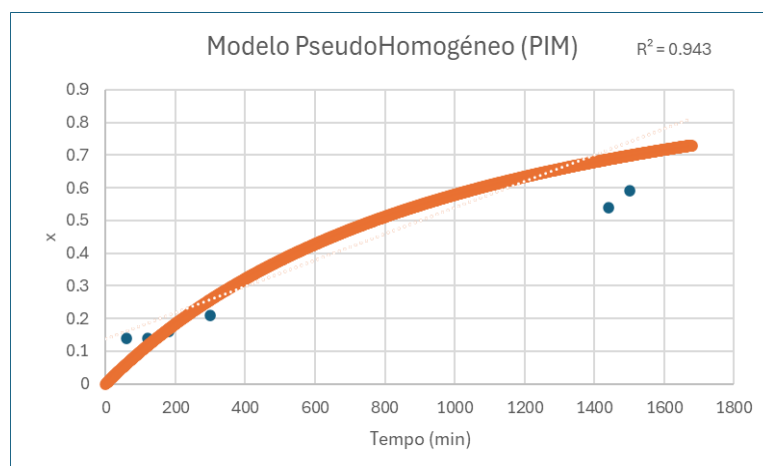


Figura 30 – Representação Gráfica do modelo pseudo-homogéneo do ensaio catalítico onde foi utilizada a membrana de PIM

Na figura 30 está representado o modelo Pseudo-Homogéneo da reação onde foi utilizada uma membrana de PIM (DP14). No decorrer deste projeto apenas uma reação com este tipo de membrana foi realizada porque esta acabou por se desintegrar durante a reação em questão impossibilitando a sua reutilização. Devido a esse contratempo para este modelo cinético apenas foi utilizado um conjunto de pontos experimentais e por isso as conclusões que se podem obter da representação gráfica acima devem ser levadas em consideração com algumas reservas.

Ao analisar o gráfico presente na figura 30, é possível perceber que existem 6 pontos experimentais e pode-se afirmar que apenas 2 pontos experimentais apresentam um ótimo ajuste ao modelo cinético demonstrando que este modelo cinético pode não ser o mais apropriado para descrever este ensaio catalítico especialmente quando se compara o ajuste desta reação com o ajuste das reações realizadas com o carvão e o álcool isoamilico.

No entanto, é importante referir que uma conclusão mais apropriada sobre a viabilidade deste modelo para com esta reação apenas seria possível se existisse um maior número de pontos experimentais para realmente perceber de que forma isso afetaria o ajuste deste modelo a esta reação.

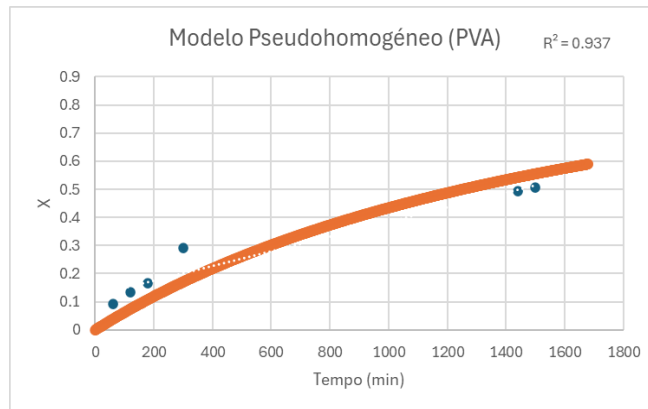


Figura 31 - Representação gráfica do modelo Pseudo-Homogêneo para os ensaios catalíticos onde foram utilizadas membranas de PVA

Na figura 31 encontra-se representado o modelo Pseudo-Homogêneo referente às reações onde foram utilizadas membranas de PVA (DP12, DP13, DP16 e DP17). Relativamente, à membrana utilizada na reação DP17, como referido anteriormente, essa membrana em vez de ter sido mergulhada em metanol foi mergulhada em álcool isoamilico, no entanto essa pequena mudança no protocolo não interfere em nenhum parâmetro relativamente aos modelos cinéticos por isso que os valores das suas taxas de conversão foram incluídos.

Ao analisar o gráfico que se encontra presente na figura 31, é possível concluir que dos 6 pontos experimentais, nenhum deles apresenta qualquer tipo de relação com o modelo Pseudo-Homogêneo demonstrando que não existe nenhum tipo de ajuste entre estes ensaios catalíticos e o modelo cinético. Também é possível concluir que, ao comparar com os outros modelos Pseudo-Homogêneo dos outros ensaios (através dos valores de R^2), que estes ensaios são aqueles que apresentam um pior ajuste provando que para estas reações com as membranas de PVA este modelo não é o mais correto ou apropriado para descrever a cinética das reações.

3.3.1 Modelo Eley-Rideal

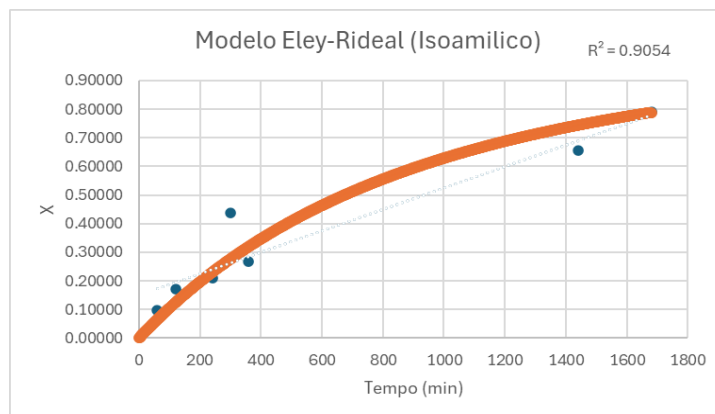


Figura 32 – Representação gráfica do modelo Eley-Rideal referente aos ensaios catalíticos sem membranas poliméricas onde foi utilizado o álcool isoamilico e a mesma massa de catalisador

Na figura 32, encontra-se representado o modelo Eley Rideal que representa a cinética das reações onde foi utilizado o carvão como catalisador e o álcool utilizado foi o isoamilico. Ao analisar o gráfico é possível perceber que muitos dos pontos experimentais apresentam valores que coincidem ou são próximos dos valores determinados pela utilização da equação própria deste modelo.

Este modelo leva em consideração certos parâmetros que coincidem com o modelo Pseudo-Homogêneo como a massa de catalisador, o volume da reação, conversão de equilíbrio, entre outros, mas também são importantes, para este modelo, parâmetros como as constantes de adsorção dos diversos compostos (K_A , K_B , K_C , K_D) que foram ajustados de forma que a soma dos quadrados dos resíduos seja a mais baixa possível

Ao comparar a representação gráfica deste modelo com a do modelo Pseudo-Homogêneo é possível concluir que ambos apresentam um ótimo ajuste e ambos modelos podem ser utilizados para descrever a cinética destas reações em específico. No entanto, sendo minucioso, este modelo não apresenta um melhor ajuste do que o observado pelo modelo Pseudo-Homogêneo, comparando os valores do R^2 , por isso o modelo Pseudo-Homogêneo consegue, ligeiramente, descrever melhor a cinéticas das reações que utilizam o carvão como catalisador e como álcool o isoamilico.

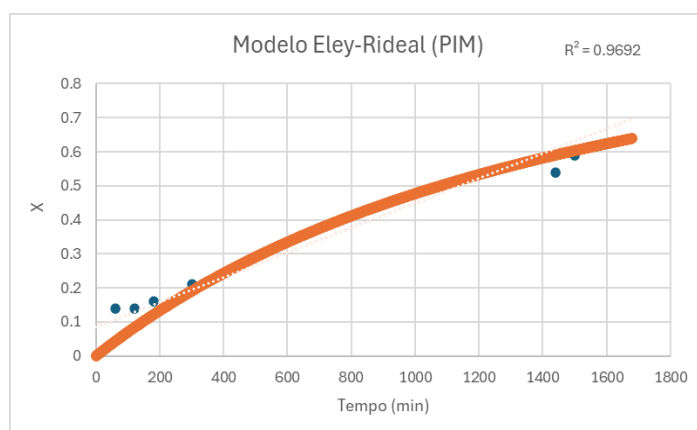


Figura 33 – Representação do modelo Eley Rideal para o ensaio catalítico onde foi utilizada uma membrana de PIM

Na figura 33, o modelo cinético representado que descreve a reação onde foi utilizada uma membrana de PIM (DP14) apresenta uma certa concordância com os pontos experimentais, especialmente com 2 deles, o que significa que o modelo Eley Rideal, assim como o modelo Pseudo-Homogêneo, pode ser utilizado para descrever a cinética desta reação. As representações gráficas destes modelos são bastantes semelhantes, no entanto, em termos de ajuste, o modelo Eley-Rideal é ligeiramente melhor por isso este modelo pode ser o mais apropriado para ser utilizado. Este modelo prevê a adsorção de uma das espécies na superfície do catalisador e a reação ocorre com a espécie adsorvida.

Como já referido anteriormente, existe um único grupo de pontos experimentais por isso a viabilidade destes modelos cinéticos é válida apenas para esta reação, o ideal seria a realização de mais reações com este tipo de membranas, nas mesmas condições experimentais de forma a perceber o quão forte é o ajuste que pode existir entre estes modelos e estas reações.

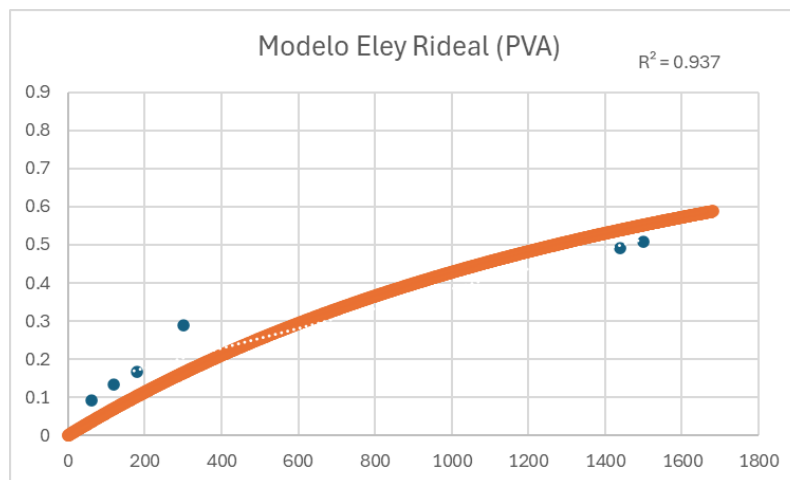


Figura 34 – Representação gráfica do modelo Eley Rideal dos ensaios catalíticos onde foram utilizadas membranas de PVA

Na figura 34, ao analisar a representação gráfica do modelo cinético Eley Rideal dos ensaios catalíticos onde foram utilizadas membranas de PVA (DP12, DP13, DP16 e DP17) é possível perceber que entre os 6 pontos experimentais e o modelo cinético não existe nenhum tipo de similaridade ou concordância, ou seja, não existe qualquer tipo de ajuste demonstrando que para estas reações este modelo não é o mais apropriado para descrever a sua cinética.

Aliás ambos os modelos trabalhados no contexto deste projeto, para as reações com as membranas de PVA, são aqueles que apresentam um pior ajuste em comparações com as outras reações e os respetivos modelos. Para tentar reverter a situação, uma das soluções poderá ser realizar estas reações em diferentes condições experimentais, ou seja, mudar o volume ou mudar a massa do catalisador poderia melhorar o ajuste e tornar estes modelos mais apropriados para estas reações. Uma outra solução seria excluir a reação onde a membrana de PVA foi mergulhada em álcool isoamílico antes da realização do ensaio catalítico visto que possui essa diferença no protocolo em comparação com a outra membrana utilizada nos outros ensaios (DP12, DP13 e DP16)

4 CONCLUSÃO

No decorrer deste projeto foram produzidos dois tipos de carvão utilizando diferentes biomassa. Um dos carvões foi produzido através da utilização de coneteira enquanto outro carvão foi produzido utilizando carolo de milho. Ambos os processos de produção foram iguais, primeiramente a biomassa foi submetida a uma ativação química onde o agente ativante foi o ácido fosfórico e de seguida foi realizada a pirólise a 500°C, resultando no carvão.

Estes carvões produzidos foram submetidos a ensaios catalíticos, foram caracterizados a nível químico e textural assim como foi estudado a possibilidade de serem utilizados como catalisadores em reações de esterificação.

Através da realização dos ensaios catalíticos foi possível perceber, primeiramente, que o carvão da coneteira seria o mais apropriado para ser utilizado como um catalisador em comparação com o carvão de carolo de milho. De seguida, foi apurado que dos álcoois utilizados nestes ensaios, aquele que apresentava uma maior taxa de conversão quando em contacto com o carvão de coneteira correspondia ao 3-metil-1-butanol também designado por álcool isoamilico. Durante estes ensaios, foi efetuado um breve estudo que consistia em avaliar de que forma a taxa de conversão seria afetada pela massa de catalisador utilizado. Com esse estudo, retirou-se a conclusão de que quanto menor a massa de catalisador, menor a taxa de conversão.

Relativamente aos ensaios catalíticos realizados com as membranas foi possível concluir que a taxa de conversão da membrana de PVA é praticamente igual quer seja a sua primeira utilização ou a sua reutilização, no entanto a membrana que apresentou, ligeiramente, uma maior taxa de conversão foi a que possui como polímero o PIM.

Após a realização dos ensaios catalíticos, as taxas de conversão obtidas através dos mesmos foram utilizadas e adaptadas a certos modelos cinéticos, o modelo Pseudo-Homogéneo e o modelo Eley-Rideal para que fosse possível verificar onde ocorre o melhor ajuste e principalmente para estudar a cinéticas das reações efetuadas.

Com estes modelos, conclui-se que o modelo Eley-Rideal é o mais apropriado pelo facto de ser mais minucioso, ou seja, leva em consideração um maior número de variáveis experimentais e das reações realizadas aquela que apresenta uma maior concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos corresponde às reações onde foi utilizado o carvão como catalisador.

No decorrer deste projeto também foram realizados diversos testes de inchamento (*swelling*) para estudar a forma como as membranas poliméricas atuavam na presença de água e etanol durante um período de 24 horas. Ao analisar os resultados obtidos foi possível constatar que todas as membranas possuíam uma maior percentagem de

inchamento quando em contacto com água, demonstrando o carácter hidrofílico destas membranas, ou seja, existe uma maior presença de grupos -OH e -COOH na membrana e/ou no carvão. Através destes testes foi também observado que na membrana que possuía 0,25 ml de HDI e 0,25 ml de FUR a percentagem de inchamento em água foi bastante superior à da membrana que possuía 0,5 ml de HDI e 0,5 ml de FUR podendo assim concluir que menores concentrações de reticulante podem ser responsáveis por uma maior retenção de água, aumentando assim a hidrofiliicidade da membrana.

Foi realizada uma caracterização textural aos carvões através do processo ABET e ambos os carvões apresentavam uma caracterização semelhante a uma isotérmica do tipo IV com uma situação de histerese H4 a valores de P/P0 diferentes. Relativamente a outras características dos carvões, ambos apresentam uma área BET bastante elevada devido ao facto de que foi utilizado ácido fosfórico na ativação química e também é possível concluir que o carvão da conteira é aquele que é o mais adequado para ser utilizado em ensaios catalíticos visto que possui uma maior área BET e, obrigatoriamente, um maior volume poroso.

Em síntese, os resultados obtidos ao longo deste projeto demonstram o potencial da valorização de resíduos vegetais na produção de carvões ativados com desempenho catalítico relevante, bem como a importância das membranas poliméricas como materiais funcionais ajustáveis às condições de operação. A combinação entre caracterização química, textural e cinética permitiu não só identificar o carvão de conteira como o material mais promissor, mas também compreender os fatores que influenciam a eficiência das reações de esterificação e o comportamento hidrofílico das membranas. Este conjunto de evidências reforça a relevância científica e aplicada do estudo, contribuindo para o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis e eficazes na área da catálise heterogénea e dos materiais avançados.

5. PERSPETIVAS FUTURAS

Em projetos futuros de forma a aprofundar e esclarecer dúvidas referentes à estrutura química dos carvões preparados seria vantajoso considerar a execução de certas técnicas de caracterização, especialmente XPS que é um processo de extrusão que torna possível a visualização dos grupos funcionais que se encontram presentes na superfície do carvão preparado. Esta informação será importante para otimizar processos, melhorar a seletividade das reações e projetar materiais com propriedades ajustadas a diferentes aplicações catalíticas.

Para além do aprofundamento científico, este trabalho abre caminho para uma visão mais abrangente ligada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e às prioridades europeias para a transição verde. A valorização de biomassa residual, como a conteira e o carolo de milho, enquadra-se diretamente no ODS 12 (Produção e Consumo Sustentáveis) e no ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestruturas), ao promover soluções tecnológicas que convertem resíduos em produtos de elevado valor acrescentado. Simultaneamente, contribui para o ODS 13 (Ação Climática), ao reduzir a necessidade de matérias-primas fósseis e ao incentivar práticas industriais de menor intensidade carbónica.

Relativamente à sustentabilidade, uma temática que é bastante importante para qualquer projeto, é possível afirmar que este projeto provou que a produção de carvão pode ser realizada de uma forma que seja amigável para o ambiente, visto que, como matéria prima pode ser utilizada biomassa, principalmente, conteira, na ativação química pode ser utilizado ácido fosfórico que é um composto menos nocivo para o ambiente e o carvão produzido apresentou elevadas taxas de conversão, quando utilizado, incluindo nas membranas onde o polímero que constitui as mesmas é o PVA. Da mesma forma, o aproveitamento de recursos biológicos atualmente considerados resíduos reforça a transição para um modelo económico regenerativo, alinhado com a Economia Circular da UE, onde os materiais são mantidos em circulação e onde se procura reduzir drasticamente o desperdício. Este paradigma aproxima também o projeto dos princípios do modelo Doughnut, que procura garantir que o progresso económico não ultrapasse os limites ambientais do planeta, enquanto assegura prosperidade social.

No contexto futuro, a continuação deste trabalho poderá contribuir para o desenvolvimento de catalisadores verdes e membranas mais eficientes, fortalecendo a inovação sustentável e no desenvolvimento de tecnologias de baixo impacto ambiental.

Este projeto demonstra que a produção de carvão pode ser realizada a partir de materiais de origem biológica e que os respetivos processos podem ser ajustados para se tornarem menos nocivos para o ambiente. Mostra também que o setor industrial tem capacidade para evoluir para práticas mais sustentáveis, mantendo, ou até melhorando, a eficiência e a qualidade dos resultados obtidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - De Menezes, U. G., Kneipp, J. M., Barbieri, L. A., & Gomes, C. M. (2011). Inovação sustentável: estratégia em empresas do setor químico. *Revista de Gestão Social e Ambiental-RGSA*, 5(2), 96-111.
- [2] - Chemical industry - Sulfuric acid. (2019). *Encyclopædia Britannica*. <https://www.britannica.com/technology/chemical-industry/Sulfuric-acid>
- [3] - Ferreira, V. F., da Rocha, D. R., & da Silva, F. C. (2014). Química verde, economia sustentável e qualidade de vida. *Revista Virtual de Química*, 6(1), 85-111.
- [4] - Ramos, M. A. F. A. C. (2009). *Química verde – Potencialidades e dificuldades da sua introdução no ensino básico e secundário*. Relatório para obtenção do grau de Mestre em Química para o Ensino, Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa. https://repositorio.ulisboa.pt/bitstream/10451/4100/1/ulfc095924_tm_Maria_Adelaide_Ramos.pdf
- [5] - Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical society reviews*, 39(1), 301-312
- [6] - MacArthur, E. (2013). Towards the circular economy. *Journal of industrial ecology*, 2(1), 23-44.
- [7] - Navarro, A. C., Ferreira, D. H. L., Sugahara, C. R., & de Melo Conti, D. (2021). Economia Circular: Um Estudo Bibliométrico: Circular Economy: A Bibliometric Study. *Revista visão: gestão organizacional*, 17-23.
- [8] - Agência Portuguesa do Ambiente. (n.d.). *Economia circular*. APAmbiente. <https://apambiente.pt/apa/economia-circular>
- [9] - Figge, F., Thorpe, A. S., & Gutberlet, M. (2023). Definitions of the circular economy: Circularity matters. *Ecological Economics*, 208, 107823.
- [10] - Loiseau, E., Saikku, L., Antikainen, R., Droste, N., Hansjürgens, B., Pitkänen, K., ... & Thomsen, M. (2016). Green economy and related concepts: An overview. *Journal of cleaner production*, 139, 361-371.
- [11] - Santos, & Lima, L. F. (2021). Economia Donut: Um novo paradigma Económico-Ecológico para o Século XXI. *Anais Do 59º Congresso Da Sociedade Brasileira de Economia, Administração E Sociologia Rural (SOBER) E 6º Encontro Brasileiro de Pesquisadores Em Cooperativismo (EBPC)*.
- [12] - Raworth, K. (2018). *Doughnut economics: Seven ways to think like a 21st century economist*. Chelsea Green Publishing.
- [13] - Cherubini, F., Jungmeier, G., Wellisch, M., Willke, T., Skiadas, I., Van Ree, R., & de Jong, E. (2009). Toward a common classification approach for biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(5), 534-546.

- [14] - Dias, M. O., Junqueira, T. L., Cavalett, O., Pavanello, L. G., Cunha, M. P., Jesus, C. D., & Bonomi, A. (2013). Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. *Applied Energy*, 109, 72-78.
- [15] - Moshkelani, M., Marinova, M., Perrier, M., & Paris, J. (2013). The forest biorefinery and its implementation in the pulp and paper industry: Energy overview. *Applied Thermal Engineering*, 50(2), 1427-1436.
- [16] – EcoAngola. (n.d.). *Economia circular – o caminho para um futuro sustentável* [Infografia]. EcoAngola.
https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Diagrama-esquemático-do-conceito-de-uma-biorefinaria-Adaptado-de-DEMIRBAS_fig1_270571972
- [17] - Melo, L., Silva, S., Alessandra Vespúcio Vaz, Sérgio Guimarães Viroli, Nelson Pereira Carvalho, Henrique Avelino Duarte, Alex, & Lucas Torres Leite. (2022). Caracterização da farinha do sabugo de milho e sua utilização como alternativa para enriquecimento de produtos alimentícios. *Research, Society and Development*, 11(2)
- [18] - Ndeve, A. D. G. T. (2024). Avaliação do desempenho do carvão activado a base de sabugo de milho e folhas de eucalipto no tratamento de águas residuais. Relatório para obtenção do grau de Mestre, Universidade Eduardo Mondlane, Moçambique.
<https://monografias.uem.mz/jspui/handle/123456789/4526>
- [19] -Erenstein, O., Jaleta, M., Sonder, K., Mottaleb, K., & Prasanna, B. M. (2022). *Global maize production, consumption and trade: Trends and R&D implications*. *Food Security*, 14(5), 1295–1319. <https://doi.org/10.1007/s12571-022-01288-7>
- [20] - Okeke, F. O., Ahmed, A., Imam, A., & Hassanin, H. (2024). A review of corncob-based building materials as a sustainable solution for the building and construction industry. *Hybrid Advances*, 6, 100269.
- [21] – Kaushal, M., Sharma, R., Vaidya, D., Gupta, A., Saini, H. K., Anand, A. & KC, D. (2023). Maize: an underexploited golden cereal crop. *Cereal Research Communications*, 51(1), 3-14.
- [22] – Direção-Geral de Alimentação e Veterinária. (2024, março). *Relatório de acompanhamento de 2023 — Coexistência entre culturas geneticamente modificadas e outros modos de produção agrícola* https://www.dgav.pt/wp-content/uploads/2024/03/DGAV_RelatorioMilhoGM_2023.pdf
- [23] - Dreamstime. (n.d.). *Pilha de sabugo de milho seco que pode ser utilizada como alimento para animais* [Fotografia].<https://pt.dreamstime.com/pilha-de-sabugo-milho-seco-que-pode-ser-utilizada-como-alimento-para-animais-image291814799>
- [24] - Viotti, C., Albrecht, K., Amaducci, S., Bardos, P., Bertheau, C., Blaudez, D., & Chalot, M. (2022). Nettle, a long-known fiber plant with new perspectives. *Materials*, 15(12), 4288.
- [25] – Figura da *Conteira*. (2023). Jardim Gulbenkian. <https://gulbenkian.pt/jardim/garden-flora/conteira/>
- [26] - Smith, L. (2017). Historical perspectives on water purification. In *Chemistry and water* (pp. 421-468). Elsevier.

- [27] - Chu, G., Zhao, J., Huang, Y., Zhou, D., Liu, Y., Wu, M., ... & Steinberg, C. E. (2018). Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environmental Pollution*, 240, 1-9.
- [28] - Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2023). A review of the next-generation biochar production from waste biomass for material applications. *Science of the Total Environment*, 904, 167171.
- [29]- Barkauskas, J., & Dervinyte, M. (2004). Investigation of the functional groups on the surface of activated carbons. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69(5), 363-375.
- [30] - Gwenzi, W., Chaukura, N., Noubactep, C., & Mukome, F. N. (2017). Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of environmental management*, 197, 732-749.
- [31] - Kumar, M., Xiong, X., Sun, Y., Yu, I. K., Tsang, D. C., Hou, D., ... & Pandey, A. (2020). Critical review on biochar-supported catalysts for pollutant degradation and sustainable biorefinery. *Advanced Sustainable Systems*, 4(10), 1900149.
- [32] - Tan, X. F., Zhu, S. S., Wang, R. P., Chen, Y. D., Show, P. L., Zhang, F. F., & Ho, S. H. (2021). Role of biochar surface characteristics in the adsorption of aromatic compounds: Pore structure and functional groups. *Chinese Chemical Letters*, 32(10), 2939-2946.
- [33] - Shaba, E. Y., Jiya, M. J., Andrew, A., Salihu, A. M., Mamma, E., Anyanwu, S. K., & Saba, J. J. (2025). Biomass Valorisation: A Sustainable Approach Towards Carbon Neutrality and Circular Economy. In *Biomass Valorization: A Sustainable Approach towards Carbon Neutrality and Circular Economy* (pp. 99-122). Singapore: Springer Nature Singapore.
- [34] - Vikram, S., Rosha, P., & Kumar, S. (2021). Recent modeling approaches to biomass pyrolysis: A review. *Energy & Fuels*, 35(9), 7406-7433.
- [35] - Babu, B. V. (2008). Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, 2(5), 393-414.
- [36] - Fernandes, R. F. (2015). Catalisador. *Revista de Ciência Elementar*, 3(2). <https://doi.org/10.24927/rce2015.036>
- [37] - Shiri, M., & Zolfigol, M. A. (2009). Surfactant-type catalysts in organic reactions. *Tetrahedron*, 65(3), 587-598.
- [38] Bonjour, P. (2021). Catálise, propriedade dos catalisadores – Parte 2. *Blog da Engenharia*.
<https://blogdaengenharia.com/secoes/colunistas-blog-daengenharia/propriedade-dos-catalisadores>
- [39] - Sanfelice, R. C., Pavinatto, A., & Corrêa, D. S. (Orgs.). (2022). *Nanotecnologia aplicada a polímeros*. Blucher. <https://doi.org/10.5151/9786555502527>
- [40] - Kamali, M., Suhas, D. P., Costa, M. E., Capela, I., & Aminabhavi, T. M. (2019). Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment. *Chemical Engineering Journal*, 368, 474-494.

- [41] - McKeown, N. B., Makhseed, S., & Budd, P. M. (2005). *Material polimérico microporoso* (Patente PT 1648954 E). Portugal.
<https://patentimages.storage.googleapis.com/88/73/ee/24b9d09aab6c27/PT1648954E.pdf>
- [42] - Marín Cardona, E. S., Rojas Camargo, J. J., & Ciro Monsalve, Y. A. (2014). A review of polyvinyl alcohol derivatives: promising materials for pharmaceutical & biomedical applications.
- [43] - Castanheiro, J. E., Ramos, A. M., Fonseca, I. M., & Vital, J. (2006). Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly (vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. *Applied Catalysis A: General*, 311, 17-23.
- [44] - De Oliveira, V. A. V., dos Santos Alves, K., da Silva-Junior, A. A., Araújo, R. M., Balaban, R. C., & Hilliou, L. (2020). Testing carrageenans with different chemical structures for water-based drilling fluid application. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112139.
- [45] - Khan, Z., Javed, F., Shamair, Z., Hafeez, A., Fazal, T., Aslam, A., ... & Rehman, F. (2021). Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103, 80-101.
- [47] - L. W. Bruch, Milton W. Cole, and Eugene Zaremba (1997). *International Series of Monographs on Chemistry*, Vol. 33. Clarendon: New York, 340 pp.
- [48] - Chiang, Y. C., Chiang, P. C., & Huang, C. P. (2001). Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon*, 39(4), 523-534.
- [49] – Gameiro, L. (2023). Reatores Heterogêneos e Catálise [Notas de aula, PDF]. Moodle, Instituto Politécnico de Setúbal.
[https://moodle.ips.pt/2324/pluginfile.php/?file=/111113/mod_resource/content/2/3b.%20Caracterizacao 2023-24%20Profa Lurdes.pdf](https://moodle.ips.pt/2324/pluginfile.php/?file=/111113/mod_resource/content/2/3b.%20Caracterizacao%2023-24%20Profa%20Lurdes.pdf)
- [50] - Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- [51] - Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization* (pp. 3-29). Elsevier.
- [52] - Thomas, S. N., French, D., Jannetto, P. J., Rappold, B. A., & Clarke, W. A. (2022). Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for clinical diagnostics. *Nature Reviews Methods Primers*, 2(1), 96.
- [53] - Laajimi, H., Galli, F., Patience, G. S., & Schieppati, D. (2022). Experimental methods in chemical engineering: Gas chromatography—GC. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(11), 3123-3144.
- [54] - Perez, F. M., Gatti, M. N., Santori, G. F., & Pompeo, F. (2023). Transformations of glycerol into high-value-added chemical products: ketalization and esterification reactions. *Reactions*, 4(4), 569-634.
- [55] - Matabola, K. P., Mokhena, T. C., Sikhwivhilu, K., Mokhothu, T. H., & Mochane, M. J. (2023). Poly (vinyl alcohol) (PVA)-based nanofibers materials for azo dye adsorption: an overview. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(6), 7029-7054.

[56] - (n.d.) 1-Butanol, 3-methyl- Chemical safety data [Material Safety Data Sheet]. NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C123513&Type=IR-SPEC&Index=1>

[57] - Ismiyanto, I., Ngadiwiyana, N., Windarti, T., Sarjono, P., Hapsari, M., Rafi'ah, F. H., Suyanti, & Haq, M. S. (2017). Synthesis of furfural from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 172, 012027.

[58] - Webber, V., Carvalho, S., Ogliari, P., Hayashi, L., & Luiz Manique Barreto, P. (2012). Optimization of the extraction of carrageenan from *Kappaphycus alvarezii* using response surface methodology. *Food Science and Technology (Campinas)*, 32, 812–818.

7. ANEXOS

Tabela 9 - Nomenclatura e características de todas as reações realizadas no decorrer deste projeto

Nomenclatura	Álcool	Massa de catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo do ensaio (h)	Ensaio com membranas
DP3	1-hexanol	0,200	70	24	Não
DP4	1-octanol	0,200	70	24	Não
DP5	Isoamilico	0,200	70	24	Não
DP7	Isoamilico	0,200	70	24	Não
DP9	1-hexanol	0,200	90	28	Não
DP10	Isoamilico	0,200	90	25	Não
DP11	Isoamilico	0,100	90	27	Não
DP12	Isoamilico	0,050	60	28	Sim, de PVA
DP13	Isoamilico	0,050	60	25	Sim, de PVA
DP14	Isoamilico	0,050	60	25	Sim, de PIM
DP15	Isoamilico	0,050	90	26	Não
DP16	Isoamilico	0,050	60	27	Sim, de PVA
DP17	Isoamilico	0,050	60	25	Sim, de PVA