



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Cindi Beselga Costa

**DESENVOLVIMENTO DE BIO-SOLVENTES PARA
APLICAÇÕES INDUSTRIAIS**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Química na área de especialização em Bioprocessos e Biomateriais orientada pelo Doutor Luís Carlos Henriques Alves e Dr. Nuno Gonçalo de Carvalho Lopes Rebanda e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2023

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

DESENVOLVIMENTO DE BIO-SOLVENTES PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Cindi Beselga Costa

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química na área de especialização em Bioprocessos e Biomateriais, orientada pelo Doutor Luís Carlos Henriques Alves e Dr. Nuno Gonçalo de Carvalho Lopes Rebanda e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2023



"Our greatest weakness lies in giving up. The most certain way to succeed is always to try just one more time."

Thomas Edison

AGRADECIMENTOS

O culminar desta etapa, que me enriqueceu a tantos níveis, não seria possível sem algumas pessoas, às quais serei eternamente grata.

Em primeiro lugar agradeço aos meus orientadores. Ao Doutor Luís Alves, por toda a ajuda prestada ao longo deste semestre e principalmente nesta última fase, pela sua atitude sempre positiva e pelo esclarecimento das dúvidas que iam surgindo. E ao Dr. Nuno Rebanda, por toda a disponibilidade, prontidão e simpatia disponibilizada.

Um enorme agradecimento à “orientadora” Mestre Solange Magalhães, por toda a ajuda disponibilizada, pela sua positividade, dedicação, amizade e por acreditar sempre em mim, sem ela este caminho não teria sido tão agradável.

A todas as pessoas da Quimijuno, pela simpática e disponibilidade.

Aos colegas do B29 e vizinhos, Carla, Catarina, Jorge, Zé, Alexandre, Marta, Teresa, Cátia e Helena, um grande obrigada por toda a ajuda, companhia, pelos sorrisos e pela hora do café.

Às minhas amigas, que fizeram os meus últimos anos em Coimbra muito mais bonitos, Carolina, Mariana e Joana, muito obrigada pela vossa amizade. E também aos meus amigos, Cristiana, Olga, Catarina, Mariana Monteiro, Francisco e Inês, Sara e Lúcia por todas as gargalhadas e amizade ao longo destes últimos tempos e à Margarida, por ter sido a melhor colega de laboratório que eu podia ter pedido.

Um grande obrigada aos meus amigos da Pesqueira, Francisca, Nádia, Bruna, Sofia, João, Dany, Vera e Eduardo, que apesar de longe estiveram sempre comigo.

À minha mãe, irmão, madrinha e Cláudia, por acreditarem sempre em mim e pelas inúmeras palavras de incentivo ao longo destes 6 anos.

Ao Ricardo, por ser o meu porto de abrigo, e ao meu Flokito, por toda a companhia e amor.

A todos, o meu sincero obrigada!

RESUMO

Os solventes são largamente utilizados em diferentes áreas industriais e domésticas, e apresentam um elevado consumo anual. No entanto, atualmente, a maioria dos solventes é ainda obtidos de matérias-primas não renováveis, como o petróleo. Assim, cada vez mais terão de ser procuradas bio alternativas aos solventes comuns, preparadas com recurso a processos de fabrico e matérias-primas sustentáveis. Um dos solventes que domina o mercado é a acetona, com um elevado leque de utilizações, contudo possui uma elevada inflamabilidade e em grande parte provém de origem petrolífera. Deste modo, o objetivo principal deste trabalho passou pelo estudo de um solvente proveniente da biomassa, como o levulinato de etilo, com o intuito de substituir a acetona.

Os solventes verdes provenientes da biomassa têm sido alvo de uma elevada investigação, estes incluem produtos obtidos a partir da madeira, sementes, resíduos da cultura de cereais e seus derivados, como o furtural, a γ -valerolactona, o ácido levulínico entre outros. De modo a ajudar a desenvolver um bom substituto para a acetona e, numa perspectiva de economia circular, o trabalho proposto visa a síntese de levulinato de etilo e de isopropilo a partir do ácido levulínico (composto proveniente da celulose) com álcoois (resíduos obtidos de outras indústrias ou preparados igualmente a partir da biomassa), por uma reação de esterificação.

Para atingir o objetivo proposto, primeiramente foram estudadas reações de esterificação onde se variou as condições da reação, como o tempo e a temperatura de modo a otimizar a reação, tendo também em conta os pressupostos de poupança energética. Posteriormente variou-se o tipo álcool, de um álcool secundário para um álcool primário, de modo a estudarmos o efeito na reatividade e, portanto, no rendimento da reação. Foi possível chegar a uma condição ótima de temperatura e tempo, assim como de razão molar, tanto para a reação utilizando etanol, como isopropanol (IPA).

Foi também estudado o uso de diferentes catalizadores no decorrer do trabalho, substituindo o catalisador mais comum, ácido sulfúrico, por outro catalisador mais *ecofriendly*, ácido metanosulfónico. As reações com o ácido sulfúrico como catalisador apresentaram rendimentos superiores, contudo muito próximos dos obtidos com o metanosulfónico, podendo ser vantajosa a substituição do catalisador por um mais verde.

Foram também estudadas diferentes condições de purificação, tendo sido possível reduzir a quantidade de água das amostras utilizando peneiros moleculares durante as reações, assim como após a reação, minimizando a presença de água, uma vez que esta afeta os resultados de rendimento de reação e eficácia dos produtos finais.

Uma vez que o etanol, proveniente da fermentação, tem aplicação em bebidas alcoólicas, o seu uso industrial carece de uma licença alfandegária. Um modo que a indústria encontrou para contornar essa dificuldade foi a preparação de uma mistura etanol/IPA (95:5). Sendo esta uma das formas mais comuns de encontrar o etanol na indústria química, foi também testada a reação com uma mistura de 95 % etanol e 5 % IPA, obtendo-se valores de rendimentos superiores quando comparados com as reações utilizando apenas etanol. Para além do aumento do rendimento, os produtos obtidos também possuíam uma boa eficácia.

Por fim, foi também realizada uma prova de conceito, utilizando celulose extraída de madeira de Acácia, uma espécie invasora no nosso país, com recurso a um solvente eutético. Verificou-se que foi possível obter levulinato nessa reação de alcoólise direta com IPA, no entanto, será necessário ainda melhorar não só as condições reacionais, como principalmente a purificação dos produtos obtidos, para tornar viável esta via de preparação de levulinatos. Na análise por GC-MS foi possível identificar a presença de levulinato de isopropilo, mas o composto com maior prevalência foi o álcool isopropílico.

Assim, foi possível concluir que a produção dos ésteres a partir de compostos provenientes da biomassa, *ecofriendly* e sustentáveis, apontou ser viável e possível de escalar para nível industrial sem necessidade do uso de processos complexos e economicamente dispendiosos. Do ponto de vista de substituição da acetona, estes ésteres demonstram ser bons candidatos do ponto de vista de diluição e ataque, podendo ser otimizadas as condições de aplicação/operação, para adequar a sua taxa de evaporação a valores ideais, sem comprometer a ausência de inflamabilidade.

Palavras-chave: Bio-solvente; biomassa lignocelulósica; ácido levulínico; levulinato de etilo; esterificação.

ABSTRACT

Solvents are widely used in different industrial and domestic areas and have a high annual consumption. However, currently, most of the solvents are still obtained from non-renewable raw materials, such as petroleum. Therefore, the search for bio-alternatives to common solvents is urgent, using sustainable manufacturing processes and raw-materials. One of the solvents that dominates the market is acetone, which has a wide range of applications, but is highly flammable and comes mainly from nonrenewable sources. Therefore, the main objective of this work was to study a solvent obtained from biomass, such as ethyl levulinate, in order to replace acetone.

Green solvents obtained from biomass have been the subject of great research, including products obtained from wood, seeds, cereal crop residues and their derivatives, such as furfural, γ -valerolactone and levulinic acid, among others. With a view to develop a good substitute for acetone, and from a circular economy perspective, the purpose of the present work was to synthesize ethyl levulinate and isopropyl levulinate from levulinic acid (a compound derived from cellulose), *via* esterification with alcohols (waste obtained from other industries or also prepared from biomass).

To achieve the proposed objective, first, esterification reactions were studied in which the reaction conditions were varied, such as time and temperature, to optimize the reaction yield, and considering the assumptions of a rational use of energy. The type of alcohol was then varied, from a secondary alcohol to a primary alcohol, to study the effect on reactivity and therefore on the yield of the reaction. It was possible to find the optimum temperature and time conditions, as well as the molar ratio for the reaction using ethanol and isopropanol (IPA).

The use of different catalysts was also studied, replacing the most common catalyst, sulfuric acid, with another eco-friendlier option, methanesulfonic acid. The reactions with sulfuric acid as catalyst showed higher yields, although they were very close to those obtained with methanesulfonic acid, and thus, it may be advantageous to replace the catalyst with a greener one.

Different purification conditions were also studied, and it was possible to reduce the amount of water in the samples using molecular sieves during the reactions, as well as after

the reaction, minimizing the presence of water as much as possible, since water affects the results of the reaction and the effectiveness of the final products.

Since ethanol from fermentation is used in alcoholic beverages, its industrial use requires a customs license. One way the industry has found to get around this difficulty is to prepare an ethanol/IPA blend (95:5). As this is one of the most common ways of finding ethanol in chemical industry, the reaction with a mixture of 95% ethanol and 5% IPA was also tested, obtaining higher yields compared to reactions using ethanol alone. In addition to the increase in yield, the products obtained were also very effective.

Finally, a proof-of-concept was carried out, using cellulose extracted utilizing a eutectic solvent from Acacia wood, an invasive species in our country. It was found that is possible to obtain levulinate in this direct alcoholysis reaction, however, it still being necessary to improve not only the reaction conditions but mainly the purification of the products obtained, to make this way of preparing levulinate viable. GC-MS analysis revealed the presence of isopropyl levulinate, but the most prevalent compound was isopropyl alcohol.

Therefore, it was possible to conclude that the production of esters from compounds derived from biomass, ecofriendly and sustainable, proved to be viable and possible to scale up to the industrial level without the need to use complex and economically expensive processes. From the point of view of replacing acetone, these esters proved to be good candidates from the point of view of dilution and attack, and the application/operation conditions can be optimized by adjusting their evaporation rate to optimum values, without compromising the absence of flammability.

Keywords: Bio-solvent; lignocellulosic biomass; levulinic acid; ethyl levulinate; esterification.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ABREVIATURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Contextualização: Desafios na Indústria	1
1.1.1 A QUIMIUNO – Produtos Químicos, Lda	2
1.2 Estrutura da dissertação	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Solventes	5
2.2 Química verde no sistema de economia circular	7
2.2.1 Química Verde.....	7
2.2.2 Economia Circular.....	10
2.3 Solventes Verdes	11
2.4 Biomassa	13
2.5 Celulose	16
2.5.1. Ácido levulínico.....	17
2.5.2. Etanol.....	19
2.5.3. Álcool Isopropílico.....	21
2.6. Preparação de levulinatos	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Reagentes	28
3.2. Metodologia	28
3.2.1. Preparação de levulinato de etilo e propilo	28
3.2.2. Quantificação teor de água (Karl Fischer).....	30
3.2.3. Cromatografia líquida de alta performance (HPLC).....	32
3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)	33
3.2.5. Medição do índice de refração	34
3.2.6. Cálculo da densidade.....	35
3.2.7. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS).....	35
3.2.8. Avaliação da taxa de evaporação	36
3.2.10. Testes de eficácia	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45

4.1.	Efeito da temperatura no rendimento da reação	45
4.2.	Avaliação do efeito da razão molar dos reagentes	51
4.3.	Efeito do uso de diferentes catalisadores: ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico.....	55
4.4.	Reações de esterificação com a mistura comercial 95EtOH/5IPA.....	58
4.5.	Estudo de misturas levulinato de etilo com acetato de etilo	65
4.6.	Prova de Conceito: Produção de levulinato de isopropilo a partir de celulose	69
5.	<i>CONCLUSÕES</i>	73
6.	<i>PERSPETIVAS FUTURAS</i>	77
	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	79
	<i>ANEXOS</i>	87
	Anexo A – Procedimento experimental utilizado para as reações de esterificação.....	87
	Anexo B- Cálculo do rendimento através dos resultados obtidos por HPLC	88
	Anexo C– Procedimento de limpeza e purificação dos peneiros moleculares.....	90
	Anexo D- Dados adicionais das amostras.....	91
1-	Efeito da temperatura no rendimento da reação:	91
2-	Avaliação do efeito da razão molar dos reagentes	92
3-	Efeito do uso de diferentes catalisadores: ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico	93
4-	Reações de esterificação com a mistura comercial 95EtOH/5IPA	94
5-	Estudo de misturas levulinato de etilo com acetato de etilo	94
6-	Produção de levulinato de isopropilo a partir de celulose: Prova de conceito.....	94
7-	Índices de refração de compostos utilizados	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Fachada e instalações da Quimijuno – Produtos Químicos, Lda, na Zona Industrial de Condeixa.....	2
Figura 2.1. Os tipos e classificações de diferentes solventes.	5
Figura 2.2. Uso de solventes em diferentes setores. (Adaptado de [8])	6
Figura 2.3. Solventes sustentáveis derivados da biomassa e matérias-primas usadas para a sua obtenção. (Adaptada de [30])	12
Figura 2.4. Principais constituintes da biomassa lignocelulósica (Adaptado de [33]).	14
Figura 2.5. Solventes verdes obtidos a partir da biomassa lignocelulósica (Adaptado de [38]).	15
Figura 2.6. Representação da estrutura molecular da celulose. (Adaptada de [41])	16
Figura 2.7. Reações de conversão da biomassa lignocelulósica (Adaptado de [48]).....	18
Figura 2.8. Possíveis produtos provenientes do AL. (Adaptada de [50]).....	19
Figura 2.9. Processo generalizado da produção do etanol através da celulose. Adaptado de [54] com permissão de American Chemical Society.	20
Figura 2.10. Mecanismo do LE a partir do AL. (Adaptado de [62] com autorização de Springer Nature).....	23
Figura 2.11. Métodos de produção de LE através de biomassa lignocelulósica. (Adaptado de [65] com permissão de Green Chemistry).....	24
Figura 2.12. Esquema da reação de esterificação entre o AL e EtOH originando LE (Adaptado de [62]).	24
Figura 2.13. Reação de esterificação do AL com EtOH para obtenção de LE, com um fotocatalisador porfirínico. (Adaptado de [67] com permissão de Elsevier)	26
Figura 2.14. Esteres provenientes do AL em função do álcool utilizado na reação de esterificação.....	27
Figura 3.1. Montagem utilizada para a reação de esterificação.....	29
Figura 3.2. Esquema da metodologia experimental adotada.	30
Figura 3.3. Representação do titulador utilizado.....	31
Figura 3.4. Esquema da técnica de HPLC. (Adaptado de [70])	32
Figura 3.5. Representação gráfica de uma reflexão simples de ATR. (Adaptado de [71]).....	33
Figura 3.6. Demonstração gráfica do índice de refração. (Adaptado de [73])	34
Figura 3.7. Picnómetro para a determinação da densidade das amostras. (Retirado de [74]) ..	35
Figura 3.8. Esquema da técnica de GC-MS. (Adaptado de [75]).....	36
Figura 3.9. Peneiros moleculares utilizados no processo de remoção da água.	38
Figura 3.10. Evaporador rotativo para a evaporação do álcool. (Retirado de [78])	40
Figura 3.11. Produtos utilizados para os testes de eficácia. 1- Tapa-poros; 2- Verniz sintético; 3- Esmalte.....	41
Figura 3.12. Teste de eficácia denominado de "teste de gota".	42
Figura 3.13. Planeamento de estudo.....	43
Figura 4.1. Resultados dos rendimentos de LiP obtidos a diferentes temperaturas e para tempos de reação de 2 h e 4 h.....	46
Figura 4.2. Espectro FTIR-ATR da amostra preparada a 130 °C durante 2 h, antes (Inicial) e depois (Final) do processo de purificação e espectro FTIR-ATR do LE comercial.....	48

Figura 4.3. Resultados do teste de ataque à esferovite nos reagentes IPA e AL e nos produtos acetona e LE comercial.....	49
Figura 4.4. Teste da esferovite relacionado com os rendimentos obtidos através da comparação da temperatura em função do tempo. Imagens capturadas 30 min após início do teste.....	50
Figura 4.5. Representação do rendimento do LiP e do LE obtido para diferentes razões molares entre reagentes Condições de operação: 100 °C e 2 h.....	51
Figura 4.6. Espectros FTIR-ATR das amostras com os rendimentos superiores, razão molar 1:8 para AL:IPA, razão molar 1:4 para AL:EtOH e espectro do LE comercial.....	53
Figura 4.7. Resultados do teste de ataque à esferovite das amostras obtidas a partir de diferentes razões molares de AL:IPA.....	54
Figura 4.8. Resultados do teste de ataque à esferovite das amostras preparadas com diferentes razões molares de AL:EtOH.....	54
Figura 4.9. Representação do rendimento do LiP e LE obtido analisando a influência de diferentes catalisadores. Condições de operação: 100 °C e 2 h.....	56
Figura 4.10. Resultados dos testes de eficácia das amostras preparadas com o H ₂ SO ₄	57
Figura 4.11. Resultados dos testes de eficácia das amostras preparadas com o MsOH.....	58
Figura 4.12. Rendimento da reação de esterificação do AL com a mistura 95EtOH/5IPA, razão molar de 1:4. Condições de operação: 100 °C e 2 h.....	59
Figura 4.13. Espectros FTIR-ATR da amostra de produtos finais das reações R10 e R11, e LE comercial.....	60
Figura 4.14. Resultados dos testes de ataque/degradação da esferovite para a acetona, EL comercial assim como da amostra R10 e R11.....	62
Figura 4.15. Resultados dos testes de solubilidade para a acetona, LE comercial e amostras estudadas, R10 e R11.....	63
Figura 4.16. Resultados dos testes de eficácia com a esferovite para as misturas LE comercial + acetato de etilo e LE/LiP + acetato de etilo.....	67
Figura 4.17. Resultados dos testes de solubilidade para as misturas LE comercial + acetato de etilo e LE/LiP + acetato de etilo.....	68
Figura 4.18. Cromatograma de GC-MS da amostra obtida através da reação de alcoólise direta da celulose com IPA.....	Erro! Marcador não definido.
Figura 4.19. Espectros FTIR da amostra obtida através da reação de alcoólise direta da celulose com IPA, do LiP sintetizado e da celulose.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Os Doze Princípios da Química Verde, desenvolvidos por Paul Anastas e John Warner [15].	8
Tabela 2. 2. Os Doze Princípios da Engenharia Verde, desenvolvidos por Paul Anastas e Julie Zimmerman [16].	9
Tabela 3.1. Resultados do teor de água em % (m/m) para a comparação do uso de sílica gel e de peneiros moleculares. (Produto da reação de esterificação de AL+IPA (1:8) com o uso de H ₂ SO ₄ a 100 °C e 2 h).	38
Tabela 3.2. Resultados do teor de água em % (m/m) presente na amostra antes (inicial) e após processo de secagem (final), com peneiros moleculares (Produto da reação de esterificação de AL+IPA (1:8) com o uso de H ₂ SO ₄ a 100 °C e 2 h).	39
Tabela 3.3. Valores da densidade da amostra antes do processo de evaporação do EtOH/IPA (Inicial) e após (Final). (Produto da reação de esterificação de AL com mistura EtOH/IPA (1:4) com o uso de H ₂ SO ₄ a 100 °C e 2h).	40
Tabela 4.1. Resultados do teor de água em % (m/m), para as diferentes reações de AL+IPA com H ₂ SO ₄ como catalisador a temperatura e tempos variáveis.	47
Tabela 4.2. Atribuição das bandas dos espectros FTIR.	48
Tabela 4.3. Resultados do teor de água em % (m/m), para as diferentes razões molares AL:IPA e AL:EtOH a 100 °C e 2 h.	52
Tabela 4.4. Resultados do teor de água em % (m/m), presente nas amostras estudadas no estudo de diferentes catalisadores a 100 °C e 2 h.	57
Tabela 4.5. Resultados do teor de água em % (m/m) presente nas amostras obtidas através das reações de esterificação com a mistura 95EtOH/5IPA a 100 °C e 2 h.	60
Tabela 4.6. Valores da densidade da amostra antes do processo de evaporação do EtOH/IPA (Inicial) e após (Final).	61
Tabela 4.7. Resultados do teste de eficácia com o esmalte para a acetona, EL comercial, R10-1 e R10-2.	64
Tabela 4.8. Valores da taxa de evaporação relativa para o LE comercial, acetona e produto da reação de esterificação realizadas com mistura EtOH/IPA.	65
Tabela 4.9. Resultados da taxa de evaporação para as misturas com o acetato de etilo.	66
Tabela 4.10. Resultados do teste de eficácia com o esmalte para as misturas LE/LiP + acetato de etilo.	69
Tabela 4.11. Valores do teor de água em % (m/m) e da densidade registrados para a amostra obtida a partir da alcoólise direta da celulose.	71
Tabela B- 1. Tempos de retenção em min para os compostos analisados por HPLC.	88
Tabela D- 1. Condições de operação, concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para as amostras estudadas no efeito de temperatura no rendimento da reação a uma razão molar de AL:IPA de 1:4 e com o uso de H ₂ SO ₄ .	91

Tabela D- 2. Valores de concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para a avaliação do efeito da razão molar dos reagentes. Condições de operação a 100° C e 2 h e com o uso de H ₂ SO ₄	92
Tabela D- 3. Valores de concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para a avaliação do efeito do uso de diferentes catalisadores. Condições de operação a 100 °C e 2 h e com o uso de MsOH.....	93
Tabela D- 4. Valores de concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para a reação de esterificação com a mistura comercial 95EtOH/5IPA. Condições de operação a 100 °C e 2 h e com o uso de H ₂ SO ₄ para R10 e MsOH para R11.....	94
Tabela D- 5. Valores de densidade e índice de refração para as amostras das misturas de LE com acetato de etilo.	94
Tabela D- 6. Valores de densidade e índice de refração para a amostra da prova de conceito de produção de LiP a partir de celulose.....	94
Tabela D- 7. Valores de índice de refração para o LE comercial, acetato de etilo e acetona. .	94

ABREVIATURAS

AL – Ácido fórmico

AL- Ácido levulínico

ATR – Reflexão total atenuada

COV's – Compostos orgânicos voláteis

DMF – Dimetilformamida

EC – Economia circular

EtOH – Etanol

FTIR- ATR – Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

HMF – Hidroximetilfurfural

HPLC – Cromatografia líquida de alta performance

IPA – Álcool isopropílico

LE – Levulinato de etilo

LiP – Levulinato de isopropilo

MsOH – Ácido metanosulfônico

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização: Desafios na Indústria

No contexto atual de alterações climáticas e com o aquecimento global a acentuar-se de uma forma muito expressiva, a preocupação e a busca por soluções mais ecológicas, provenientes de recursos naturais ou a reutilização de subprodutos têm crescido exponencialmente.

Estes desafios são colocados a todos os setores da sociedade, mas a academia e o setor industrial são dois intervenientes com responsabilidades acrescidas. O setor industrial, que muito frequentemente coloca no mercado soluções desenvolvidas no meio académico é, neste aspeto, um ator preponderante para a mudança de paradigmas na sociedade.

Dentro dos setores industriais, o setor da indústria química é especialmente visado e muitas vezes associado negativamente ao desenvolvimento de produtos químicos que muito levaram às atuais alterações climáticas. A indústria de solventes é também muitas vezes associada a efeitos negativos no meio ambiente, nomeadamente através da emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's), e no elevado uso de recursos fósseis. Além disso, muitos destes solventes apresentam efeitos negativos na saúde humana, como toxicidade, inflamabilidade, entre outros

Os solventes são amplamente utilizados em diferentes áreas indústrias e domésticas. Assim como acontece com outros produtos / setores, é urgente que as matérias-primas, os processos de fabrico e os hábitos dos utilizadores finais se tornem sustentáveis. Os solventes são um tipo importante de produto químico, com um mercado anual de vários milhões de toneladas nos diferentes setores. Urge ainda que as inovações nestes ramos levem à preparação de solventes de baixo risco e toxicidade, mas com funcionalidades adequadas à sua aplicação.

Neste projeto será estudado o desenvolvimento de um solvente proveniente de biopolímeros como a celulose ou derivados do ácido levulínico, que não seja inflamável, que possua uma taxa de evaporação adequada e uma boa capacidade de diluição/dissolução e limpeza de resinas, esmaltes e vernizes mais comuns do mercado, e será realizado em cooperação com a empresa Quimijuno.

Este produto será estudado com o intuito de substituir a acetona. Esta é um líquido incolor com um odor característico, é normalmente utilizada para dissolver outras substâncias químicas e ajudar na dispersão em água, álcool, dimetilformamida, clorofórmio, éter e a maioria dos óleos e evapora rapidamente, tornando-o adequado para muitos usos domésticos e industriais. É usada como solvente para gorduras, óleos, ceras, resinas, plásticos, lacas, vernizes, entre outros. Contudo, é considerada um COV e apresenta uma alta inflamabilidade devido à sua alta taxa de evaporação [1].

1.1.1 A QUIMIJUNO – Produtos Químicos, Lda

A Quimijuno, Figura 1.1, é uma empresa 100 % portuguesa, fundada em 2005 e com sede no Concelho de Condeixa, distrito de Coimbra. Atualmente, detém uma posição importante no mercado dos produtos químicos, estando presente em vários países europeus, África e médio oriente.

Dirigida pelo Dr. Nuno Rebanda, opera na área da comercialização de solventes, detergentes, lubrificantes e produtos químicos complementares.

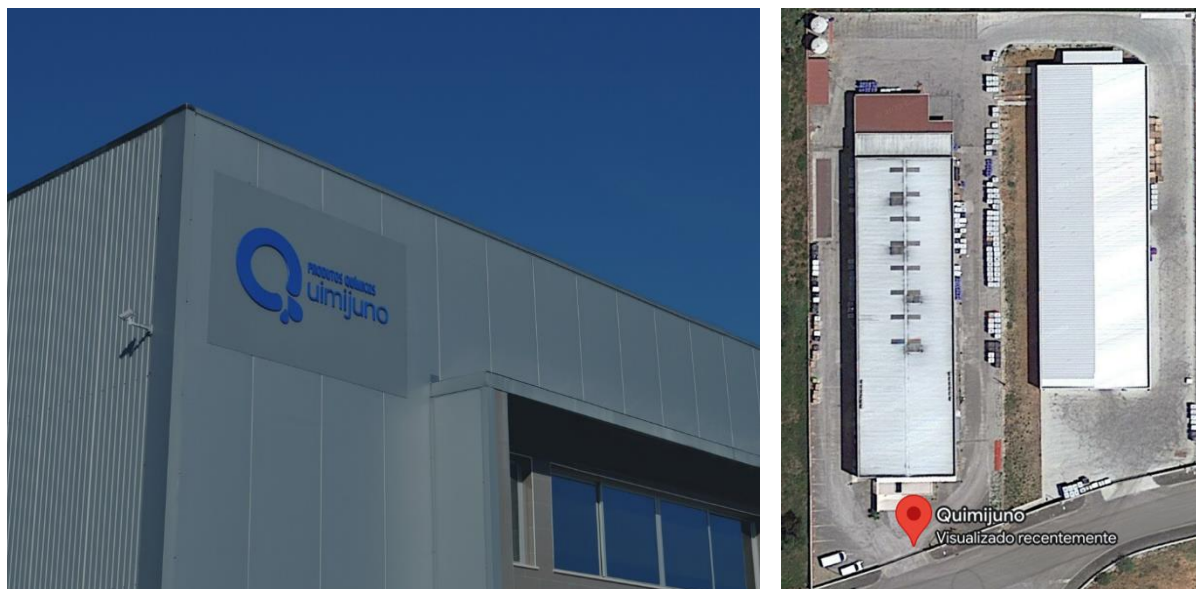


Figura 1.1. Fachada e instalações da Quimijuno – Produtos Químicos, Lda, na Zona Industrial de Condeixa.

A Quimijuno distingue-se não só pelo seu portfólio de produtos, mas também pela sua elevada responsabilidade com o rigor no controlo de qualidade e no desenvolvimento tecnológico, com a criação do laboratório em 2009 e com a atribuição da certificação pelas normas ISO 9001:2015 e ISO14001:2015. A elevada responsabilidade ambiental é, portanto,

uma das prioridades da empresa, e a ambição de encontrar soluções mais sustentáveis faz com que seja partidária da busca por solventes / produtos o mais eco sustentáveis possível, com especial foco na economia circular.

1.2. Estrutura da dissertação

A dissertação é composta por seis capítulos. Começa por uma pequena introdução onde são apresentados os objetivos, o âmbito e a motivação deste trabalho. O segundo capítulo contempla a revisão bibliográfica onde é apresentada e contextualizada a temática do projeto. No terceiro capítulo são explicados os materiais e métodos, desde os produtos químicos aos materiais utilizados, assim como os equipamentos e técnicas selecionadas. Seguidamente, no capítulo 4, é apresentada a análise dos resultados obtidos. Por último, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões retiradas seguindo-se as perspetivas para trabalhos futuros e referencias bibliográficas

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Solventes

O termo solvente possui várias definições pois é aplicado a um vasto número de substâncias. Contudo, este termo é normalmente associado a um composto ou mistura que se apresenta no estado líquido, no qual outros materiais se dissolvem para formar uma solução e facilitarem por exemplo a limpeza de uma superfície [2][3].

Estes podem ser divididos em solventes polares (como por exemplo a água, o etanol, ou o ácido acético), que se podem subdividir em polares próticos e polares apróticos que como o próprio nome indica têm afinidade com água e substâncias polares. E os solventes apolares (como por exemplo hexano, tolueno ou benzeno) que se subdividem em hidrocarbonetos, oxigenados e halogenados. Para além disso existem também os solventes inorgânicos (como por exemplo a água), Figura 2.1 [3][4]

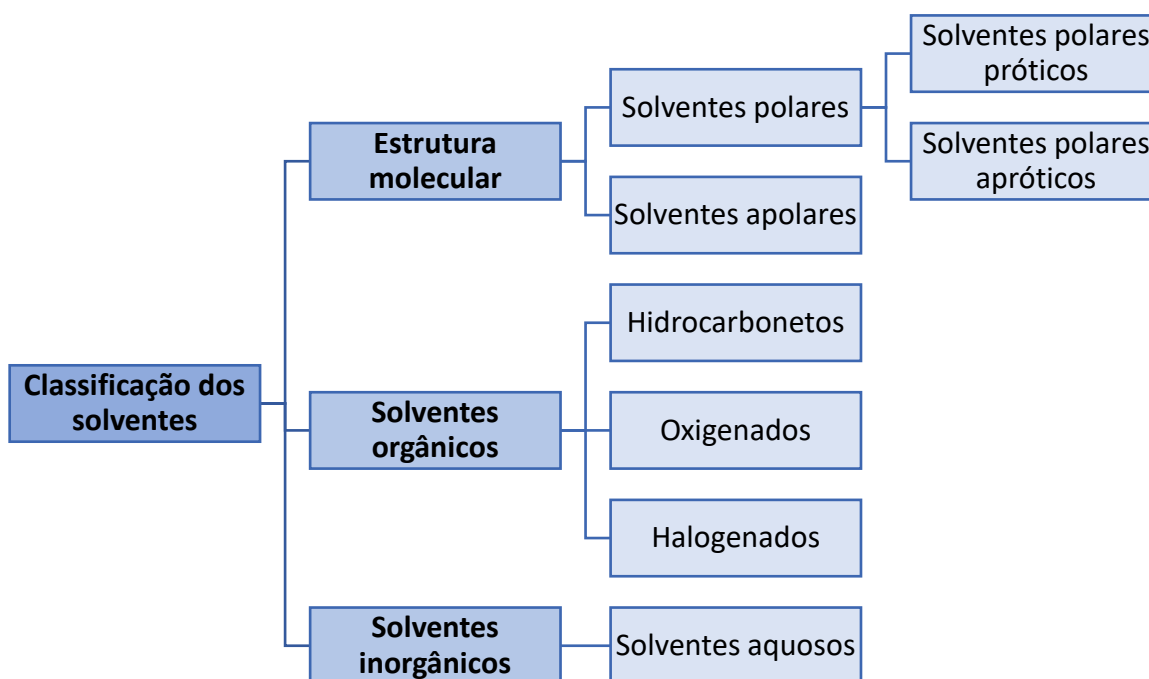


Figura 2.1. Os tipos e classificações de diferentes solventes.

Neil Winterton descreve a história dos solventes com o aparecimento e desenvolvimento da indústria petroquímica [5]. Antes os solventes limitavam-se à água, aos óleos naturais e às substâncias que podiam ser facilmente fermentadas ou destiladas a partir da biomassa [6]. Hoje a variedade de solventes é substancial e muito heterogénea, com diferentes pontos de

ebulição, polaridades, viscosidades, de modo a cumprir os requisitos para um vasto número de aplicações [7]. Na Figura 2.2., são apresentados alguns dos principais setores, num panorama mundial, onde são usados variados solventes.

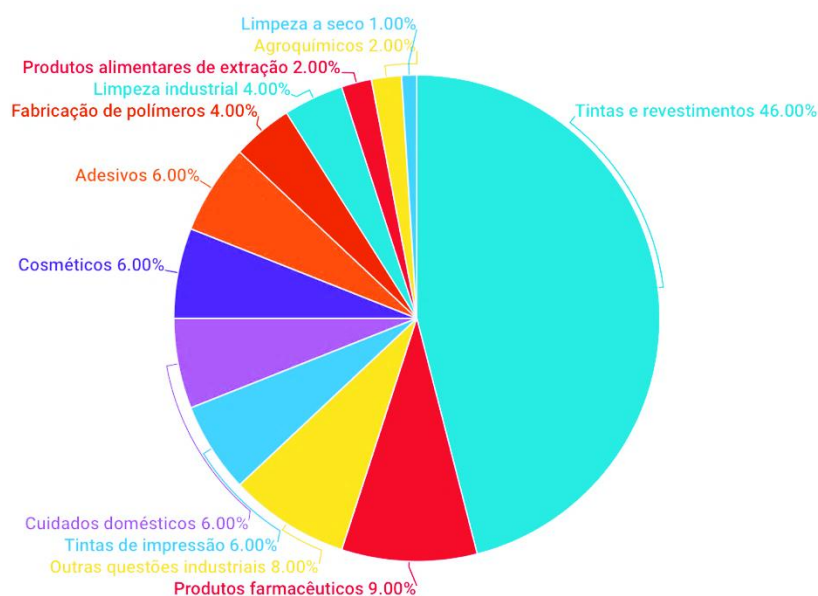


Figura 2.2. Uso de solventes em diferentes setores. (Adaptado de [8])

Estes produtos químicos de base são transformados em solventes funcionalizados através dos processos de oxidação, hidrogenação, desidrogenação, hidratação, desidratação, dimerização e esterificação. Estima-se que a produção anual em escala industrial foi em 2020 de 43.845,7 milhões USD [9]. O consumo de solventes de origem não renovável contribui para o aumento da poluição atmosférica além dos riscos que muitos apresentam, como por exemplo inflamabilidade, toxicidade, bem como efeitos adversos para a saúde humana [2][8][10]. No entanto, os solventes são essenciais para muitos processos químicos [11], e urge então encontrar alternativas menos prejudiciais para o meio ambiente e para o ser humano, preferencialmente obtidas a partir de fontes renováveis.

Assim, as biorrefinarias potenciadas pela Química Verde, têm trabalhado para aumentar a capacidade para produzir quantidades apreciáveis de bio-solventes a partir de fontes renováveis [12]. O bioetanol é um exemplo de um bio-solvente já produzido hoje, principalmente para combustíveis. Há ainda outros bio-produtos, obtidos a partir da fermentação de biomassa e que também têm aplicações como solventes. São exemplo a acetona, 1-butanol, ácido lático e seus derivados [6].

2.2 Química verde no sistema de economia circular

Os princípios da química verde são pressupostos estabelecidos na gestão industrial, na política governamental, na prática educacional e no desenvolvimento de tecnologia em todo o mundo. A economia circular (EC) visa sempre equilibrar o crescimento económico, a sustentabilidade dos recursos e a proteção ambiental. A integração da química verde na EC pode facilitar o desenvolvimento de uma boa gestão química [13].

2.2.1 Química Verde

A química sustentável tem como intuito promover a sustentabilidade, tanto na investigação académica como na indústria. Desse pressuposto, surge a Química Verde no início da década de 1990, que tem como objetivo desenvolver metodologias e / ou processos que utilizam ou promovem menores quantidades de materiais tóxicos e de origem não renovável, sendo estudados processos alternativos e desenvolvidos novos produtos e materiais com o interesse de satisfazer as necessidades atuais, mas também com um interesse nas gerações futuras e baixo impacto ambiental [12] [14].

Os Doze Princípios da Química Verde, desenvolvidos por Paul Anastas e John Warner, são diretrizes concebidas com o intuito de orientar a criação de novos produtos e processos químicos, aplicando-se a todo o ciclo de vida do produto, desde as matérias-primas utilizadas até à eficiência e segurança do processo, à biodegradabilidade e segurança dos produtos [15]. Estes princípios encontram-se descritos na Tabela 2.1., assim como exemplos técnicos de cada princípio.

Tabela 2.1 Os Doze Princípios da Química Verde, desenvolvidos por Paul Anastas e John Warner [15].

1	Prevenção: É melhor prevenir a formação de resíduos do que tratá-los depois destes serem produzidos.
2	Economia de átomos: Os métodos de síntese devem ser concebidos para maximizar a incorporação de todos os materiais utilizados no processo e no produto final.
3	Sínteses químicas menos perigosas: Sempre que possível, os métodos sintéticos devem ser concebidos para utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e para o ambiente.
4	Conceber produtos químicos mais seguros: Deve procurar-se o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada não causem danos ao ambiente.
5	Solventes e auxiliares mais seguros: A utilização de substâncias auxiliares (por exemplo, solventes, agentes de separação, etc.) deve ser desnecessária sempre que possível e inócua quando utilizada.
6	Procura da eficiência energética: Os requisitos energéticos dos processos químicos devem ser reconhecidos pelos seus impactos ambientais e económicos e devem ser minimizados. Se possível, os métodos sintéticos devem ser efetuados à temperatura e pressão ambiente.
7	Utilização de matérias-primas renováveis: Uma matéria-prima deve ser renovável e não esgotável, sempre que técnica e economicamente viável.
8	Reduzir os derivados: Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária de processos físicos e/ou químicos deve ser minimizada ou evitada, se possível, porque esses passos requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9	Catálise: Os reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são superiores aos reagentes estequiométricos.
10	Conceção para degradação: Os produtos químicos devem ser concebidos de modo que, no final da sua função, se decomponham em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11	Análise em tempo real para a prevenção da poluição: É necessário continuar a desenvolver metodologias analíticas que permitam a monitorização e o controlo em tempo real, durante o processo, antes da formação de substâncias perigosas.
12	Química intrinsecamente mais segura para a prevenção de acidentes: As substâncias e a forma de uma substância utilizada num processo químico devem ser escolhidas de modo a minimizar o potencial de acidentes químicos, incluindo libertações, explosões e incêndios.

O princípio 5 “Solventes e auxiliares mais seguros”, propõe que a utilização de substâncias auxiliares (por exemplo, solventes, agentes de separação, etc.) deve ser desnecessária sempre que possível e inócua quando utilizada. Contudo, é possível verificar que a utilização de solventes tem também um impacto em alguns dos outros princípios,

fazendo com que nos últimos anos a investigação sobre a utilização de solventes alternativos mais ecológicos tenha aumentando exponencialmente [7].

Contudo, os Doze Princípios da Química Verde não incluem alguns conceitos importantes, altamente relevantes para o impacto ambiental; por exemplo, a inerência de um produto ou processo, a necessidade de avaliação do ciclo de vida ou a possibilidade de recuperação de calor de uma reação exotérmica ou integração de calor. Assim, posteriormente foi proposto um conjunto de 12 Princípios de Engenharia Verde por Paul Anastas e Julie Zimmerman, estes encontram-se descritos na Tabela 2.2. [16]

Tabela 2. 2. Os Doze Princípios da Engenharia Verde, desenvolvidos por Paul Anastas e Julie Zimmerman [16].

1	Os designers precisam de se esforçar para garantir que todos os materiais e entradas e saídas de energia sejam o mais inerentemente não perigosos possíveis.
2	É melhor prevenir o desperdício do que tratar ou limpar resíduos depois deles serem formados.
3	As operações de separação e purificação devem de ser projetadas para minimizar o consumo de massa, energia, espaço e tempo.
4	Produtos, processos e sistemas devem de ser projetados para maximizar a eficiência de massa, energia, espaço e tempo.
5	Os produtos, processos e sistemas devem ser “extraídos” em vez de “empurrados” através da utilização de energia e materiais.
6	A entropia e a complexidade incorporadas devem ser vistas como um investimento ao fazer escolhas de design sobre reciclagem, reutilização ou disposição benéfica.
7	A durabilidade direcionada, e não a imortalidade, deve ser uma meta de design.
8	Projetar soluções de capacidade ou capacidades desnecessárias (por exemplo, “tamanho único”) deve ser considerado uma falha de projeto.
9	A diversidade de materiais em produtos multicomponentes deve ser minimizada para promover a desmontagem e a retenção de valor.
10	O projeto de produtos, processos e sistemas deve incluir integração e interconectividade com os fluxos de energia e materiais disponíveis.
11	Produtos, processos e sistemas devem ser projetados para desempenho em uma “vida após a morte” comercial.
12	Os insumos materiais e energéticos devem ser renováveis e não esgotáveis.

2.2.2 Economia Circular

A EC é um conceito que assenta na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia, substituindo o conceito de fim-de-vida da economia linear, por novos fluxos circulares de reutilização, restauração e renovação. Esta consiste num sistema onde os materiais nunca se tornam resíduos e a natureza é regenerada. Numa EC, os produtos e os materiais são mantidos em circulação por meio de processos como manutenção, reutilização, reforma, remanufactura, reciclagem e compostagem. Este conceito é a promoção da dissociação entre o crescimento económico e o aumento no consumo de recursos, promovendo um modelo económico reorganizado, através da coordenação dos sistemas de produção e consumo em circuitos fechados [17]. O D-limoneno é um exemplo de um bio-solvente proveniente de resíduos de casca de laranja que se enquadra na perfeição no conceito da EC [18].

De acordo com o *The Circularity Gap Report*, publicado em fevereiro de 2023, a quantidade de materiais secundários reciclados em 2018 foi de 9,1 %, sendo que a União Europeia produz mais de 2,5 milhões de toneladas de resíduos por ano, isto significa que apenas cerca de 227 mil e 500 toneladas foram convertidos em novos materiais, sendo os restantes descartados ou depositados em aterros. É, portanto, emergente que consigamos escalar esta quantidade de modo a reduzirmos a dependência de matérias-primas de origem fóssil, diminuir o desperdício e a poluição provocada pelo descarte ou depósito em aterro [19].

A EC não pode apenas ser vista como a solução para combater o aquecimento global, como a generalidade dos governos defendem, mas também como meio para podermos disponibilizar recursos para a sociedade, dado que a população mundial tem crescido consecutivamente e os recursos existentes no planeta não seguem a mesma tendência, sendo que alguns, como os recursos petrolíferos, diminuem à medida que são consumidos, dada a sua natureza não renovável. Como defende o Parlamento Europeu, a EC é “um modelo de produção e consumo, que envolve a partilha, locação, reutilização, reparação, renovação e reciclagem de materiais e produtos existentes durante o maior tempo possível. Dessa forma, o ciclo de vida dos produtos é alargado” [20].

2.3 Solventes Verdes

Solventes verdes são solventes que são desenvolvidos para reduzir o impacto ambiental dos processos de produção química, já que são capazes de substituir os solventes de origem não renovável. Estes são frequentemente derivados de recursos renováveis, biodegradáveis, com uma baixa toxicidade e de baixo risco para o ser humano [15].

Nos últimos anos, vários solventes alternativos, como a água e dióxido de carbono supercríticos, os solventes eutéticos e os líquidos iônicos têm sido estudados pela comunidade científica como boas alternativas. A utilização destes solventes tem benefícios inerentes, são úteis na síntese química, na extração de compostos de interesse (óleos essenciais por exemplo), podem ser reutilizados e reciclados, sendo ainda possível serem obtidos a partir de compostos de origem natural [21].

A água, apesar de no panorama atual ser mais escassa, é um elemento abundante no planeta e às vezes é referida como um “solvente universal” [22] [23]. Esta é segura e não apresenta riscos nem para o ser humano nem para o meio ambiente, o seu uso será sempre favorável, quando o processo o permite, principalmente em processos de grande escala. Em muitos casos, utilizar água como solvente não só acelera as taxas de reação, como também leva a processos de separação mais fáceis [24] [22] [23]. Uma desvantagem que pode retardar as aplicações industriais e ainda não foi abordada é o risco de contaminação da água, e o tratamento da mesma pode ser muito intensiva em energia.

Os fluidos supercríticos, como o dióxido de carbono, etanol, metanol, são outra alternativa aos solventes orgânicos tradicionais e têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas [7]. São substâncias simultaneamente aquecidas e comprimidas acima dos seus pontos críticos. O dióxido de carbono é o mais utilizado, sendo versátil, seguro e fácil de manusear [25]. Estes aplicam-se em diversos processos, sendo o mais conhecido a descafeinação do grão de café e a substituição do percloroetileno na limpeza de roupa a seco [26].

Outro exemplo é o desenvolvimento da catálise bifásica na qual são usados solventes fluorados e uma fase orgânica, avançada por Horváth [27]. O solvente fluorado é usado com catalisador, adequado para a transformação pretendida, e estes não são miscíveis com reagentes orgânicos à temperatura ambiente. Quando aquecidos, eles formam uma mistura homogênea, mas depois ao arrefecerem, a fase orgânica separa-se do solvente fluorado, simplificando o processo de purificação.

Os líquidos iônicos são outra abordagem de solventes verdes, não completamente consensuais cujos trabalhos pioneiros foram elaborados por Seddon *et al.* (2002) [28]. Os líquidos iônicos praticamente não têm pressão de vapor e possuem uma inflamabilidade muito baixa. Os solventes eutéticos profundos são uma nova classe de solventes, que podem ser totalmente preparados a partir de substâncias de origem natural, como aminoácidos e ácidos orgânicos, apresentam baixa toxicidade para o ambiente e são biodegradáveis e biocompatíveis. Estes partilham muitas propriedades com os líquidos iônicos, como baixa pressão de vapor, muitos deles são líquidos à temperatura ambiente, e são suscetíveis de serem reutilizados em ciclos de utilização sucessivos [29].

Atualmente, existe elevada investigação envolvendo solventes verdes provenientes da biomassa. Estes incluem produtos naturais obtidos a partir da madeira, sementes e culturas de cereais (ou de resíduos associados à sua produção) e seus derivados, como se pode observar na Figura 2.3 [5].

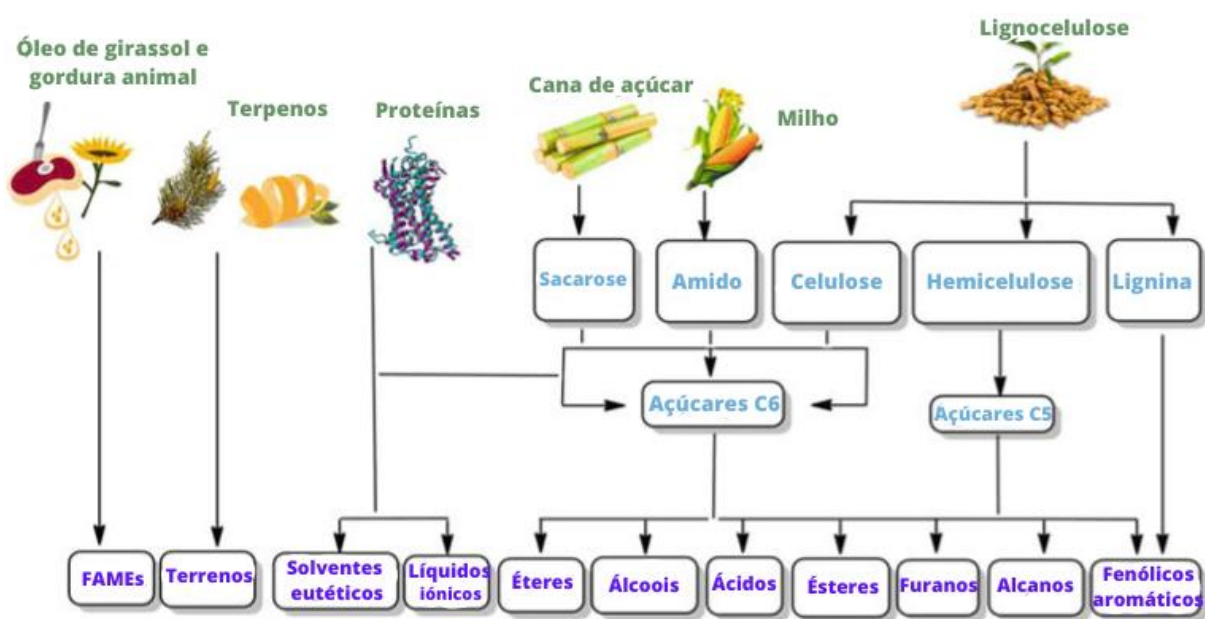


Figura 2.3. Solventes sustentáveis derivados da biomassa e matérias-primas usadas para a sua obtenção. (Adaptada de [30])

Um dos bio-solventes mais conhecidos provenientes da biomassa é o bioetanol, um álcool feito a partir de hidratos de carbono, provenientes de biopolímeros contidos na biomassa, como a celulose, por meio de um processo de fermentação. O bioetanol na sua forma pura é um líquido transparente e incolor com odor suave característico com ponto de ebulição de 78 °C e ponto de congelamento a cerca de -112 °C [31].

Em suma, para avaliar o potencial de aplicação dos solventes verdes é necessário estudar algumas propriedades físico-químicas como a hidrofobicidade, pressão de vapor, densidade, solubilidade, viscosidade ou pontos de ebulição. Estes dados permitem conhecer o comportamento dos mesmos no meio reacional, a sua capacidade como solvente e as suas possíveis aplicações finais.

2.4. Biomassa

As crescentes preocupações com o esgotamento das matérias-primas de origem petrolífera e o aumento do consumo de energia e bens em geral, têm impulsionado o desenvolvimento de processos mais eficientes do ponto de vista energético e a procura de materiais provenientes de fontes alternativas como é o caso da biomassa ou de resíduos de biomassa.

A biomassa é produzida por organismos vivos, como plantas, bactérias e fungos. As fontes de biomassa mais comuns, biomassa lignocelulósica, são plantas, madeira e resíduos, como por exemplo resíduos agrícolas [32] [33] [34].

Esta é essencialmente composta por três constituintes principais: celulose, hemicelulose e lignina, Figura 2.4. A celulose é um homopolímero de glicose, muito pouco solúvel na maioria dos solventes e é o constituinte maioritário nas diferentes fontes de biomassa. A hemicelulose polissacarídeos ramificados que contém resíduos de hexoses, pentoses e ácidos urónicos, que podem ser lineares ou ramificados, sendo um polímero amorfo. A hemicelulose é um material de suporte das paredes celulares das plantas, estando, portanto, ligada à celulose, o que pode dificultar a extração dos açúcares necessários para a conversão em biocombustíveis. Por fim a lignina é um polímero heterogêneo, altamente reticulado, semelhante às resinas fenol-formaldeído. É derivado de 3-4 monômeros, cuja proporção varia de espécie para espécie. Por ser rica em aromáticos, a lignina é hidrofóbica e trata-se de um polímero amorfo e relativamente rígido. [35]

Componente da Biomassa	Estrutura	Monómeros												
Celulose		<p>D-glicose</p>												
Hemicelulose		<table border="0"> <tr> <td data-bbox="935 685 1023 763"> <p>β-D-xilose</p> </td> <td data-bbox="1062 685 1150 763"> <p>β-D-glucose</p> </td> <td data-bbox="1206 685 1294 763"> <p>β-D-ácido glucurónico</p> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="903 797 1023 875"> <p>α-L-arabinopiranoose</p> </td> <td data-bbox="1062 797 1150 875"> <p>β-D-manose</p> </td> <td data-bbox="1206 797 1294 875"> <p>α-D-4-ácido metilglucurónico</p> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="903 931 1023 1010"> <p>α-L-arabinofuranose</p> </td> <td data-bbox="1062 931 1150 1010"> <p>α-D-galactose</p> </td> <td data-bbox="1206 931 1294 1010"> <p>α-D-galacturónico</p> </td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td data-bbox="943 1043 1334 1066"> <p>Pentoses Hexoses Ácidos urónicos</p> </td> </tr> </table>	<p>β-D-xilose</p>	<p>β-D-glucose</p>	<p>β-D-ácido glucurónico</p>	<p>α-L-arabinopiranoose</p>	<p>β-D-manose</p>	<p>α-D-4-ácido metilglucurónico</p>	<p>α-L-arabinofuranose</p>	<p>α-D-galactose</p>	<p>α-D-galacturónico</p>			<p>Pentoses Hexoses Ácidos urónicos</p>
<p>β-D-xilose</p>	<p>β-D-glucose</p>	<p>β-D-ácido glucurónico</p>												
<p>α-L-arabinopiranoose</p>	<p>β-D-manose</p>	<p>α-D-4-ácido metilglucurónico</p>												
<p>α-L-arabinofuranose</p>	<p>α-D-galactose</p>	<p>α-D-galacturónico</p>												
		<p>Pentoses Hexoses Ácidos urónicos</p>												
Lignina		<table border="0"> <tr> <td data-bbox="935 1211 1023 1357"> <p>Álcool Cumarílico</p> </td> <td data-bbox="1078 1211 1166 1357"> <p>Álcool Coniferílico</p> </td> <td data-bbox="1230 1211 1318 1357"> <p>Álcool Sinapílico</p> </td> </tr> </table>	<p>Álcool Cumarílico</p>	<p>Álcool Coniferílico</p>	<p>Álcool Sinapílico</p>									
<p>Álcool Cumarílico</p>	<p>Álcool Coniferílico</p>	<p>Álcool Sinapílico</p>												

Figura 2.4. Principais constituintes da biomassa lignocelulósica (Adaptado de [33]).

Nas últimas décadas, grande parte dos esforços de pesquisa tem sido dedicados à transformação de polissacarídeos vegetais numa ampla gama de biocombustíveis e produtos químicos, como biodiesel, bioetanol, bio-butanol e derivados de furano [36].

Os solventes verdes podem ser obtidos através de reações de esterificação, por processos fermentativos ou enzimáticos. Dos diferentes produtos químicos que se podem obter destacam-se o ácido levulínico, ácido láctico e os seus ésteres, ésteres de ácidos gordos,

furfural, hidroximetilfurfural, terpenos, derivados de glicerol, glicóis e respetivos álcoois de baixo peso molecular, Figura 2.5. [37].

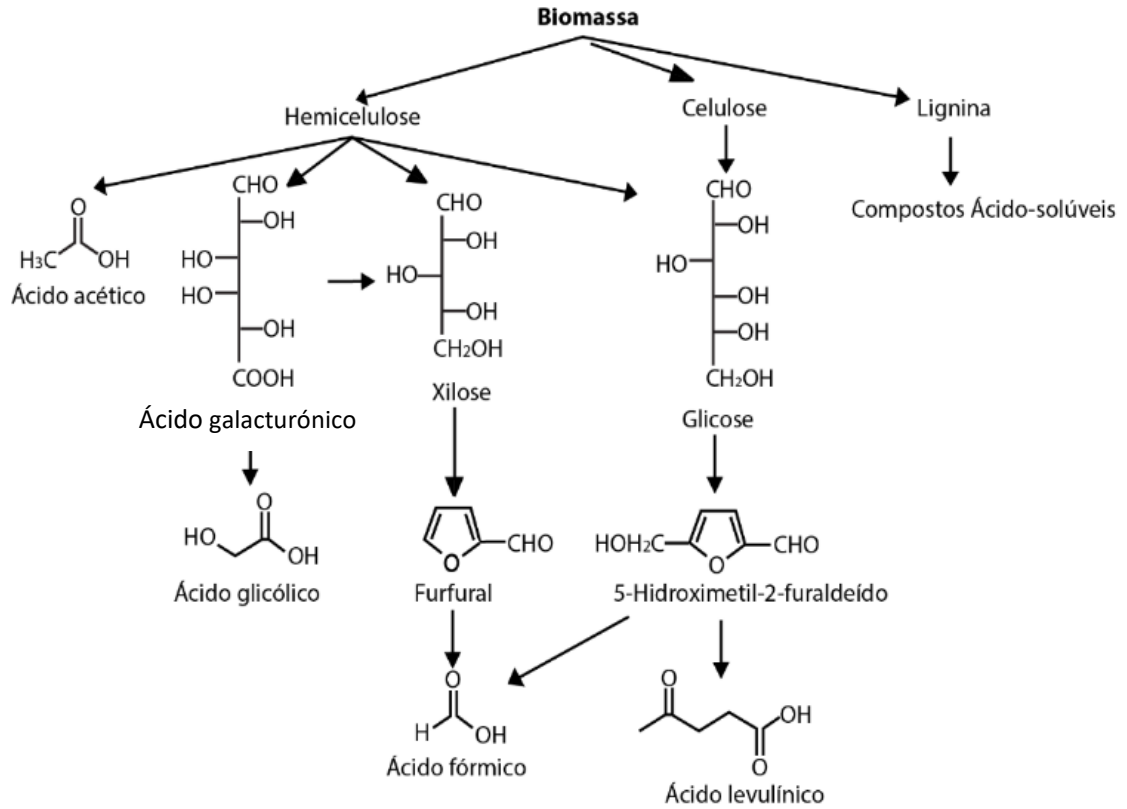


Figura 2.5. Solventes verdes obtidos a partir da biomassa lignocelulósica (Adaptado de [38]).

Estes solventes apresentam uma elevada gama de aplicações, como por exemplo o ácido levulínico (AL) e os seus derivados que podem ser usados como aditivos para gasolina, aromatizantes, fragrâncias, entre outros. Os lactatos podem ser usados como precursores da síntese de polilactatos e para produtos farmacêuticos. O furfural pode ser usado na produção de combustíveis, polímeros e produtos farmacêuticos e por exemplo, o glicerol e os seus derivados podem ser usados na indústria cosmética, farmacêutica ou alimentar [37]. Para além disso, estes podem ser usados como matérias-primas para outros novos produtos.

2.5. Celulose

A celulose, como já referido anteriormente, é o polímero renovável mais abundante na biosfera e pode ser obtido a partir de diversas fontes, como por exemplo, madeira (acácia, eucalipto, pinho, etc), fibras de sementes (algodão, fibra de coco, etc.), resíduos agrícolas (palha de milho, de arroz, etc), algas, fungos, invertebrados, bactérias, entre outros. [39]

Apesar do interesse científico na celulose ser já de longa data, foi nas últimas décadas que este polímero começou a receber grande atenção por parte da comunidade científica. O seu uso como matéria-prima renovável é uma solução proposta para resolver os problemas ambientais e de reciclagem, principalmente devido à sua elevada disponibilidade, custo reduzido, biodegradabilidade, boas propriedades físicas, estabilidade térmica e química [40] [41].

A celulose, Figura 2.6. é um homopolímero linear de alto peso molecular composto por unidades de anidro-D-glucopiranosose (anidroglicose - AGU), ligadas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$, com uma subunidade dissacarídica chamada de celobiose, na qual cada unidade monomérica possui uma rotação de 180° em relação à unidade vizinha, em torno do eixo da cadeia celulósica.

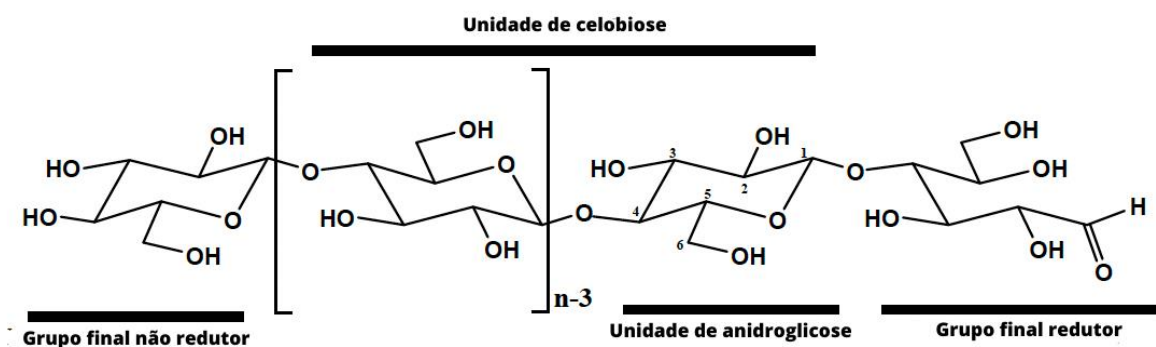


Figura 2.6. Representação da estrutura molecular da celulose. (Adaptada de [41])

Existem ainda três grupos hidroxilo em cada AGU (cada AGU possui 6 carbonos), sendo um grupo primário em C6 e dois grupos secundários em C2 e C3, como é possível observar pela Figura 2.6 [40] [41]. Dada a elevada quantidade de grupos hidroxilo na cadeia de celulose esta oferece diversas oportunidades de modificação química.

As extremidades da cadeia da molécula de celulose são quimicamente diferentes, uma é a extremidade redutora, contendo um átomo de C anomérico ligado pelas ligações

glicosídicas, e na outra extremidade, não redutora, existe uma unidade D-glucopiranosose em equilíbrio com o grupo final redutor [40].

Devido às complexas interações existentes na estrutura da celulose, como as forças de van der Waals e as ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, as moléculas de celulose organizam-se em fibrilas elementares, consistindo em regiões compactadas e ordenadas (também denominadas de cristalitos) e regiões menos ordenadas (amorfas), levando a que a celulose seja um polímero semi-cristalino. Devido a esta organização, interações intra e intermoleculares e estrutura fibrosa, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes comuns, dificultando assim o seu processamento. Leva também a uma diminuição de rapidez na sua degradação e digestão pela maioria dos organismos vivos [42].

A fonte de biomassa influencia a maior parte das propriedades da celulose obtida, como por exemplo o peso molecular e cristalinidade, que influenciam a sua aplicação e a sua processabilidade. As propriedades das fibras de celulose extraídas também dependem da sua fonte, como também do processo de separação/extração utilizado [40].

Contudo, independentemente da fonte de matéria-prima, a celulose possui características muito positivas sendo por isso explorada em diversas indústrias, desempenhando um papel relevante no crescimento de inúmeros materiais eco sustentáveis, com elevada influência na economia [43].

2.5.1. Ácido levulínico

O AL, com a fórmula molecular $C_5H_8O_3$, é um dos produtos químicos provenientes da biomassa mais promissor uma vez que pode dar origem a uma vasta gama de produtos químicos de elevado interesse [44]. Este é também conhecido por ácido 4-oxopentanóico, ácido β -acetilpropiónico ou ácido γ -cetovalérico e é solúvel em água, álcoois, éteres e solventes orgânicos com grupos carbonilo (C=O) e ácido carboxílico (COOH), o que faz com que seja um composto apto para uma elevada gama de transformações sintéticas [45].

Foi em 1840 que se deu a primeira síntese de AL a partir da frutose, utilizando ácido clorídrico (HCl) como catalisador [38]. Mais tarde, em 1956, o AL foi reconhecido como um potencial produto químico, fazendo com que a investigação envolvendo este composto aumentasse. Na literatura é possível encontrar vários métodos de obtenção de AL, tais como a hidrólise ácida de álcool furfurílico, alquilação de nitroalcanos, oxidação de cetonas com

ozono, hidrólise de éster de acetil succinato e a carbonilação de cetonas; contudo estes métodos exigem um número elevado de etapas de síntese, para além do consumo de reagentes caros e o uso de condições mais extremas, como altas temperaturas. Assim, a comunidade científica procura cada vez mais obter AL através de biomassa [38].

Foram desenvolvidas várias estratégias de pré-tratamento à biomassa, com o objetivo de libertar os açúcares da biomassa lignocelulósica utilizando condições ácidas, alcalinas, micro-ondas, enzimáticas, líquidos iónicos e as suas combinações, de modo a facilitar a preparação de AL [44] [46] [47]. Contudo o processo de preparação do AL a partir da celulose mais comumente utilizado, Figura 2.7., inclui quatro etapas: (1) a celulose decompõe-se em glicose através da hidrólise ácida; de seguida (2) dá-se a isomerização da glicose em frutose na presença de um ácido de Lewis (ácido L); posteriormente (3) a frutose é convertida em hidroximetilfurfura (HMF), via desidratação com ácido de Bronsted (ácido B); e por fim (4) o HMF é reidratado formando AL e ácido fórmico (AF) [47]. Como exemplos de ácidos L temos o cloreto de alumínio e o trifluoreto de boro, e como exemplo de ácidos B temos o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico.

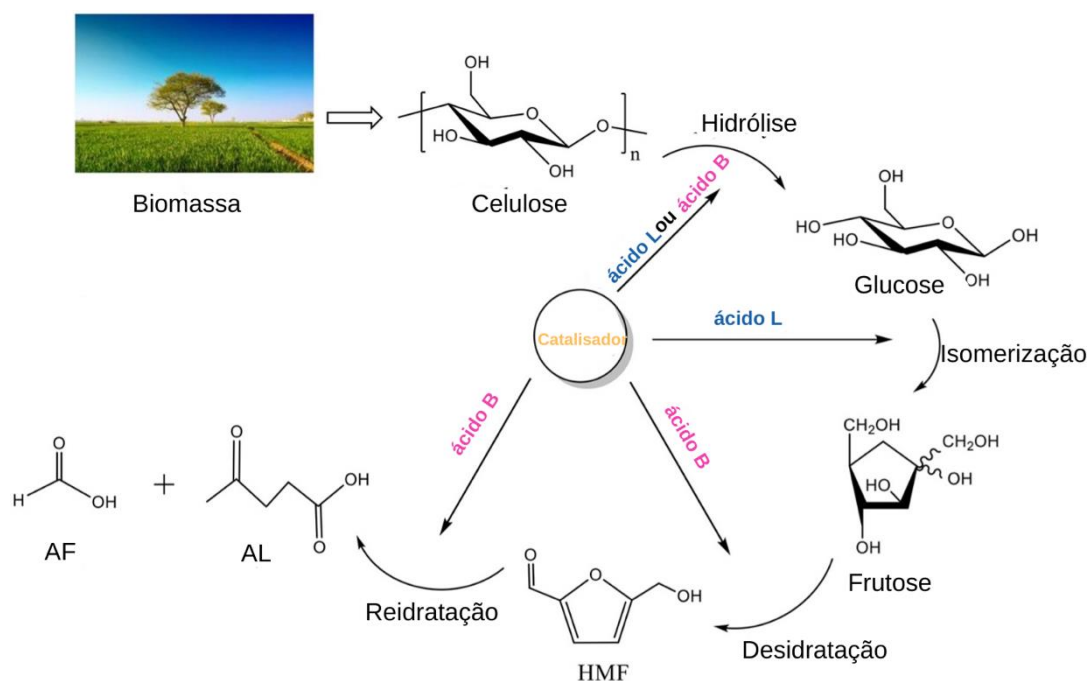


Figura 2.7. Reações de conversão da biomassa lignocelulósica (Adaptado de [48])

A reatividade que o AL apresenta advém da presença de dois grupos muito reativos, um grupo carboxilo e um grupo carbonilo, o que faz com que o AL seja um intermediário muito promissor para a síntese de vários produtos químicos, tais como ésteres de levulinato, 1,4-

pentanodiol, angelica lactona (alfa e beta), γ -valerolactona, 2-metiltetrahydrofurano, entre outros [49], Figura 2.8.

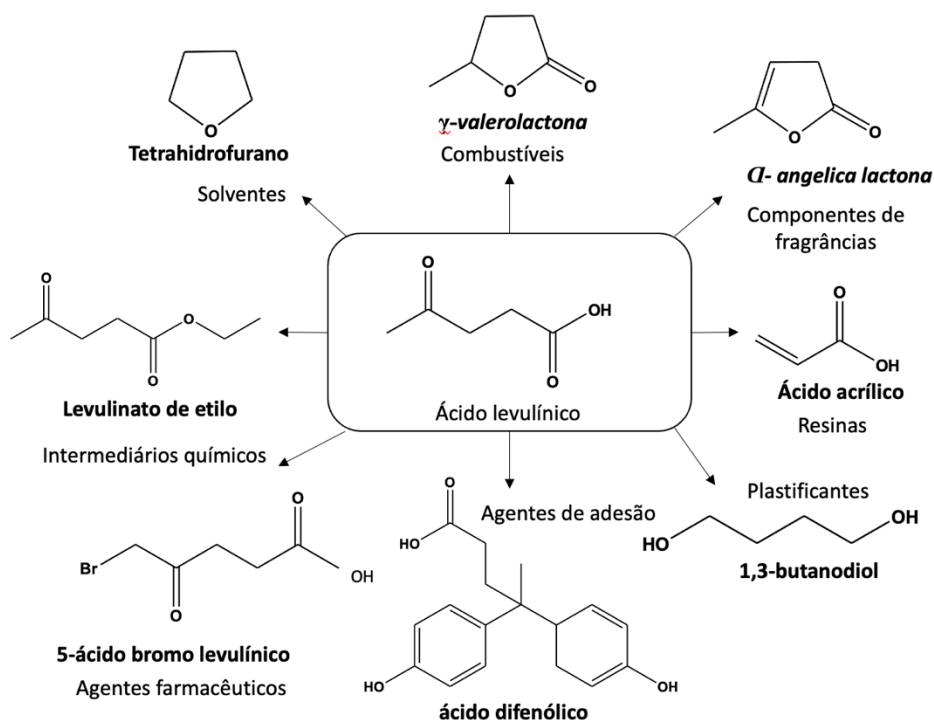


Figura 2.8. Possíveis produtos provenientes do AL. (Adaptada de [50])

Os seus derivados encontram aplicação na preparação de produtos químicos orgânicos, polímeros, substâncias aromatizantes, fabricação de cosméticos, produtos químicos farmacêuticos, fungicidas e pesticidas, resinas, assim como aditivos para combustíveis e indústria de solventes [44] [46].

2.5.2. Etanol

De acordo com a diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, o termo bioetanol é definido como o “etanol produzido a partir da biomassa, e / ou da fração biodegradável de resíduos para a utilização como biocombustíveis” [51].

O bioetanol apresenta uma elevada relevância ambiental, pois para além de ser produzido com base em matérias-primas renováveis, reduz a emissão de gases causadores do efeito de estufa e reduz ainda a dependência de combustíveis fósseis [52]. Assim, a sua indústria desempenha um papel importante na economia atual, pois promove a sustentabilidade energética, bem como a diversificação das matrizes energéticas [53].

Este tradicionalmente é produzido por fermentação de açúcares provenientes da cana-de-açúcar ou beterraba, podendo também ser produzido através do método enzimático de hidrólise-fermentação, usando sacarose e amido como matérias-primas, que é limitado por dificuldades técnicas, bem como processos complexos, resultando num alto custo de produção. A celulose, como principal constituinte da biomassa lignocelulósica, composta por açúcares (anidroglicose), é uma matéria-prima ideal para a produção de etanol. No entanto, a conversão direta de celulose por catálise química ainda permanece um grande desafio. Todos os processos envolvem uma série de reações, representadas na Figura 2.9., incluindo despolimerização da celulose em glicose, degradação retro-aldol da glicose em produtos com estrutura contendo 2 carbonos, glicolaldeído, e hidrogenação para etanol, acompanhadas de reações paralelas indesejadas causadas por intermediários instáveis, originando subprodutos como o ácido láctico, ácido glicólico e polioliol [54].

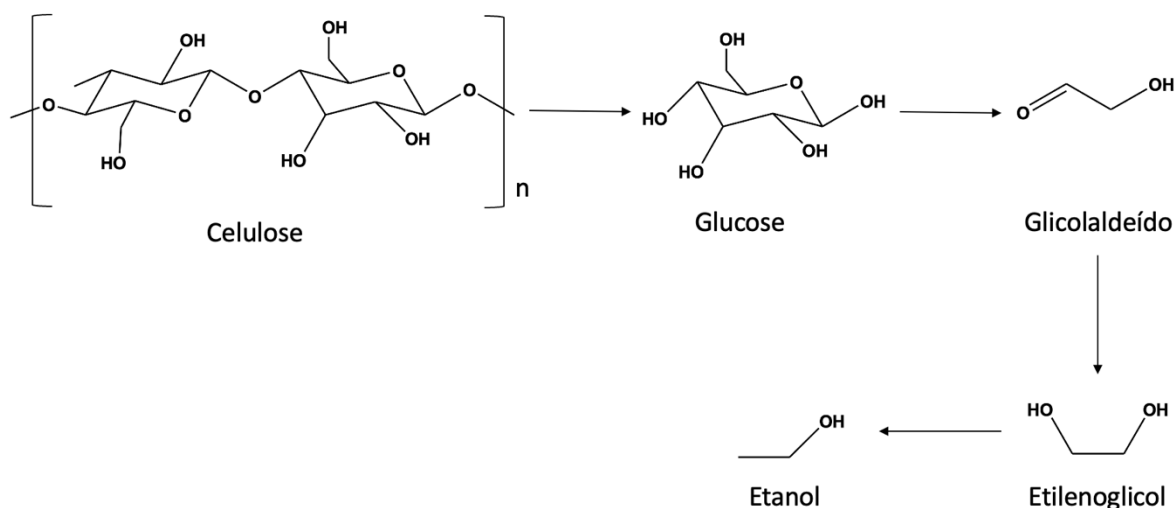


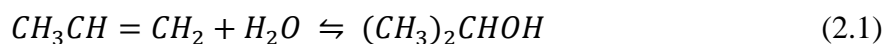
Figura 2.9. Processo generalizado da produção do etanol através da celulose. Adaptado de [54] com permissão de American Chemical Society.

Contudo o etanol celulósico é uma das soluções para problemas atuais para a generalidade dos desafios ambientais. Este pode ser usado como produto final numa séria de aplicações, como combustível para transportes, e como reagente precursor para outros produtos [55].

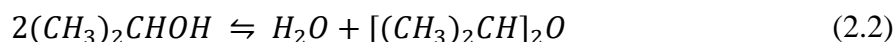
2.5.3. Álcool Isopropílico

Dentro da família dos álcoois obtidos a partir da biomassa, para além do etanol (bioetanol), também temos o 2-propanol ou álcool isopropílico (IPA). Este é um composto químico incolor que é altamente inflamável e tem um odor distinto. A sua produção global é estimada em 2,7 milhões de toneladas por ano, concentrada principalmente na América do Norte, leste Asiático e Europa [56]. Está geralmente disponível em dois graus: composição anidra de 99,8 % em peso (99,3 mol %) de IPA e composição azeotrópica de 87,4 % em peso (67,5 mol %) de álcool.

O IPA pode ser obtido a partir de processos convencionais (não renováveis) e a partir de biomassa. No processo convencional, o mais utilizado para a produção em larga escala, este é obtido a partir do propileno por duas vias: hidratação indireta e direta do propileno, sendo esta última a mais comum devido à menor corrosão nos equipamentos do processo. A hidratação direta do propileno é uma reação exotérmica, reversível, realizada na presença de um catalisador ácido, como o ácido molibdofosfórico, titânio e óxidos de zinco. A principal reação é:



tendo como produto secundário o éter diisopropílico formado pela reação:



O processo de preparação do IPA convencional consiste em 7 operações unitárias principais, a saber, reator de leito gotejado, divisor propeno-propano, coluna de luzes, pré-concentrador, coluna de éter, coluna de destilação extrativa e regenerador para recuperação de solventes [56]. Já o IPA obtido a partir de biomassa, bio-IPA pode ser obtido a partir da bactéria *Corynebacterium glutamicum* através de processos de dupla fermentação com evaporação gasosa [57].

Este é amplamente utilizado como agente de limpeza em diferentes indústrias, como indústria eletrónica e de precisão, no fabrico de semicondutores, em que o IPA é usado extensivamente em várias etapas de lavagem e limpeza de superfícies. Regista-se que mais de mil toneladas de IPA de alta pureza por ano são consumidos e incinerados. No entanto, o seu processo de separação pode ser feito por destilação, porque este possui um baixo ponto

de ebulição (82,4 °C) e assim em vez de se incinerar pode fazer-se um reaproveitamento para outras aplicações [58] [59].

A recuperação de solventes têm-se mostrado uma questão importante na indústria, com principal interesse na economia direta de custos e de recursos [60]. A sua recuperação apresenta uma melhor opção de mitigação do que os métodos convencionais de descarte devido aos menores custos de implementação e menos emissões. A recuperação e reutilização de solventes de resíduos orgânicos são essenciais para melhorar a sustentabilidade e circularidade dos processos industriais.

2.6. Preparação de levulinatos

Uma forma de sintetizar levulinatos é através da esterificação do AL com álcoois, utilizando diferentes catalisadores [61]. Foi na década de 1930 que se deram as primeiras tentativas de síntese com o uso de catalisadores homogêneos, como o HCl, com excesso do álcool. Contudo o estudo desta reação de esterificação progrediu para o uso de catalisadores heterogêneos, devido à sua maior sustentabilidade em termos de reciclagem, regeneração, menor toxicidade e corrosividade, indo de encontro com alguns princípios da Química verde [61].

O mecanismo de reação encontra-se representado na Figura 2.10. A reação de esterificação consiste em dois passos, adição nucleófila seguida de eliminação. O primeiro passo dá-se com a protonação do oxigénio carbonílico do AL, levando a que um par de eletrões da ligação dupla C=O se desloque para o oxigénio, tornando o carbono acílico mais reativo, com caráter eletrofílico, o que facilita o ataque feito de seguida pelo álcool, através de um par de eletrões do oxigénio, formando um intermediário tetraédrico. O oxigénio carregado positivamente perde um protão que é captado pelo grupo hidroxilo formando uma molécula de água ligada ao carbono acílico. A molécula de água é um bom grupo de saída (eliminação) e com a sua saída o hidroxilo compartilha um par de eletrões com o carbono, restabelecendo o carbonilo, o que facilita a perda de eletrões do oxigénio, regenerando o meio ácido e formando o éster [62].

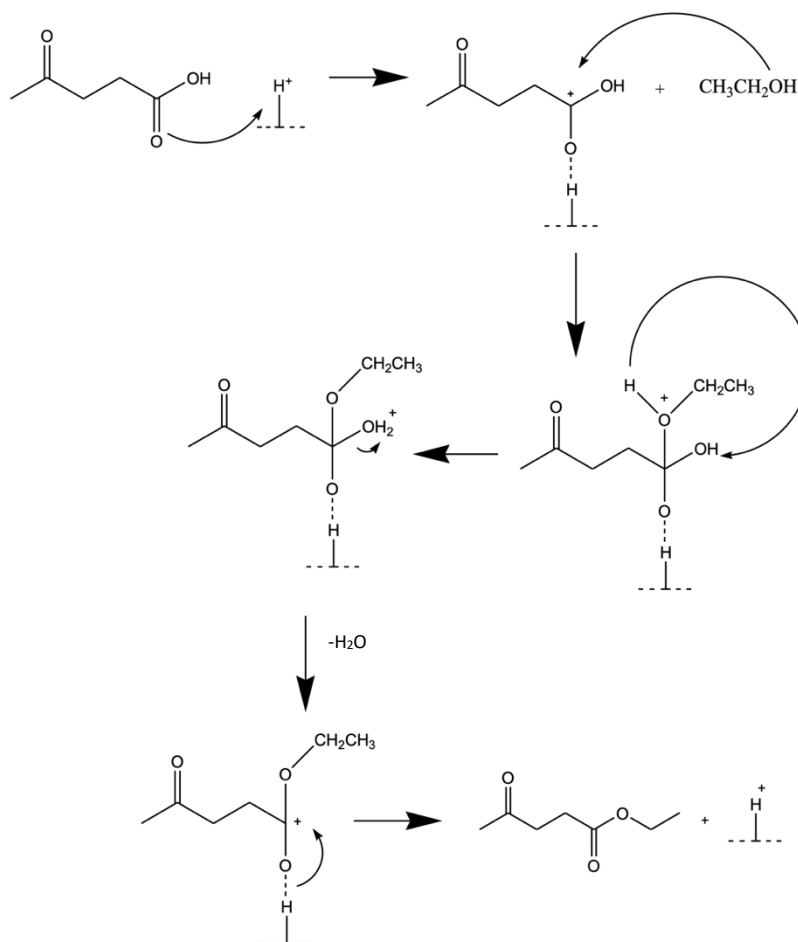


Figura 2.10. Mecanismo do LE a partir do AL. (Adaptado de [62] com autorização de Springer Nature)

O levulinato de etilo (LE), é uma matéria-prima versátil com inúmeras potenciais aplicações industriais, como agente de fragrâncias, aromatizantes, plastificantes, solventes, componente de mistura de combustíveis, e por isso é considerado um dos mais importantes derivados do AL [62] [63] [64].

Hoje muitos estudos da produção do LE são realizados pela comunidade científica, de modo a aumentar o seu rendimento de produção, bem como melhorar os processos de produção de modo que sejam o mais sustentáveis possível [64].

Contudo, mais recentemente tem sido também estudada a possível produção de LE diretamente a partir de biomassa lignocelulósica. Esta preparação pode dar-se a partir de açúcares obtidos do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, e efetuada por diferentes vias, como observado na Figura 2.11. A das hexoses, em que a biomassa passa por um processo de deslignificação de forma a fragmentar a celulose, que através de uma despolimerização produz glucose. Outra via é a das pentoses, em que a isomerização é

catalisada por um ácido. Ambas as vias podem ser viáveis para a produção de LE através de alcoólise direta [65].

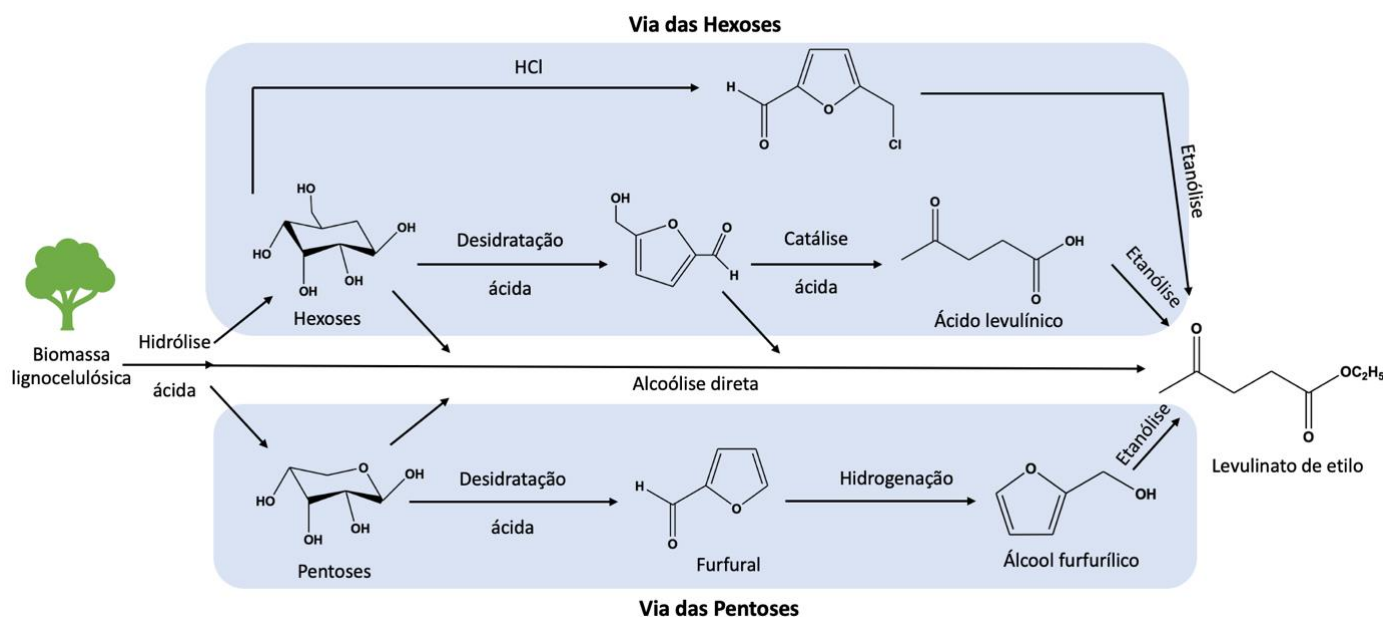


Figura 2.11. Métodos de produção de LE através de biomassa lignocelulósica. (Adaptado de [65] com permissão de Green Chemistry).

Uma das vias mais comuns da sua produção é através de uma reação de esterificação do AL com etanol (EtOH), sendo uma reação reversível que apresenta a água como subproduto, Figura 2.12 [62].

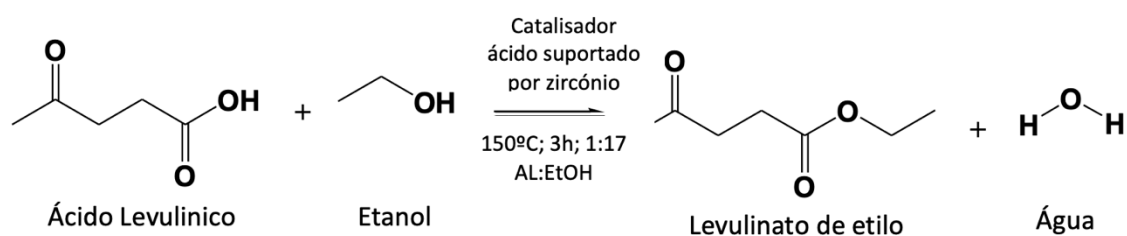


Figura 2.12. Esquema da reação de esterificação entre o AL e EtOH originando LE (Adaptado de [62]).

A maior parte das reações químicas não catalíticas necessitam de condições operacionais mais rigorosas, como temperaturas elevadas e tempos de reação superiores, para além de levarem a menores rendimentos, tornando-as inviáveis industrialmente [38]. De modo a maximizar o rendimento da reação de preparação do LE, é importante utilizar um catalisador eficaz e ecologicamente adequado. Vários estudos relatam que o uso de catalisadores homogêneos apesar de demonstrarem rendimentos superiores, apresentam

algumas desvantagens como o seu manuseamento e a elevada corrosão dos materiais e equipamentos de trabalho. Assim, recentemente foram elaborados estudos que visam analisar o desempenho de catalisadores com menores riscos, como por exemplo o ácido metanolsulfónico (MsOH) e líquidos iónicos [64].

Mthembu *et al.* (2023), estudou a otimização das condições de preparação de LE, preparado a partir da esterificação de AL obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, com uso de um catalisador apropriado. Neste estudo foram testados MsOH, líquidos iónicos, o ácido sulfúrico (H_2SO_4), como catalisadores, e diferentes álcoois, como o EtOH, o metanol, propanol, butanol, 2-propanol e 2-butanol. O estudo foi desenvolvido com o auxílio da ferramenta estatística “metodologia de superfície de resposta” (RSM) de forma a otimizar a produção de LE. Os autores concluíram que a melhor condição, que apresentava um rendimento de 92,2%, necessitava de 5,25h de tempo de reação a 90 °C com o MsOH como catalisador. Em boa verdade de todos os catalisadores estudados MsOH apresentou um rendimento semelhante ao H_2SO_4 [64].

Ting *et al.* (2013), estudou a produção de LE diretamente a partir de celulose, onde explorou o rendimento em função da temperatura, da concentração do catalisador (H_2SO_4), da quantidade de água como subproduto, e a adição de ciclohexano. Em relação à temperatura, os estudos mostraram que uma temperatura mais elevada é desfavorável para o aumento do rendimento de LE, porque altas temperaturas podem acelerar a taxa de reação química e desencadear reações colaterais indesejadas. Ao aumentarmos a concentração do catalisador, os resultados mostraram que uma concentração mais elevada pode melhorar a conversão de celulose em LE, levando, no entanto, a reações de condensação do EtOH, o que acaba por não ser vantajoso. Referente ao teor de água, os autores demonstraram que o aumento do teor de água diminui significativamente o rendimento porque vai deslocar a reação no sentido dos reagentes. Finalmente, a adição de ciclohexano na fase inicial da reação, é útil porque pode promover o rendimento do LE [66].

Em outro estudo, Raut *et al.* (2023) estudou a conversão de AL em LE mediada por luz visível, com um fotocatalisador porfírinico, Figura 2.13. O estudo foi conduzido com recurso a uma reação entre o AL e EtOH, numa razão molar 1:1, com adição de cerca de 20 mg do fotocatalisador porfírinico, decorrendo a reação sob uma luz LED de 5 W em condições de pressão e temperatura ambiente. Após a conclusão da reação, foi realizada uma extração líquido-líquido de forma a extrair componentes da reação, foi usado acetato de etilo e uma solução de salmoura, seguindo-se da remoção de água utilizando sulfato de sódio.

Finalmente a componente orgânica (acetato de etilo) foi evaporada. O rendimento ótimo que os autores obtiveram foi de 76 % com um tempo de reação de 6 h independentemente da intensidade da luz LED [67].

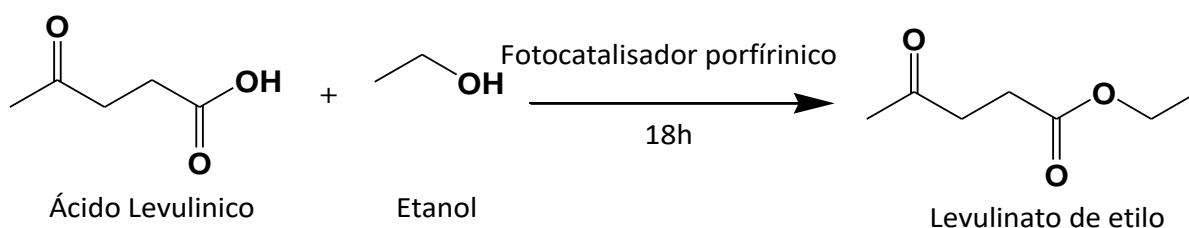


Figura 2.13. Reação de esterificação do AL com EtOH para obtenção de LE, com um fotocatalisador porfírinico. (Adaptado de [67] com permissão de Elsevier)

Posteriormente, os autores estudaram a mesma reação com a ausência de luz e sem a adição do fotocatalisador e não obtiveram qualquer formação de produto (LE) [67].

Outros trabalhos exploram a esterificação do AL com diferentes álcoois, produzindo levulinato de metilo, levulinato de propilo, levulinato de isopropilo (LiP) e levulinato de butilo [47], Figura 2.14. A esterificação do AL com álcoois com diferentes cadeias carbonadas leva à formação de ésteres com diferentes propriedades físico-químicas, como diferentes pontos de ebulição, pontos de fulgor, hidrofílicidade/hidrofobicidade, etc.

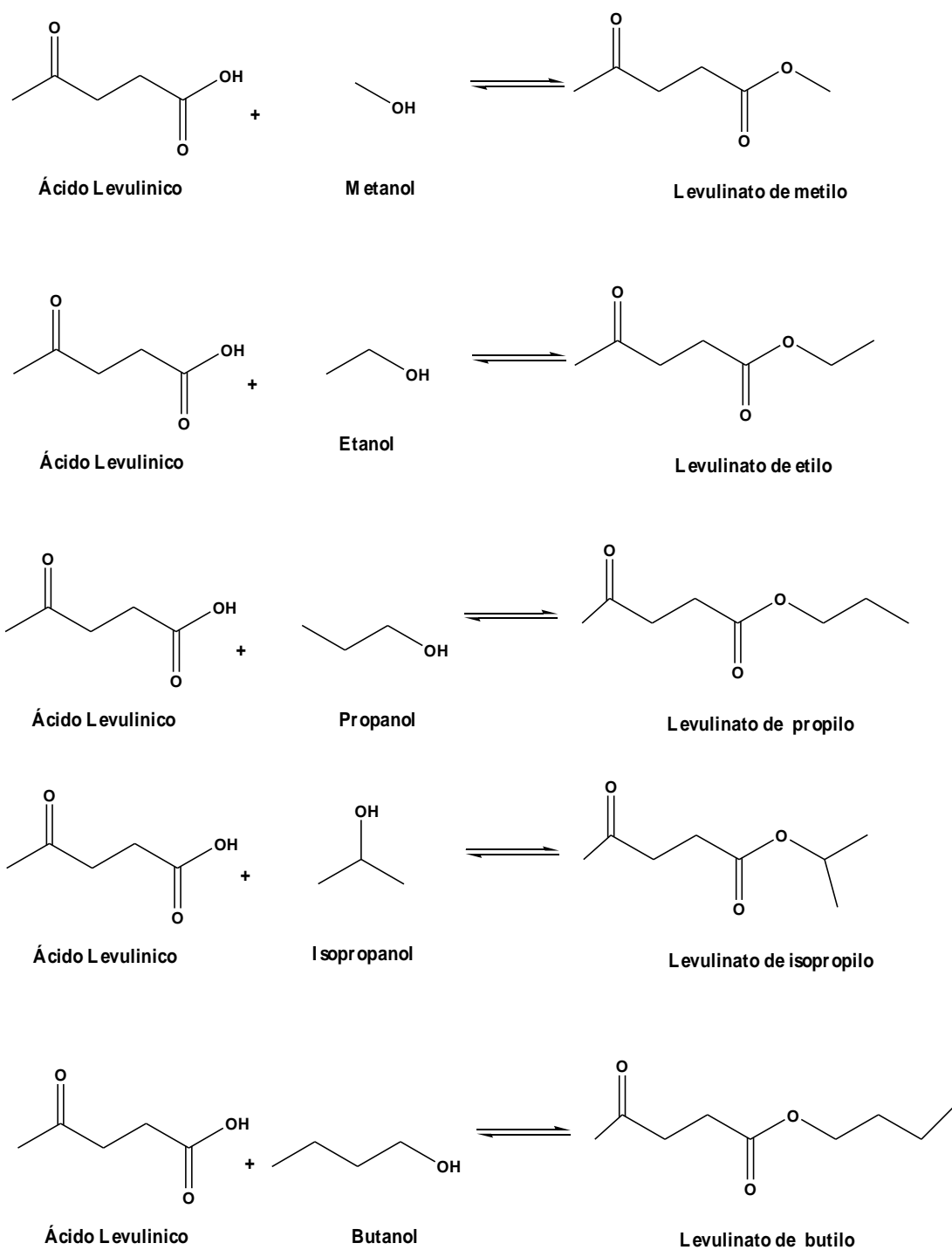


Figura 2.14. Esteres provenientes do AL em função do álcool utilizado na reação de esterificação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Nos estudos efetuados durante este estágio foram desenvolvidas 27 reações de esterificação, com variação de razões molares entre reagentes, diferentes catalisadores, tempos e temperaturas de reação variáveis. As matérias-primas/reagentes utilizadas foram ácido levulínico (97 % (m/m), MW= 116,12 g/mol e densidade de 1,13 g/cm³) e o levulinato de etilo (98 % (m/m), MW= 144,17 g/mol e densidade de 1,02 g/cm³), adquiridos na TCI Chemicals; 2-propanol (MW= 60,1 g/mol e densidade de 0,79 g/cm³) comprado na LabChem; etanol absoluto (MW= 46,08 g/mol e densidade de 0,79 g/cm³) foi adquirido no Carlo Erbe Reagent; acetato de etilo (MW= 88,11 g/mol e densidade de 0,90 g/cm³) e ácido sulfúrico (95 % (m/m), MW= 98,079 g/mol e densidade de 1,84 g/cm³) foram adquiridos na VWR Chemicals. O ácido metanosulfónico (99 % (m/m), MW= 96,11 g/mol e densidade de 1,481 g/cm³) foi adquiridos na Sigma-Aldrich, a acetona (99,7 % (m/m), MW= 58,08 g/mol e densidade de 0,80 g/cm³) foi adquirida ao José Manuel Gomes dos Santos, Lda; acetato de butilo (MW= 9116,16 g/mol e densidade de 0,88 g/cm³) foi fornecido pela Quimijuno e a mistura 95 % EtOH / 5 % IPA foi cedida por Manuel Vieira & C^a (Irmão) Sucrs, Lda. A celulose é proveniente da acácia e foi extraída no grupo de trabalho, com um grau de pureza de 94,79 % [68], e os peneiros moleculares (3 Å) foram adquiridos na Sigma-Aldrich.

3.2. Metodologia

3.2.1. Preparação de levulinato de etilo e propilo

A partir do AL foram realizadas diversas reações de esterificação de modo a otimizar o processo e a pureza do produto final. As reações foram realizadas utilizando um balão de fundo redondo de três tubuladuras de 500 mL acoplado a um condensador de refluxo, aquecido num banho de glicerol sob uma placa aquecimento, sob agitação (200 - 250 rpm), Figura 3.1.



Figura 3.1. Montagem utilizada para a reação de esterificação.

Foi estudada a influência da temperatura (50 °C, 70 °C, 100 °C, 130 °C e 150 °C), tempo de reação (2 h e 4 h) e a razão molar entre os reagentes (1:1, 1:2, 1:4, 1:6 e 1:8), bem como a avaliação de diferentes catalisadores: H_2SO_4 e MsOH em diferentes razões molares.

Foi também utilizada inicialmente sílica gel e substituída no final por peneiros moleculares, para absorver o excesso de água que se forma durante a reação (produto da reação), de modo a deslocarmos a reação para os produtos. Na Figura 3.2. é possível verificar a metodologia experimental adotada, que se encontra detalhada no Anexo A.

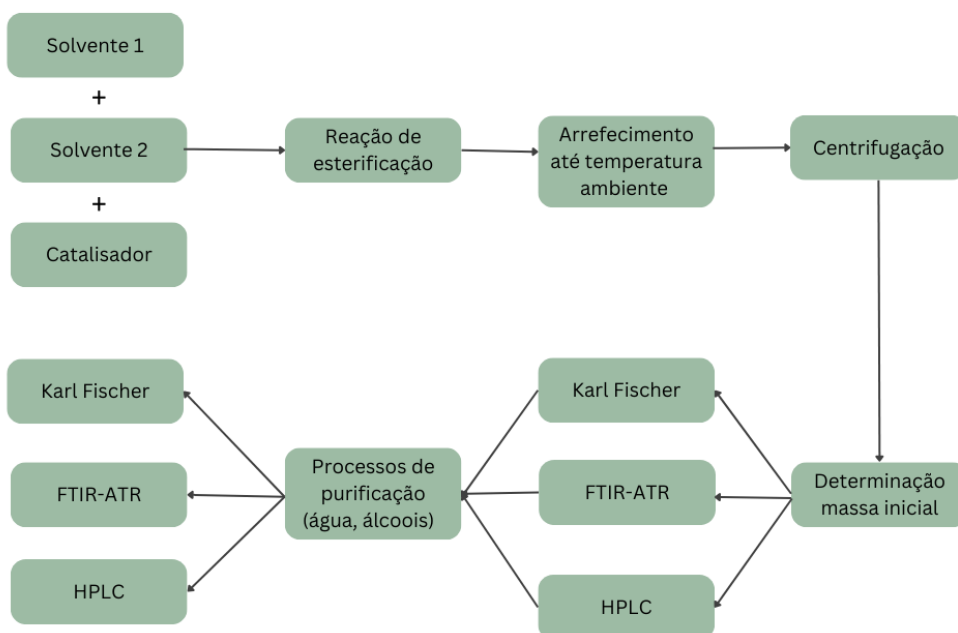


Figura 3.2. Esquema da metodologia experimental adotada.

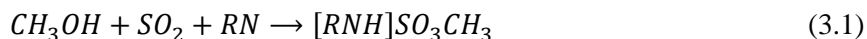
Após o final da reação, o produto da reação é deixado arrefecer à temperatura ambiente e centrifugamos a amostra durante 3 min a 3500 rpm de modo a remover possíveis partículas em suspensão. A caracterização do produto final foi feita através da análise da quantidade de água por Karl Fischer, do grau de pureza em levulinato por cromatografia líquida de alta performance (HPLC), da análise de grupos funcionais (estrutura dos compostos contidos no produto final) por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), e por fim algumas propriedades físicas foram avaliadas como a densidade e o índice de refração de cada produto resultante da reação de esterificação.

Uma das reações de síntese explorada foi a substituição do AL pela celulose, matriz de onde provém o AL, a metodologia utilizada foi a mesma descrita acima, sendo o tempo de reação de 2 h com uma temperatura de 150 °C, utilizando o H₂SO₄ como catalisador.

3.2.2. Quantificação teor de água (Karl Fischer)

A titulação Karl Fischer é um método utilizado para quantificar o teor de água. Esta quantificação é baseada na oxidação de dióxido de enxofre (SO₂) pelo iodo (I₂) em presença

de água, como é possível observar nas Equações 3.1. e 3.2. Nesta determinação foi usado um titulador automático 890 Titrando da Metrohm, Figura 3.3.



$RN = \text{base (imidazol)}$

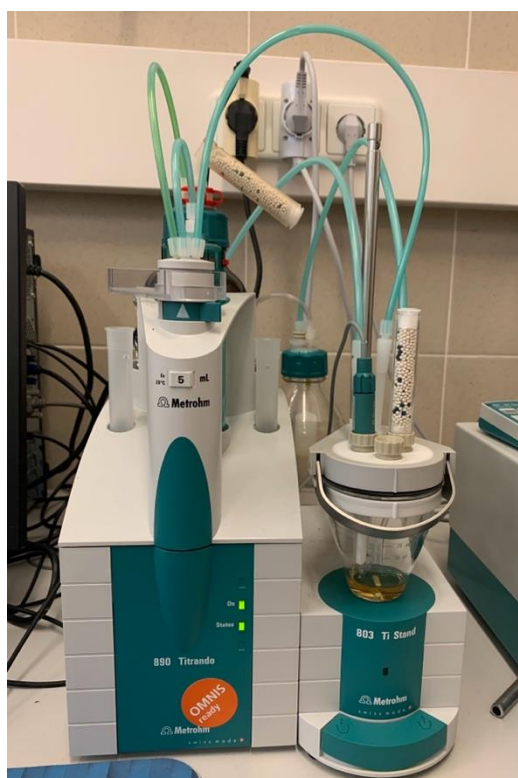


Figura 3.3. Representação do titulador utilizado.

Karl Fischer propôs um reagente preparado pela ação de dióxido de enxofre sobre uma solução de iodo numa mistura de imidazol e metanol anidros. A água reage com este reagente num processo de duas etapas, no qual uma molécula de iodo desaparece por cada molécula de água presente [69].

A determinação do ponto final da reação pode ser visual, isto é, quando for detetado um pequeno excesso de titulante, observa-se uma mudança de cor da solução, dá-se assim a viragem de amarelo para uma coloração parda.

3.2.3. Cromatografia líquida de alta performance (HPLC)

O HPLC foi utilizado para quantificar a percentagem de LE e de LiP presentes no produto resultante das diferentes reações.

A técnica consiste numa cromatografia líquida, Figura 3.4., ou seja, existe a passagem de uma fase móvel, que contém o/os composto/s de interesse (analitos), através de uma coluna composta por partículas sólidas (fase estacionária). Os analitos interagem com as partículas da fase estacionária, e de acordo com a sua afinidade retardam a sua saída da coluna, permitindo uma separação muito eficiente de misturas de compostos, bem como a caracterização dos mesmos. Os componentes com maior afinidade movem-se mais lentamente ao longo da coluna, apresentando tempos de retenção maiores.

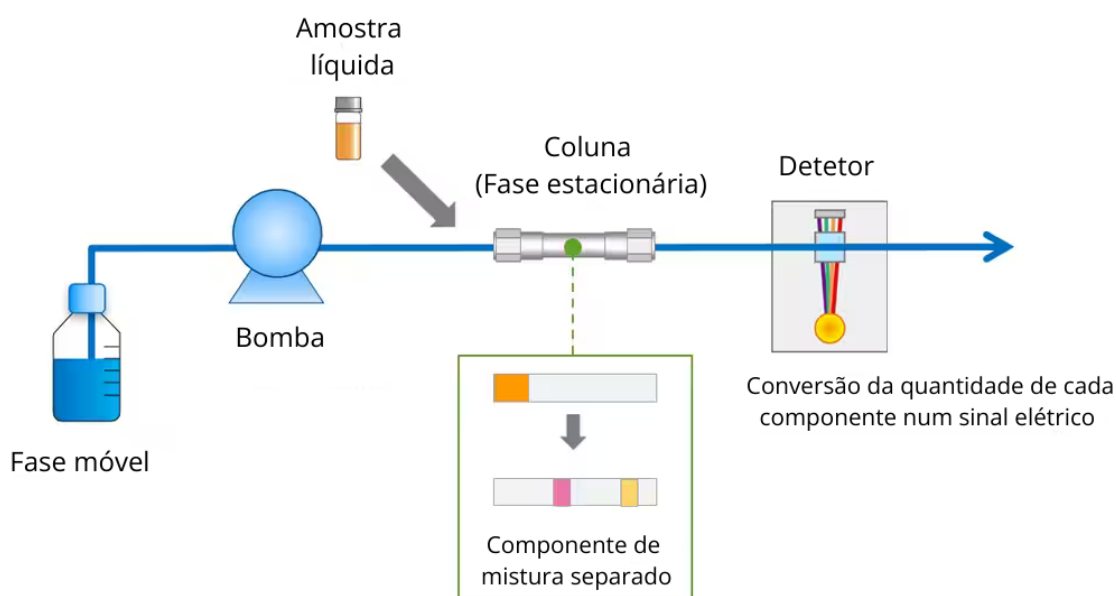


Figura 3.4. Esquema da técnica de HPLC. (Adaptado de [70])

No presente trabalho foi utilizado um equipamento de HPLC da Knauer, modelo K301 (Berlim, Alemanha), com bomba e detetor da Smartline pump 1000 e o Smartline RI Detector S2300, respetivamente. A coluna utilizada foi uma coluna ROA-Organic Acid H+ com um enchimento de resina iónica, tendo como eluente uma solução aquosa de H_2SO_4 a 25 mM. O volume de injeção foi de 1 μL (de modo a evitar saturação do sistema, as amostras foram diluídas antes da injeção tendo sido usado 0,05 μL de amostra e 0,95 μL de água ultrapura por cada injeção), tendo sido utilizada uma taxa de fluxo de 0,6 mL/min, com um

tempo de corrida de 60 min, e a coluna foi mantida a 40 °C. As amostras foram previamente filtradas com um filtro de seringa de nylon de 0,2 µm, antes de injeção.

Os valores de rendimento foram calculados com base na quantidade de LE formado (moles), utilizando a Equação 3.3, relativamente à quantidade (moles) de AL usado em cada reação. Os cálculos detalhados encontram-se no Anexo B.

$$\eta(\%) = \frac{n_{EL}}{n_{LA}} \times 100 \quad (3.3)$$

Em que n_{EL} representa o número de moles de LE no final e n_{LA} o de AL no início da reação de esterificação.

3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A reflexão total atenuada (ATR) é hoje a ferramenta de amostragem para espectroscopia de infravermelho amplamente utilizada. O ATR geralmente permite a análise qualitativa ou quantitativa da amostra com pouca ou nenhuma preparação da amostra, o que acelera bastante a análise da amostra. O principal benefício do ATR provém do percurso ótico da radiação muito fino e com uma profundidade bem definida de penetração do feixe de infravermelho na amostra. Esta técnica de amostragem permite ainda evitar a saturação dos espetros, contrariamente ao que acontece com a técnica de amostragem tradicional, por transmissão, onde a amostra necessita ser misturada (diluída) com sal transparente na zona do infravermelho. Permite ainda a análise de amostras líquidas, que não são possíveis com a técnica tradicional de amostragem, sendo a amostra colocada diretamente sobre o cristal do ATR, sem necessidade de diluição ou preparação prévia [71], Figura 3.5.

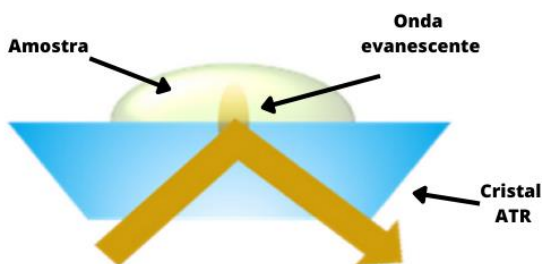


Figura 3.5. Representação gráfica de uma reflexão simples de ATR. (Adaptado de [71])

A espectroscopia no infravermelho permite a identificação de grupos funcionais nos compostos presentes na amostra, sendo uma ferramenta muito usada na caracterização de compostos.

Neste trabalho foi utilizada a técnica FTIR-ATR para obtenção dos espectros das amostras obtidas e dos reagentes de partida. Os espectros foram registados numa gama de 4000 a 500 cm^{-1} , usando um espectrofotómetro JASCO FT/IR-4200 (Tóquio, Japão), equipado com ATR. O registo dos espectros foi efetuado com resolução de 4.0 cm^{-1} e foram efetuados 64 scans.

3.2.5. Medição do índice de refração

O índice de refração é a medida de flexão de um raio de luz ao passar de um meio para o outro, Figura 3.6. [72].

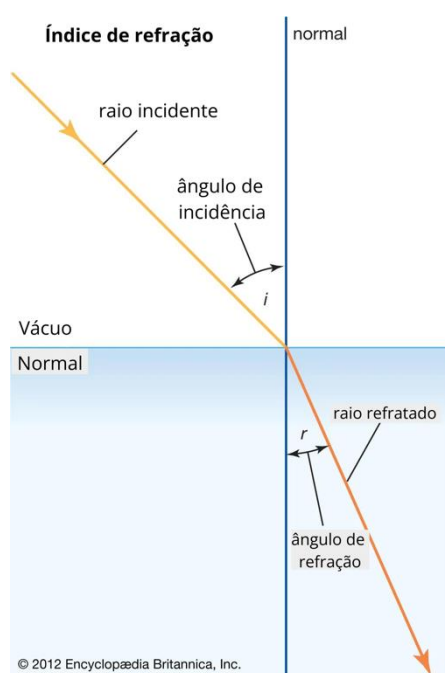


Figura 3.6. Demonstração gráfica do índice de refração. (Adaptado de [73])

Assim, o índice de refração n corresponde à razão entre o seno do ângulo de incidência (i) e o seno do ângulo de refração (r), Equação 3.4.

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad (3.4)$$

Para a medição do índice de refração, foi utilizado um refratômetro automático digital, modelo Atago RX-50000 α e as medições foram efetuadas à temperatura ambiente.

3.2.6. Cálculo da densidade

A densidade é a massa (m) por unidade de volume (V), expressa em g/cm^3 (ou kg/m^3 em unidades S.I.), Equação 3.5.

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.5)$$

No decorrer do trabalho utilizou-se um picnómetro para determinar as densidades dos produtos obtidos das diferentes reações, Figura 3.7.



Figura 3.7. Picnómetro para a determinação da densidade das amostras. (Retirado de [74])

3.2.7. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)

A cromatografia gasosa é uma técnica que permite a separação eficiente dos compostos contidos numa mistura, permitindo ainda a sua identificação e quantificação. Esta técnica, Figura 3.8., aplica-se a compostos que possuam pontos de ebulição relativamente baixos, sendo um requisito necessário os compostos serem voláteis. Compostos como álcoois e ésteres de baixo peso molecular (compostos classificados como COV's) podem ser analisados através de GC-MS. Nesta técnica os compostos são identificados através do seu espectro de massa, obtido após ionização por impacto eletrónico. Trata-se de uma técnica altamente sensível que permite a identificação dos compostos contidos em cada fração (com tempo de retenção específico) através do seu espectro de massa, que é característico de cada

substância e pode ser comparado com bibliotecas existentes (FFNSC2.L – Mass Spectra of Flavors and Fragrances of Natural and Synthetic Compounds, 2nd Edition e W9NO8.L - Wiley Library database) facilitando a sua identificação. Com isto, é uma técnica muito adequada à identificação de misturas complexas e também a amostras que contenham compostos “desconhecidos”.

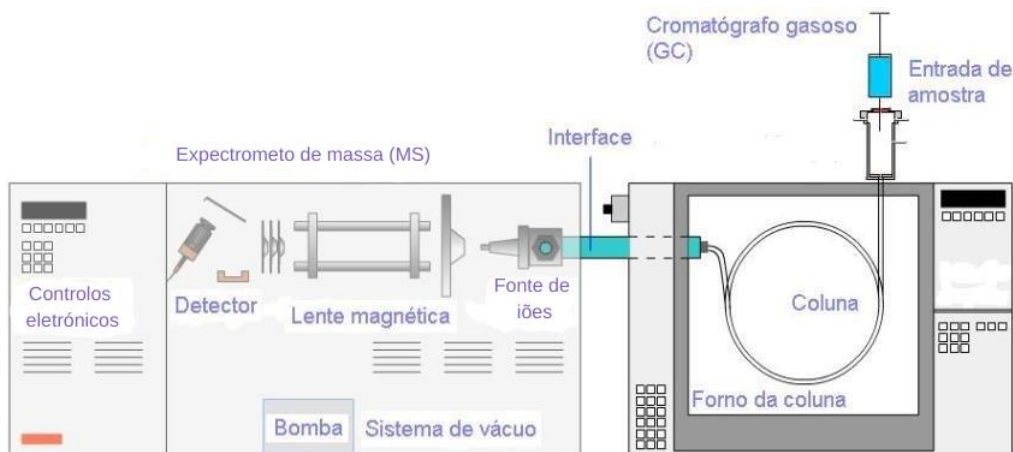


Figura 3.8. Esquema da técnica de GC-MS. (Adaptado de [75])

Para o estudo da composição dos produtos obtidos da reação da celulose proveniente da acácia em EtOH utilizou-se o cromatógrafo Agilent 7890^a, com injeção de amostra sem split, separada por uma coluna HP-5MS e identificada por um detector MS Agilent 5975c. O gás de arraste, hélio, foi mantido a uma velocidade linear de 45 cm/s. No cromatógrafo foi utilizado um programa de aquecimento de 40 °C durante 5 min, rampa de 10 °C / min até 220 °C ficando a esta temperatura durante 5 min. A temperatura do injetor foi de 250 °C e da interface GC-MS de 250 °C.

3.2.8. Avaliação da taxa de evaporação

De forma a ser possível estudar a taxa de evaporação dos diferentes produtos foi desenvolvido um método no laboratório, com base em métodos amplamente usados e reconhecidos na indústria [76], que consiste na comparação da taxa de evaporação da nossa amostra comparativamente a um solvente padrão (acetato de butilo), determinadas em condições idênticas e que permitem obter um valor de taxa de evaporação relativo. O método usado consistiu em verificar, por pesagem, a taxa de evaporação de uma determinada massa de solvente, por unidade de tempo, usando uma caixa de Petri com um diâmetro de 5 cm e uma balança analítica de modo a ser possível observar variações exatas de massa. Todos os

ensaios foram realizados no mesmo dia de modo a evitar grandes variações nas condições do teste, nomeadamente temperaturas diferentes.

Foi medida a taxa de evaporação da acetona, do IPA e dos levulinatos (etilo e isopropilo), para posteriormente avaliarmos misturas de solventes desenvolvidos de modo a se adequar a taxa de evaporação aos valores pretendidos. O valor de referência utilizado foi o do acetato de butilo, sendo considerado 1, e os valores dos restantes solventes são valores relativos.

Com o auxílio de uma pipeta foram colocados 5 mL de amostra numa placa de petri, de seguida foi registada a massa inicial e a massa final, ao fim de 1 h 30 min, à pressão e temperatura ambiente. O tempo de duração do teste foi otimizado tendo em conta a acetona, que ao final de 1 h 30 min tinha evaporado na totalidade os 5 mL utilizados no teste.

O valor da taxa de evaporação foi calculado recorrendo à Equação 3.6, tendo de seguida sido calculado o valor da taxa de evaporação relativa, Equação 3.7.

$$\textit{taxa de evaporação amostra (g/h)} = \frac{\textit{massa inicial} - \textit{massa final}}{\textit{tempo}} \quad (3.6)$$

$$\textit{taxa de evaporação relativa} = \frac{\textit{taxa de evaporação amostra}}{\textit{taxa de evaporação referência}} \quad (3.7)$$

3.2.9. Processos de purificação

- **Remoção da água:**

Com o intuito de remover a água formada durante as reações de esterificação, de modo a ser possível obter rendimentos de reação superiores e menor hidrólise dos ésteres formados, nas reações iniciais foi colocada sílica gel no meio reacional, que levou a um teor de água de cerca de 4% no produto final da reação, o que pode explicar os rendimentos não muito altos obtidos em algumas reações. Acresce ainda que a presença de água reduz a eficácia do produto enquanto solvente, e mesmo o processo de evaporação no evaporador rotativo não é completamente eficiente, além de evaporarmos parte do levulinato resultante da reação. Assim, foram estudados outros métodos para remover a água com base no uso de peneiros moleculares.

- **Substituição da sílica gel durante a reação de esterificação por peneiros moleculares:** Durante a preparação da amostra, ao fim de adicionar os reagentes, Adicionou-se 20 g de peneiros moleculares para 50 mL de álcool.

A substituição da sílica gel por peneiros moleculares, durante a reação de esterificação, previamente tratados (Anexo C) levou a um decréscimo substancial da quantidade de água presente na reação final, Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Resultados do teor de água em % (m/m) para a comparação do uso de sílica gel e de peneiros moleculares. (Produto da reação de esterificação de AL+IPA (1:8) com o uso de H₂SO₄ a 100 °C e 2 h).

	Sílica gel	Peneiros moleculares
Teor de água	3,46	1,91
% (m/m)	(± 0,14)	(± 0,03)

Contudo a quantidade de água ainda é superior à quantidade de água que o levulinato comercial apresenta, 0,12% +/- 0,1 (m/m). Por essa razão estudou-se a utilização de agentes secantes após a reação.

- **Utilização de agentes secantes após a reação:** Adicionou-se cerca de 5 g de peneiros moleculares (Figura 3.9.) em 20 mL de amostra e deixou-se em repouso durante cerca de 4 dias.



Figura 3.9. Peneiros moleculares utilizados no processo de remoção da água.

Começou-se por estudar, segundo a literatura [77], agentes secantes como o sulfato de sódio. De modo a garantir que não possuía qualquer resíduo de água colocou-se o sulfato de sódio numa mufla 3 h a 300 °C antes da sua utilização. Foram testados diferentes modos de adição ao produto final da reação de esterificação, agitação e repouso e nenhum dos métodos testados se mostrou eficiente na remoção de água.

Por conseguinte, tendo em conta os resultados anteriores com os peneiros moleculares, voltou-se a reutilizá-los nesta fase. Colocou-se uma quantidade de 20g de peneiros moleculares em 20 mL de amostra e deixou-se em repouso durante aproximadamente 4 dias.

Tabela 3.2. Resultados do teor de água em % (m/m) presente na amostra antes (inicial) e após processo de secagem (final), com peneiros moleculares (Produto da reação de esterificação de AL+IPA (1:8) com o uso de H₂SO₄ a 100 °C e 2 h).

	Inicial	Final
Teor de água	1,91	0,57
% (m/m)	(± 0,03)	(± 0,05)

Os valores da Tabela 3.2 mostram que este método se mostra promissor, já que permitiu a redução da quantidade de água para valores similares à amostra do LE comercial. Esta técnica foi adotada nas reações de esterificação com a mistura EtOH / IPA e na purificação do produto final da reação.

▪ Remoção do álcool

Quanto à remoção do álcool presente na amostra, colocou-se a mesma no evaporador rotativo (Figura 3.10) a 200 mbar, 250 rpm e 60 °C.



Figura 3.10. Evaporador rotativo para a evaporação do álcool. (Retirado de [78])

De forma a analisar a eficiência deste método, foi calculada a densidade da amostra antes e depois do processo de evaporação (Tabela 3.3) de modo a avaliar a eficiência da remoção do álcool.

Tabela 3.3. Valores da densidade da amostra antes do processo de evaporação do EtOH/IPA (Inicial) e após (Final). (Produto da reação de esterificação de AL com mistura EtOH/IPA (1:4) com o uso de H₂SO₄ a 100 °C e 2h).

	Inicial	Final
Densidade (g/cm³)	0,88	0,92

Os valores registados expressam um aumento na densidade da amostra, segundo a literatura, a densidade do EtOH é de 0,79 g/cm³ e a do EL é de 1,02 g/cm³, ou seja, a densidade do EtOH é menor, o que vai de acordo com os resultados obtidos, após o processo de evaporação, a densidade da amostra aumentou, aproximando-se da densidade do produto pretendido.

3.2.10. Testes de eficácia

Foram realizados diferentes testes de eficácia para as amostras que apresentaram melhores rendimento de reação em comparação com solventes modelos, como a acetona.

Esses testes de eficácia consistiram em testes de diluição de diferentes tintas e vernizes, testes de arrasto (teste de gota), e ataque a alguns materiais, como esferovite. Estes são testes rotineiramente usados na indústria, tanto de solventes como de tintas e outras relacionadas, para verificação da adequação de um solvente à tarefa, seja a essa tarefa limpeza ou diluição/dissolução de algum tipo de tinta ou verniz. Os testes foram adaptados, quando possível de normas existentes, ou, quando não estão disponíveis normas, desenvolvidos e validados nas próprias indústrias, como é o caso do teste de ataque à esferovite. Nos testes de eficácia foram utilizados os produtos apresentados na Figura 3.12., para além destes foi também utilizada esferovite, neste caso poliestireno expandido.



Figura 3.11. Produtos utilizados para os testes de eficácia. 1- Tapa-poros; 2- Verniz sintético; 3- Esmalte.

O primeiro teste de eficácia, com recurso ao tapa-poros e ao verniz sintético, passou por quantificar a solubilidade destes no solvente desenvolvido, tendo a acetona como referência [76]. Assim para a análise da dissolução do tapa-poros foi misturado 1 mL de tapa poros em 1 mL de solvente, e a mistura foi agitada durante 10 s num vortex. Deixou-se repousar durante 30 min e analisou-se a homogeneidade da mistura, sendo medida a altura das fases em caso de separação de fase, de modo a quantificar o poder de dissolução. Para o verniz sintético foram colocados 2 mL de verniz sintético juntamente com 2 mL de amostra, agitados por 10 s num vortex e de seguida a mistura foi centrifugada a 3500 rpm durante 3 min, deixou-se repousar durante 1 h e quantificou-se o grau de dissolução. Amostras completamente homogenias revelam solventes com melhor afinidade com o tapa poros e verniz sintéticos, e, portanto, melhor adequabilidade para diluição / dissolução / limpeza destes produtos.

No caso do esmalte foi adaptado um teste que se faz a nível industrial denominado por “teste de gota”, Figura 3.12.



Figura 3.12. Teste de eficácia denominado de "teste de gota".

Neste método começou-se por aplicar sobre uma folha de acetato uma pequena quantidade de esmalte; de seguida o esmalte foi deixado a secar, tendo sido usados dois tempos distintos: 30 s e 5 min; no final do tempo de secagem, a massa inicial da folha de acetato com o esmalte foi determinada e a folha foi colocada no suporte a uma distância de 10 cm da bureta que contem a amostra a analisar; a bureta foi aberta cuidadosamente até se atingir uma cadência de 1 gota por segundo, sendo aplicadas 30 gotas por teste; após o solvente escorrer completamente, a folha foi colocada na estufa a uma temperatura máxima de 50 °C durante 30 min e finalmente a massa final (folha + esmalte) foi determinada.

Foi avaliada a diferença de massa em cada amostra utilizando a Equação 3.5.

$$\text{massa removida (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (3.5)$$

Maiores percentagens de massa removida denotam solventes com melhor eficácia para a remoção/limpeza de esmalte.

Outro teste utilizado para verificar a eficácia dos diferentes solventes foi o teste de ataque/degradação à esferovite. Este é um teste visual, onde se utilizou duas metodologias

diferentes de modo a avaliarmos o poder de ataque do solvente. Num primeiro teste colocou-se uma gota de amostra sobre uma esferovite e verificou-se a evolução do ataque ao longo do tempo (aproximadamente 30 min). No segundo teste colocou-se uma pequena quantidade (cerca de 5 mm) da esferovite num falcon juntamente com 2 mL de amostra e analisou-se a sua degradação. Este teste é rotineiramente usado pela empresa Quimijuno na avaliação dos diferentes solventes/misturas, como um teste de triagem dos produtos para limpeza industrial. A capacidade de um solvente em amolecer o poliestireno expandido (esferovite), levando à libertação do gás contido, é utilizado para qualificar esse solvente ou mistura em termos de eficácia para limpeza para uma gama de produtos que incluem os referidos acima, como tintas e vernizes. A acetona, sendo um dos solventes com melhor capacidade de atacar o poliestireno expandido é usado como referência, dado que também se trata de um excelente solvente de limpeza com vasta aplicação na indústria.

3.3. Plano de experiências

O presente trabalho seguiu o planeamento evidenciado na Figura 3.13.

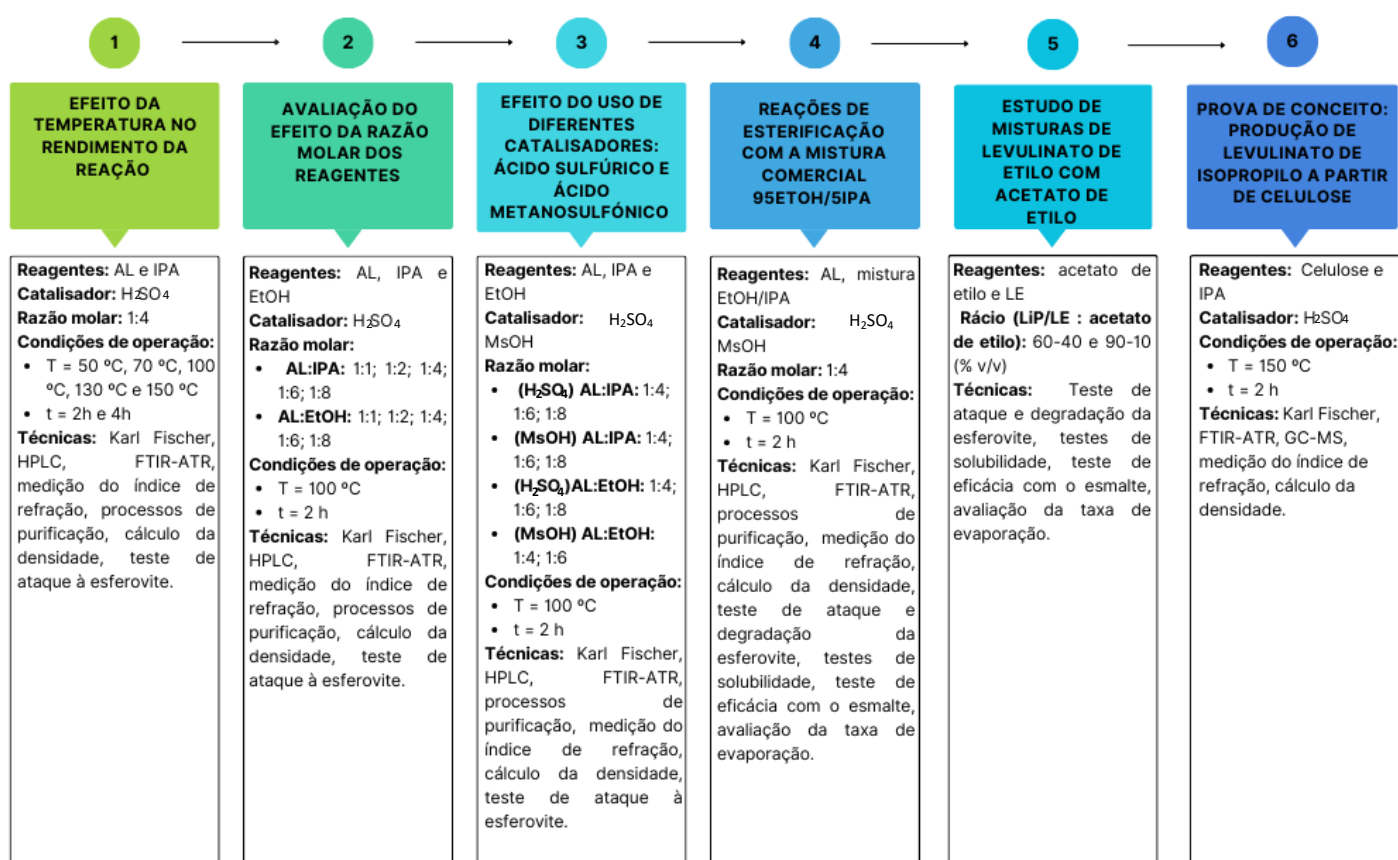


Figura 3.13. Planeamento de estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desafio central deste projeto foi estudar uma alternativa sustentável para um solvente amplamente usado na indústria, a acetona. A acetona além de ser produzida com recurso a matérias-primas não sustentáveis, apresenta vários riscos físicos, dos quais se destaca a sua elevada inflamabilidade, que obriga a cuidados redobrados nas empresas onde é usado, bem como medidas de controlo de exposição e antifogo, o que leva a um gasto económico extra nas indústrias. Apesar disso é amplamente usado em tarefas de limpeza e dissolução/diluição em indústrias de tintas e vernizes, por exemplo, dado o seu excelente comportamento como solvente. Pretendeu-se então estudar uma alternativa que fosse produzida a partir de matérias-primas renováveis, como a biomassa, e que o solvente/mistura desenvolvido apresente um desempenho adequando, bem como ausência de inflamabilidade, i.e., ponto de fulgor acima de 60 °C [79]. O composto base selecionado foi o LE já que é um solvente muito promissor e é obtido a partir de compostos provenientes da biomassa. Foram abordadas duas estratégias de preparação do LE, tendo sido a primeira baseada na reação de esterificação do AL com EtOH, e a segunda uma reação de alcoólise direta, que permite preparar LE diretamente da biomassa. Além do EtOH, também o IPA foi estudado nestas reações, levando à preparação de LiP.

De modo a ser possível maximizar a produção de LE ou LiP, a partir da reação de esterificação do AL com EtOH ou IPA, é importante compreender quais os parâmetros que influenciam a reação de esterificação, nomeadamente tempo de reação, temperatura, razão entre reagentes, dosagem e tipo de catalisador. O estudo foi iniciado com o estudo do efeito da temperatura no rendimento de reação de esterificação do AL com IPA produzindo LiP.

4.1. Efeito da temperatura no rendimento da reação

De forma a avaliar a influência da temperatura na reação de esterificação de AL com IPA, foram realizados ensaios utilizando uma razão molar de 1:4 de AL:IPA, com H₂SO₄ como catalisador (2 g), Figura 4.1. A razão molar entre os reagentes e os tempos de reação foram selecionados com base em condições descritas na literatura [80].

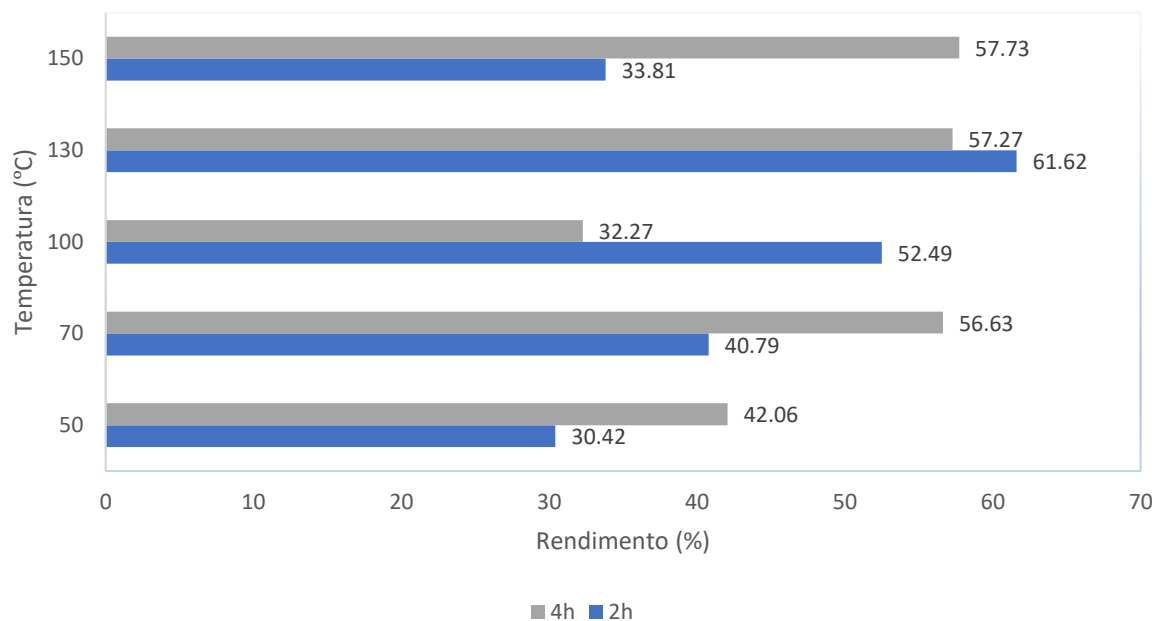


Figura 4.1. Resultados dos rendimentos de LiP obtidos a diferentes temperaturas e para tempos de reação de 2 h e 4 h.

Os rendimentos obtidos para as reações de 2 h indicam um aumento do rendimento da reação com o aumento da temperatura até aos 130 °C, sendo observado uma diminuição substancial para a temperatura de 150 °C. O mesmo não se verifica para as reações de 4h, onde se verifica um crescimento até aos 70 °C, mantendo-se o rendimento acima desta temperatura em valores relativamente constantes. É de notar ainda que a reação a 100 °C apresentou um rendimento inferior, não estando esta diminuição completamente compreendida. Em suma, é possível verificar que ambos os fatores têm influência no rendimento da reação e que é possível identificar para ambas as combinações de tempo e temperatura uma condição ótima. Para um tempo de reação de 2 h, a temperatura de 130 °C apresenta rendimentos acima dos 60 %, e a 4 h de reação, temperaturas acima de 70 °C são favoráveis. Tendo em conta a eficiência da reação, em termos de energia que necessitamos de fornecer, condições de temperatura inferiores serão naturalmente favoráveis, pelo que nos estudos seguintes foram privilegiadas reações a uma temperatura entre 70 e 100 °C.

Além do rendimento da reação, analisou-se a quantidade de água produzida durante a reação, pois a água, sendo um dos produtos de reação, pode prejudicar a evolução da reação no sentido da formação de produtos, ou seja, reduzir o rendimento. Isto deve-se ao facto de a água afetar o equilíbrio nas reações de esterificação, podendo, na presença de um catalisador ácido, levar à hidrólise dos ésteres formados [81]. Este tipo de reações é muito influenciado pela cinética do processo e pela termodinâmica.

Na Tabela 4.1. encontram-se os valores obtidos através da titulação Karl Fischer para as amostras em estudo. É importante referir que a medição inicial se deu após a amostra ser centrifugada e a medição final após a amostra passar por um processo de purificação, num evaporador rotativo (banho a 60 °C, pressão de 200 mBar e rotação de 45 rpm).

Tabela 4.1. Resultados do teor de água em % (m/m), para as diferentes reações de AL+IPA com H₂SO₄ como catalisador a temperatura e tempos variáveis.

		50 °C	70 °C	100 °C	130 °C	150 °C	
Teor de água % (m/m)	2 h	Inicial	-	4,36 (± 0,05)	4,43 (± 0,49)	4,22 (± 0,10)	4,06 (± 0,26)
		Final	0,83 (± 0,10)	1,45 (± 0,03)	1,40 (± 0,06)	1,63 (± 0,07)	1,75 (± 0,12)
	4 h	Inicial	4,65 (± 0,14)	4,34 (± 0,47)	4,66 (± 0,48)	4,31 (± 0,40)	4,06 (± 0,24)
		Final	1,48 (± 0,02)	1,74 (± 0,04)	1,84 (± 0,11)	1,62 (± 0,20)	1,86 (± 0,08)

É possível verificar que o teor de água após a reação é em média cerca de 4 %, independentemente da condição aplicada. Destes cerca de 4 % é possível remover, por evaporação, mais de metade da água, juntamente com o IPA. No entanto, o teor de água dos nossos produtos de reação é sempre superior à do LE comercial, que possui uma quantidade de água de 0,12 % ± 0,1 (m/m).

A espectroscopia de infravermelho foi também aplicada no estudo dos produtos das reações, e ao LE comercial, como referência (Figura 4.2).

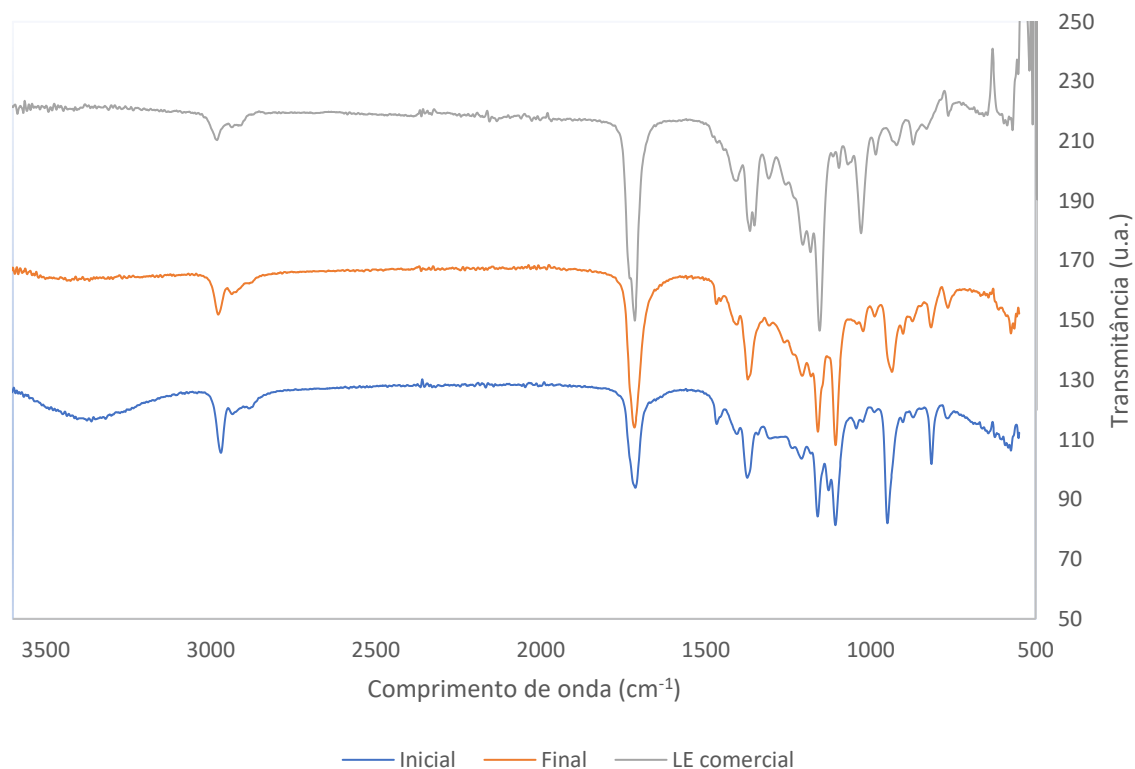


Figura 4.2. Espectro FTIR-ATR da amostra preparada a 130 °C durante 2 h, antes (Inicial) e depois (Final) do processo de purificação e espectro FTIR-ATR do LE comercial.

Da análise da Figura 4.2., e de acordo com a literatura, verifica-se uma boa correspondência entre o nosso produto final e o corresponde ao LE comercial. As principais bandas apresentadas nos espectros de FTIR podem ser atribuídas a compostos éster, nomeadamente a banda de alongamento C-H ocorre a um comprimento de onda de cerca de 3000 cm^{-1} , o alongamento C=O de grupos esteres encontra-se a cerca de 1712 cm^{-1} , as vibrações de alongamento C–O ocorrem a cerca 1179 e a 1154 cm^{-1} , a deformação C–H que aparece a cerca de 1379 e 1364 cm^{-1} e na zona dos 900 aos 700 cm^{-1} temos a zona característica de deformação C-H dos grupos CH_2 [64][82]. A tabela 4.2 resume as principais vibrações observadas.

Tabela 4.2. Atribuição das bandas dos espectros FTIR.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição das bandas
≈ 3000	Vibrações de alongamento C - H
≈ 1700	Vibrações de alongamento C = O
≈ 1350	Vibrações de deformação C - H
≈ 1000	Vibrações de alongamento C - O
900-700	Vibrações de deformação C - H

De notar que o espectro de FTIR dos produtos da nossa reação apresenta alguns picos diferentes do LE comercial. Isto dever-se-á à possível presença de água residual (banda a cerca de 3300 cm^{-1}), IPA residual (banda a cerca de 3300 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} e a 950 cm^{-1}). É importante ainda realçar que o composto usado como referência no FTIR, LE, apresenta uma estrutura ligeiramente diferente dos compostos formados nas nossas reações iniciais, LiP. Isso também explica ligeiras diferenças em alguns picos, já que o grupo propilo no LiP se encontra ligado ao grupo éster através de um carbono secundário, enquanto no LE o etilo está ligado por um carbono primário.

▪ Análise da eficácia

A eficácia um parâmetro essencial no desenvolvimento do presente estudo. Assim para avaliar o potencial de ataque à esferovite dos nossos reagentes de partida, bem como dos nossos produtos de referência (acetona e LE comercial) foi realizado um teste com o IPA, AL, acetona e LE, Figura 4.3.

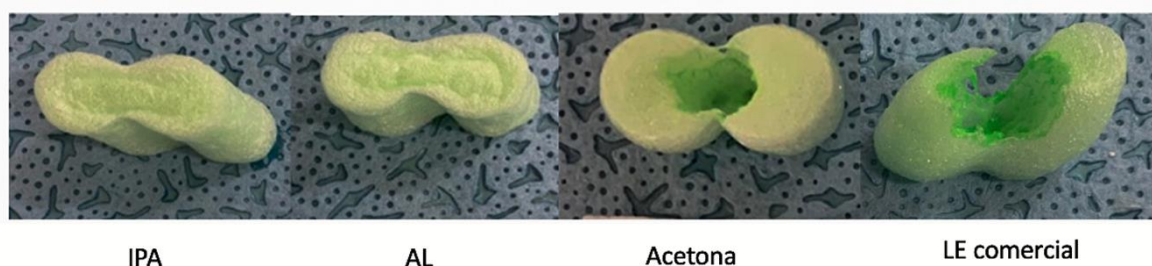


Figura 4.3. Resultados do teste de ataque à esferovite nos reagentes IPA e AL e nos produtos acetona e LE comercial.

O IPA e o AL, ambos reagentes nas reações de esterificação demonstram um ataque nulo à esferovite, ao contrário da acetona e do LE comercial.

Os produtos das reações anteriores foram também submetidos a um ensaio de ataque à esferovite, Figura 4.4., de modo a podermos discriminar quais as reações que produziram produtos mais adequados à aplicação pretendida.


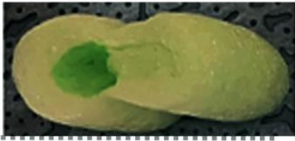
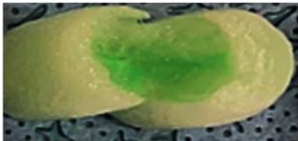
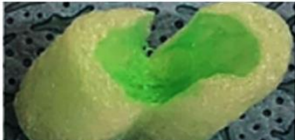


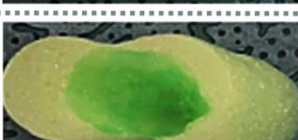
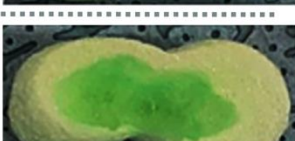
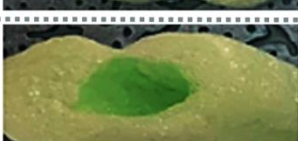
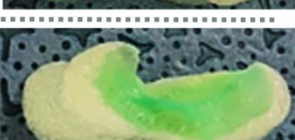
		2 h		4 h
50 °C	30,42 %		42,06 %	
70 °C	40,79 %		56,63 %	
100 °C	52,49 %		32,53 %	
130 °C	61,62 %		57,27 %	
150 °C	33,81 %		57,73 %	

Figura 4.4. Teste da esferovite relacionado com os rendimentos obtidos através da comparação da temperatura em função do tempo. Imagens capturadas 30 min após início do teste.

Apesar de nem sempre se verificar uma relação linear entre o rendimento da reação e o ataque (performance) de modo geral, as reações que apresentaram melhores rendimentos levaram a produtos finais com melhor afinidade para atacar a esferovite. O teste demonstra que para 4 h de reação, a amostra cujo ataque é superior é a amostra preparada a 150 °C (rendimento de 57,73 %), mas se observarmos as amostras das reações feitas a 2 h, a amostra que apresenta uma maior eficácia é a amostra cuja reação ocorreu a 100 °C.

Já nas reações de 2h, a esterificação a 130 °C embora resultasse num rendimento maior, cerca de 9,13 % acima da reação a 100 °C, esse ganho de rendimento não se manifestou na eficácia do produto. Desta forma e atendendo aos pressupostos da sustentabilidade, tendo em mente o desenvolvimento de um processo energeticamente equilibrado, foram escolhidas as condições de 2 h e uma temperatura de 100 °C, condição que pareceu mais equilibrada tendo em conta rendimento e eficácia, como sendo a condição que se mostra mais favorável e foi esta a selecionada para os estudos seguintes.

4.2. Avaliação do efeito da razão molar dos reagentes

Selecionadas as condições de operação de 100 °C e 2 h, avaliou-se a influência das razões molares de AL:IPA e de AL:EtOH, (detalhadas na Tabela B-2 do Anexo B). Sendo a razão molar entre os reagentes um dos fatores que pode influenciar o desempenho das reações químicas, pretende-se nesta parte do estudo verificar se ao ser colocado um excesso maior de um dos reagentes, do álcool (IPA ou EtOH), será possível obter rendimentos de reação e eficácias de limpeza superiores. Sendo a reação de esterificação reversível, espera-se que seja favorecida no sentido da formação dos produtos e que se alcance uma maior conversão inicial e ao longo da reação, bem como menor tendência para a hidrólise dos produtos formados. Assim foram escolhidas as razões molares de 1:1; 1:2; 1:4; 1:6; 1:8, tendo sido utilizado H₂SO₄ como catalisador. Na Figura 4.5. encontram-se detalhados os rendimentos obtidos para as diferentes amostras.

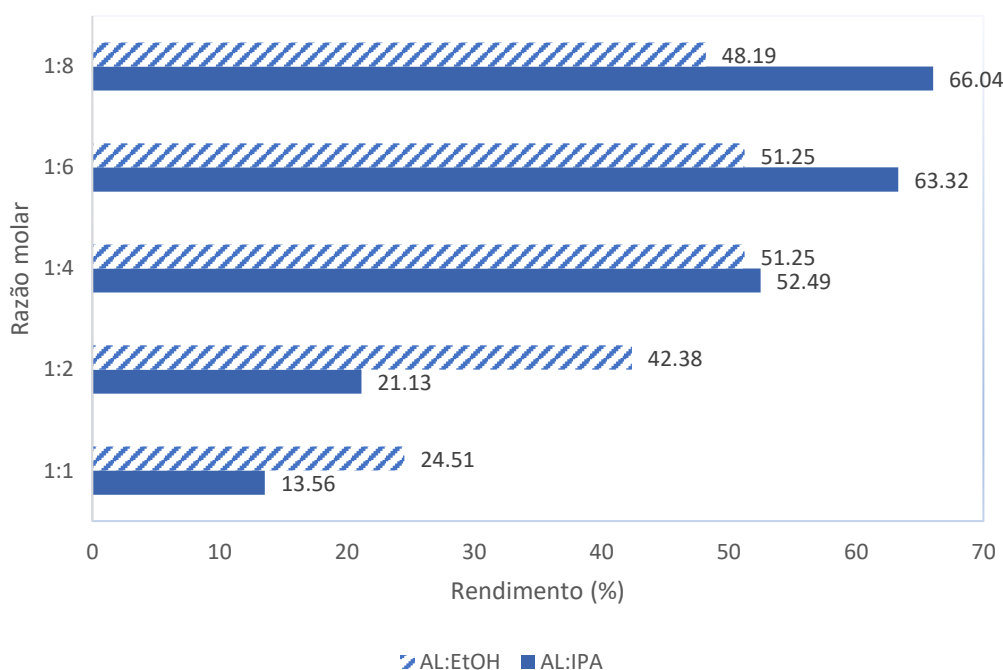


Figura 4.5. Representação do rendimento do LiP e do LE obtido para diferentes razões molares entre reagentes Condições de operação: 100 °C e 2 h.

É possível verificar que no caso de AL:IPA o rendimento aumenta sempre com o aumento da razão molar, evidenciando que a razão molar de 1:8 é a que apresenta um rendimento superior. Já para AL:EtOH, os rendimentos aumentam até à razão molar 1:4, mantendo-se depois inalterados até à razão molar de 1:8. Verifica-se ainda que para razões molares inferiores, o rendimento obtido com o uso de EtOH na esterificação é superior às

reações feitas com IPA, embora os álcoois secundários sejam mais reativos que os primários. Isto deve-se ao impedimento estérico que ocorre na reação de esterificação com um álcool secundário, o que leva a que para razões molares inferiores a reação com o álcool primário seja favorecida [83].

Contudo ao observarmos os rendimentos de reação com a razão molar de 1:4 com o EtOH, verifica-se um rendimento bastante aceitável, acima de 50 %, e muito próximos das reações com o IPA. Tal como para o estudo do efeito da temperatura e tempo de reação, foi realizado um estudo do teor de água (Tabela 4.3.), análise de FTIR (Figura 4.5.) e de eficácia dos produtos (Figuras 4.6. e 4.7.), já que nem sempre o aumento do rendimento da reação leva a um produto com maior eficácia.

Tabela 4.3. Resultados do teor de água em % (m/m), para as diferentes razões molares AL:IPA e AL:EtOH a 100 °C e 2 h.

		1:1	1:2	1:4	1:6	1:8
		<i>AL:IPA</i>				
Teor de água % (m/m)	Inicial	6,50 (± 0,47)	6,93 (± 0,44)	4,43 (± 0,49)	4,82 (± 0,27)	3,46 (± 0,14)
	<i>AL:EtOH</i>					
	Inicial	1,78 (± 0,01)	3,15 (± 0,40)	4,61 (± 0,06)	3,53 (± 0,42)	3,52 (± 0,34)

É possível verificar que no caso de AL:IPA o valor do teor de água, diminui com o aumento da razão molar entre os reagentes. Este facto pode também ajudar a explicar o menor rendimento para as duas primeiras razões molares com IPA (1:1 e 1:2). Nas restantes razões molares, os teores de água são muito próximos tal como os valores de rendimento obtidos.

Já no caso de AL:EtOH, a tendência não é bem definida, tendo o valor do teor de água aumentado com aumento da razão molar, atingindo um máximo na razão 1:4. Para razões molares de 1:4 e acima, o teor tem tendência a estabilizar, tal como o rendimento da reação.

Os espectros FTIR-ATR das amostras cujos rendimentos foram superiores são apresentados na Figura 4.6, assim como o espectro LE comercial.

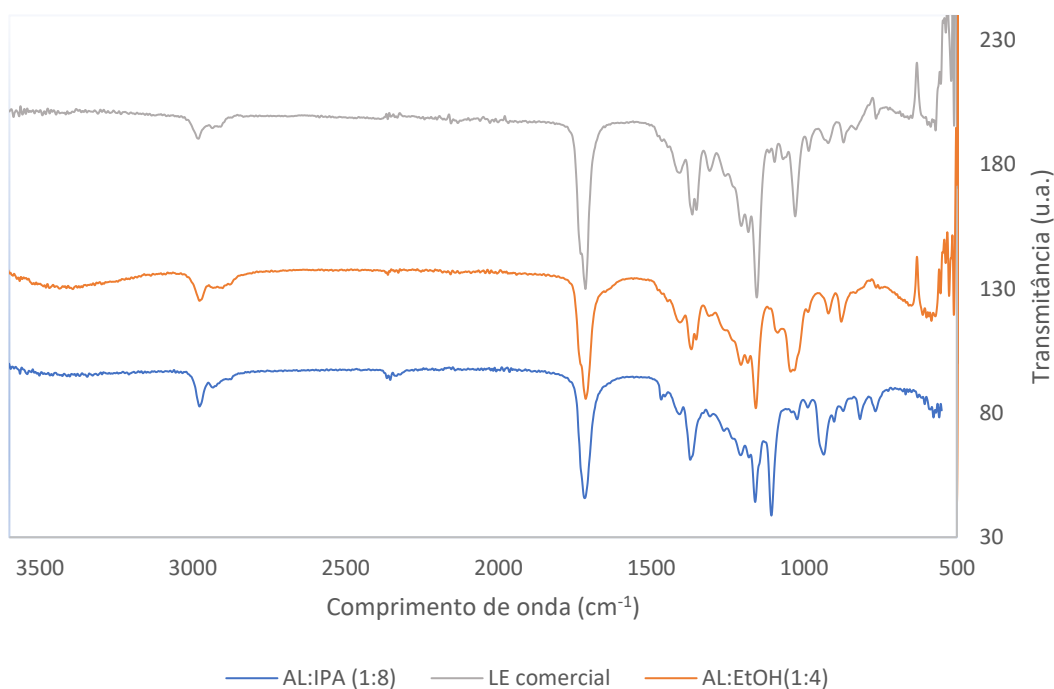


Figura 4.6. Espectros FTIR-ATR das amostras com os rendimentos superiores, razão molar 1:8 para AL:IPA, razão molar 1:4 para AL:EtOH e espectro do LE comercial.

A comparação do espectro da amostra preparada a partir da mistura AL:EtOH 1:4 (laranja) com o espectro do LE comercial (cinza) revela uma boa similaridade. Apenas na zona do espectro entre 3500-3000 cm^{-1} existe uma diferença, podendo esta estar relacionada com a vibração OH de EtOH ou água residual presente. Entre o espectro do AL:EtOH 1:4 (laranja) e o espectro do AL:IPA 1:8 (azul), apenas existem ligeiras diferenças, nomeadamente nas bandas a cerca de 1100 cm^{-1} e 930 cm^{-1} , relacionadas com vibrações C-O-C (1100 cm^{-1}) e C-H (930 cm^{-1}), devido à diferença no carbono que liga o grupo etilo e propilo, respetivamente, ao grupo éster, sendo um carbono primário no caso do LE e um carbono secundário no caso do LiP, o que provoca um deslocamento das vibrações C-O-C e C-H para números de onda superiores [79].

- **Avaliação da eficácia:**

Nas Figuras 4.7. e 4.8. é possível verificar o poder de ataque das diferentes amostras à esferovite para os produtos da reação AL:IPA e AL:EtOH, respetivamente.

AL:IPA

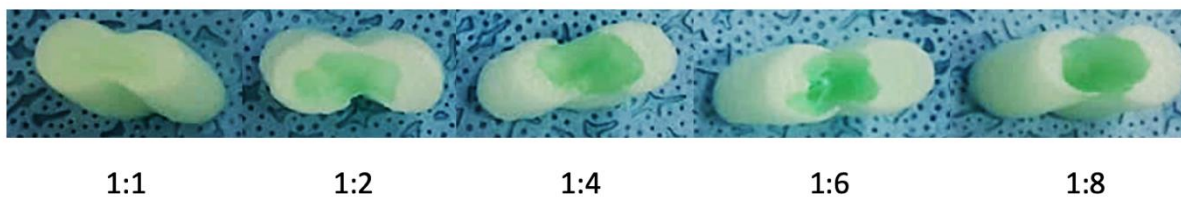


Figura 4.7. Resultados do teste de ataque à esferovite das amostras obtidas a partir de diferentes razões molares de AL:IPA.

É possível verificar que os produtos obtidos da esterificação com as razões molares 1:4 e 1:8 apresentam uma eficácia (ataque) superior, comparável, ou inclusive superior, aos nossos produtos de referência acetona e LE comercial. Comparando a eficácia do produto com o rendimento da reação, no caso da razão molar 1:6, que apresenta um valor de rendimento de LiP superior à razão molar 1:4, não se reflete numa eficácia superior, o que poderá possivelmente estar relacionado com a quantidade de água presente na amostra 1:6, uma vez que as amostras 1:4 e 1:8 são as que possuem uma menor quantidade de água, demonstrando que este parâmetro tem elevada importância também na eficácia do produto.

AL:EtOH

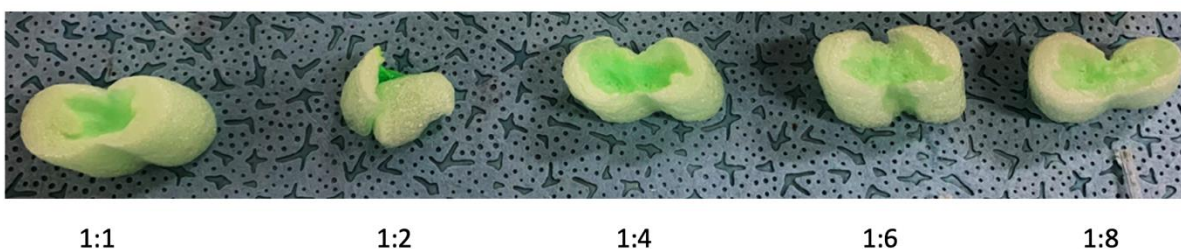


Figura 4.8. Resultados do teste de ataque à esferovite das amostras preparadas com diferentes razões molares de AL:EtOH.

Na Figura 4.8. observa-se um poder de ataque claramente superior no caso da amostra cuja razão molar é de 1:2, apresentando esta um valor de rendimento de EL de 42,38%. Comparando os produtos das reações com diferentes razões molares com o LE comercial e a acetona, observa-se que o resultado do teste de eficácia da amostra com razão molar 1:4 é a que mais se assemelha ao do LE comercial e acetona. Os resultados de eficácia confirmam que para razões molares baixas de AL:IPA, os resultados obtidos são bastante insatisfatórios, devido ao impedimento estérico que prejudica a formação de LiP, contrariamente ao que acontece com o EtOH, onde a melhor eficácia se verifica nas razões 1:2 e 1:4, podendo inclusive verificar-se alguma eficácia para a razão molar 1:1, contrariamente ao que acontece no caso de AL:IPA cujos produtos de reação não têm qualquer efeito no ataque à esferovite.

4.3. Efeito do uso de diferentes catalisadores: ácido sulfúrico e ácido metanosulfónico

O catalisador usado numa reação química tem um papel importante no decorrer da reação. De forma a estudar o efeito do catalisador no rendimento das reações de esterificação, foram estudadas diferentes reações recorrendo a dois catalisadores diferentes, H_2SO_4 e $MsOH$. O uso do $MsOH$ apresenta-se como uma alternativa interessante, já que o H_2SO_4 , um catalisador homogéneo, apesar de levar a reações de esterificação com bom rendimento, apresenta algumas desvantagens, tais como, o difícil manuseamento, devido aos perigos associados, corrosão de equipamentos, problemas na separação, difícil descarte, entre outras. Assim, o uso de um catalisador homogéneo, neste caso o $MsOH$, seria uma boa alternativa, uma vez que este é citado como sendo um catalisador “verde” podendo até mesmo ser reciclado, apresentando uma toxicidade inferior e menos corrosivo [63].

Assim, procedeu-se ao estudo das reações de esterificação com as diferentes razões molares, nas condições de operação de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 h. Na Figura 4.9. são apresentados os resultados obtidos com as razões AL:IPA de 1:4; 1:6 e 1:8, e de AL:EtOH de 1:4 e 1:6. Foram escolhidas estas razões molares uma vez que foram as que apresentaram um melhor rendimento e boa eficácia. A razão molar de 1:2 AL:EtOH, apesar de ter demonstrado uma boa eficácia (ataque à esferovite) com o H_2SO_4 como catalisador, com o $MsOH$ possuía uma viscosidade tão elevada que dificultava o seu manuseamento, não se tendo incluído os resultados obtidos com esta razão molar neste estudo.

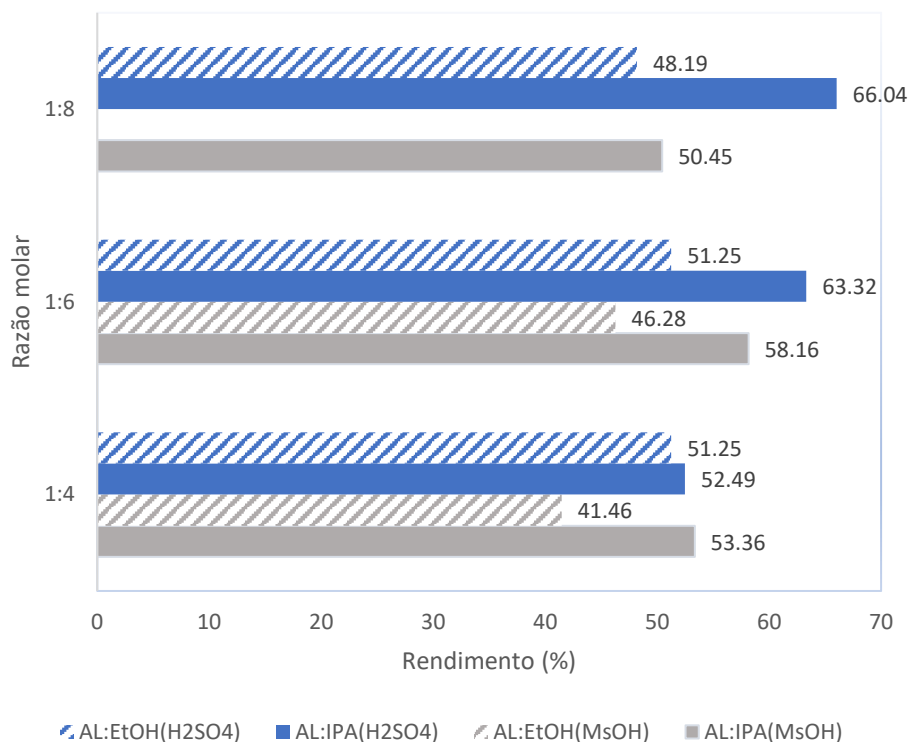


Figura 4.9. Representação do rendimento do LiP e LE obtido analisando a influência de diferentes catalisadores. Condições de operação: 100 °C e 2 h.

Analisando a Figura 4.9., pode verificar-se que os valores de rendimento para o uso do MsOH como catalisador nas reações de esterificação do AL com EtOH são inferiores aos conseguidos com H₂SO₄; já no caso das reações com IPA, para uma razão molar 1:4 de AL:IPA, o uso de MsOH apresentou um rendimento ligeiramente superior ao registado com o H₂SO₄. Os resultados obtidos estão de acordo com os descritos por Mthembu *et al.* (2023) [63]. É de realçar que apesar dos rendimentos obtidos com o catalisador H₂SO₄ serem, de modo geral superiores, a diferença observada é relativamente baixa, o que indica que a substituição do catalisador poderá ser vantajosa de um ponto de vista ambiental, devido às suas vantagens associadas.

Na Tabela 4.4. encontram-se os valores iniciais do teor de água em % (m/m) obtidos para as amostras em questão.

Tabela 4.4. Resultados do teor de água em % (m/m), presente nas amostras estudadas no estudo de diferentes catalisadores a 100 °C e 2 h.

		1:4	1:6	1:8
Teor de água % (m/m)	AL:IPA (MsOH)			
		2,32 (± 0,10)	2,02 (± 0,11)	1,93 (± 0,01)
	AL:IPA (H₂SO₄)			
		4,43 (± 0,49)	4,82 (± 0,27)	3,46 (± 0,14)
	AL:EtOH (MsOH)			
		3,45 (± 0,11)	4,06 (± 0,10)	-
	AL:EtOH (H₂SO₄)			
		4,61 (± 0,06)	3,53 (± 0,42)	3,52 (± 0,34)

As reações de esterificação com o IPA utilizando o MsOH como catalisador apresentam uma quantidade de água inferior, enquanto no caso das reações com EtOH, as quantidades de água no produto final não diferiram muito entre reações independentemente do catalisador utilizado.

▪ **Análise da eficácia:**

Na Figura 4.10. e 4.11., encontram-se os resultados dos testes de eficácia de ataque à esferovite para os produtos obtidos com recurso a diferentes catalisadores.

Ácido sulfúrico

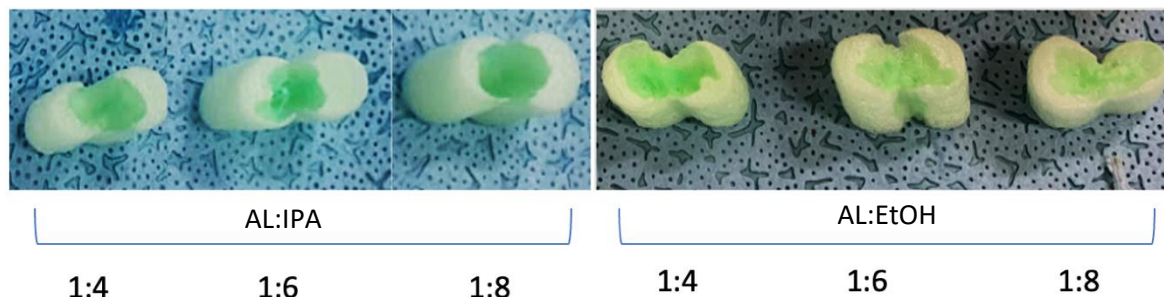


Figura 4.10. Resultados dos testes de eficácia das amostras preparadas com o H₂SO₄.

Ácido metanosulfônico

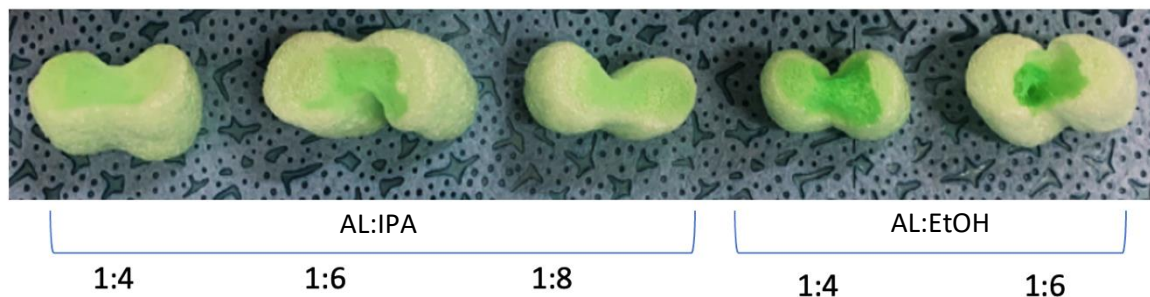


Figura 4.11. Resultados dos testes de eficácia das amostras preparadas com o MsOH.

Para o caso do AL:IPA, as amostras com o H_2SO_4 apresentam claramente um poder de ataque superior às obtidas com MsOH, e neste caso os resultados têm uma tendência semelhante aos resultados de rendimento obtidos. Já no caso do AL:EtOH, a amostra 1:4 com o H_2SO_4 apresenta um bom poder de ataque, contudo não é evidente uma diferença entre as amostras preparadas com diferentes catalisadores. Este teste de eficácia é um teste apenas qualitativo e com observação visual, o que por vezes torna difícil distinguir entre amostras.

4.4. Reações de esterificação com a mistura comercial 95EtOH/5IPA

O EtOH, principalmente o proveniente da fermentação, tem várias aplicações, entre as quais em bebidas alcoólicas. Isto faz com que para ser possível utilizar este produto noutras indústrias seja necessário igualmente obter uma licença alfandegária. De modo a ser possível contornar esta burocracia foi desenvolvida uma mistura EtOH/IPA (95:5) que inviabiliza o uso do EtOH na indústria das bebidas alcoólicas, e assim permite evitar a necessidade da licença alfandegária para as indústrias que usem esta mistura. De forma a entender a produção de LE a partir da mistura EtOH/IPA, foram realizadas duas reações de esterificação utilizando AL e a mistura dos álcoois, com ambos os catalisadores estudados previamente. De salientar que nesta fase já foram usados peneiros moleculares durante a reação, de forma a minimizar a produção de água, assim como feita a purificação da amostra utilizando agentes secantes após a reação, além da remoção do excesso de EtOH /IPA, de modo a obter o LE/LiP o mais puro possível.

Para simplificar a análise dos resultados obtidos foi adotada uma designação de R10 para o produto da reação entre AL e a mistura com o uso do catalisador H_2SO_4 , e de R11 para o produto com o uso de MsOH como catalisador.

Na Figura 4.12. são apresentados os rendimentos obtidos para as amostras em análise.

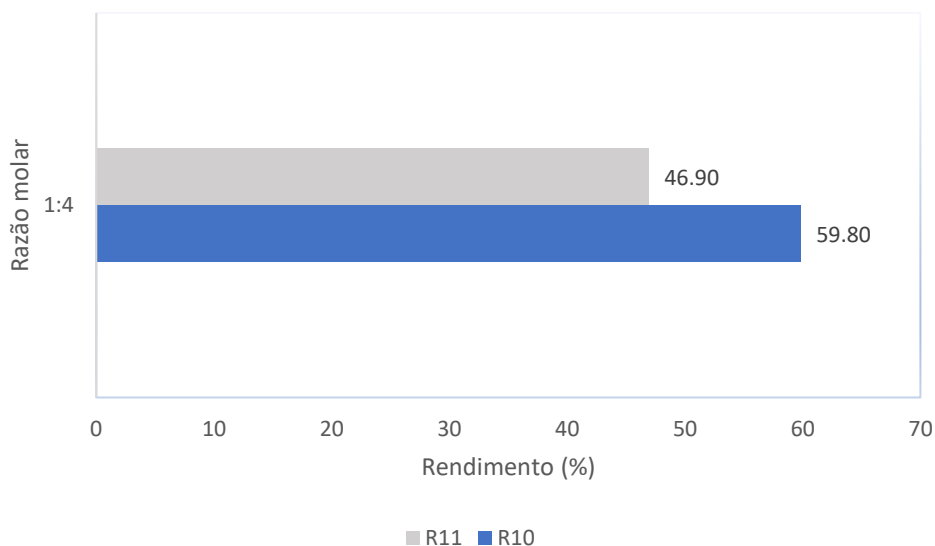


Figura 4.12. Rendimento da reação de esterificação do AL com a mistura 95EtOH/5IPA, razão molar de 1:4. Condições de operação: 100 °C e 2 h.

Analisando os valores de rendimento obtidos verifica-se que o rendimento para o caso da reação utilizando H_2SO_4 como catalisador é superior ao da reação utilizando o MsOH. O rendimento da reação com a mistura de EtOH e IPA apresentou um aumento de cerca de 10 % quando comparado com a reação apenas com EtOH, nas mesmas condições.

Na Tabela 4.5. encontram-se os valores do teor de água para as amostras depois da purificação utilizando agentes secantes (peneiros moleculares) após a reação, em que “Inicial” representa o valor do teor de água após a reação de esterificação e “Final” o valor após a purificação com os peneiros moleculares, adicionados após o término da reação, como indicado nos materiais e métodos (secção 3.2.9).

Tabela 4.5. Resultados do teor de água em % (m/m) presente nas amostras obtidas através das reações de esterificação com a mistura 95EtOH/5IPA a 100 °C e 2 h.

	Inicial	Final
R10		
Teor de água	2,76 ($\pm 0,04$)	0,35 ($\pm 0,02$)
% (m/m)	R11	
	2,66 ($\pm 0,60$)	0,46 ($\pm 0,02$)

A amostra R10, após a reação de esterificação apresentava um teor de água de 2,76 % $\pm 0,04$ (m/m) e após o processo de purificação de 0,35 % $\pm 0,02$ (m/m), colocando a amostra com um teor de água mais próximo ao LE comercial, 0,12 % $\pm 0,1$ (m/m). O mesmo se verificou para a amostra R11.

Os produtos da reação, foram caracterizados com recurso a uma análise FTIR-ATR, Figura 4.13., de modo a verificar os grupos funcionais presentes, bem como validar a pureza do LE obtido, tendo como comparação o espectro do LE comercial.

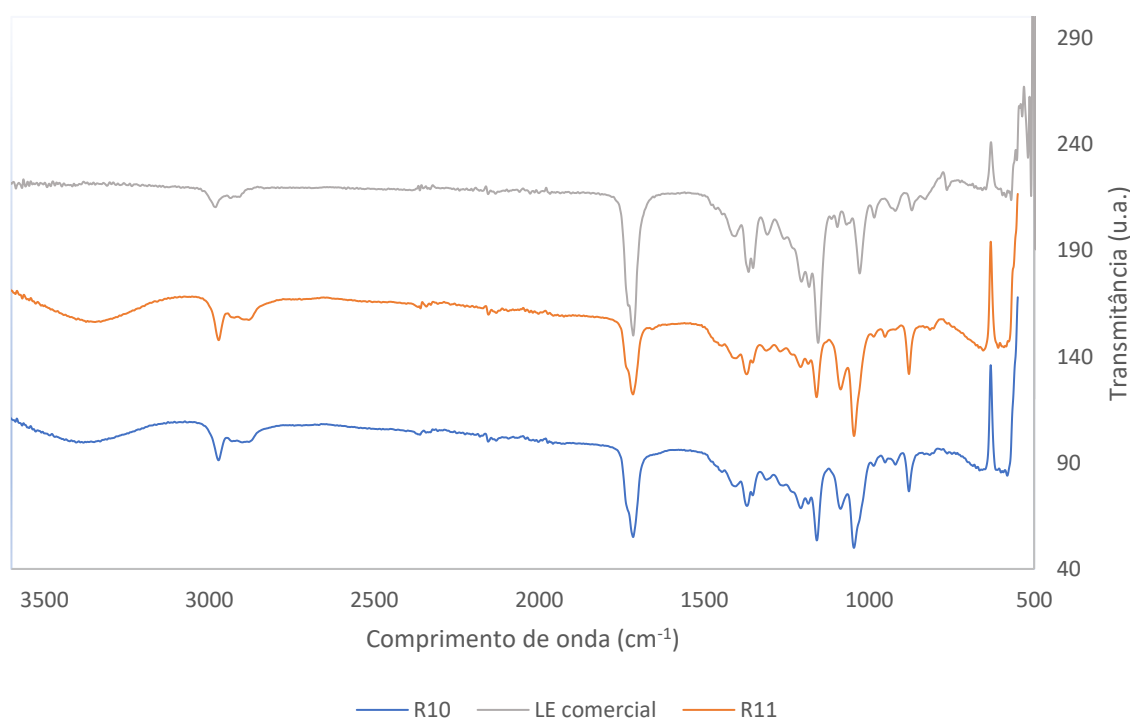


Figura 4.13. Espectros FTIR-ATR da amostra de produtos finais das reações R10 e R11, e LE comercial.

Com a análise dos espectros de FTIR-ATR, é possível observar uma concordância muito boa entre as bandas apresentadas pelos produtos das reações R10 e R11 com o espectro do

LE comercial, indicando que as reações foram bem-sucedidas. No que diz respeito à purificação é possível observar algumas bandas características de álcoois ou água (como a vibração OH a $3500-3100\text{ cm}^{-1}$, que indica a presença desses compostos, mesmo que em quantidades reduzidas, sugerindo que o processo de purificação não foi totalmente bem-sucedido. No entanto, os resultados obtidos indicam que é possível obter os ésteres nos produtos finais da reação com um grau de pureza elevado usando esta mistura de álcoois [79].

Para estas amostras foram também calculadas as suas densidades e comparadas com a do LE comercial, Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Valores da densidade da amostra antes do processo de evaporação do EtOH/IPA (Inicial) e após (Final).

	R10	R11	LE comercial
Densidade (g/cm³)	0,92	0,88	1,02

Os valores obtidos para as reações R10 e R11 revelam uma densidade inferior relativamente ao LE comercial. Isto poderá indicar que os nossos produtos, apesar dos processos de purificação e de aparentemente terem uma pureza aceitável, podem ainda conter vestígios de alguns reagentes e/ou subprodutos gerados durante a esterificação que levem a uma densidade inferior à esperada. Por exemplo, se os nossos produtos de reação ainda tiverem algum EtOH /IPA (densidade $0,79\text{ g/cm}^3$) levará a um decréscimo acentuado da densidade. A presença de EtOH /IPA ainda que residual também não é vantajosa para a eficácia dos nossos produtos obtidos, já que estes solventes não apresentam boa eficácia de limpeza para os produtos alvo definidos.

▪ **Análise da eficácia:**

Na Figura 4.14. são apresentados os resultados para o teste de eficácia de ataque/degradação à esferovite para as amostras anteriores, comparativamente à acetona e LE comercial.

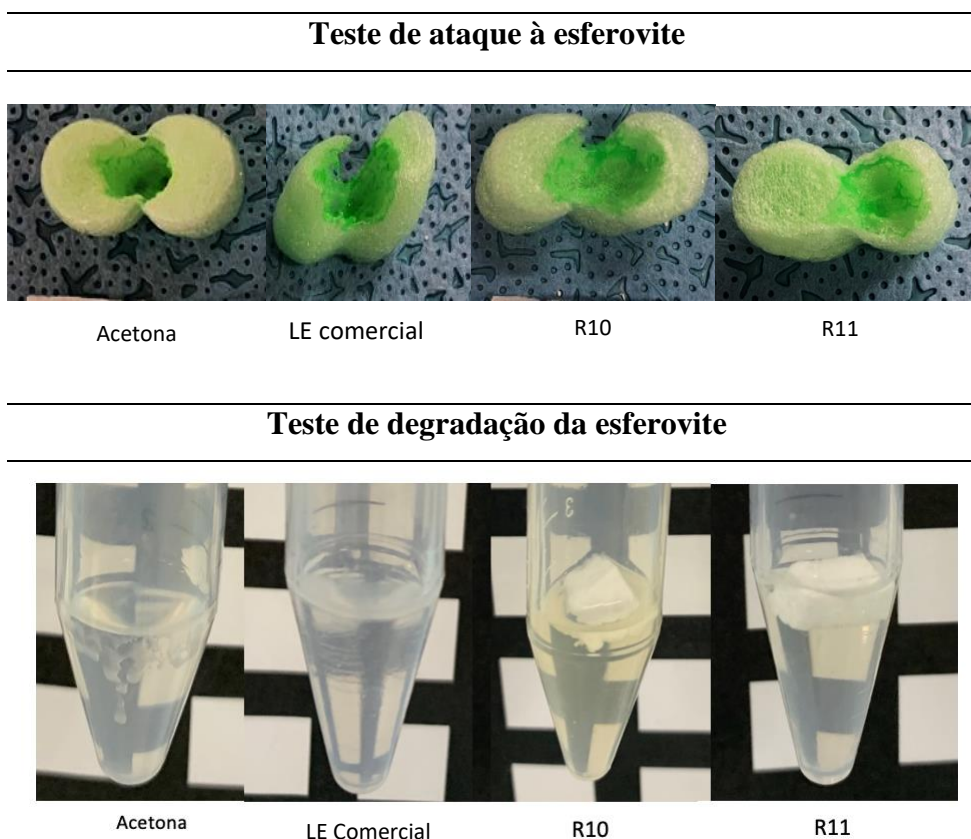
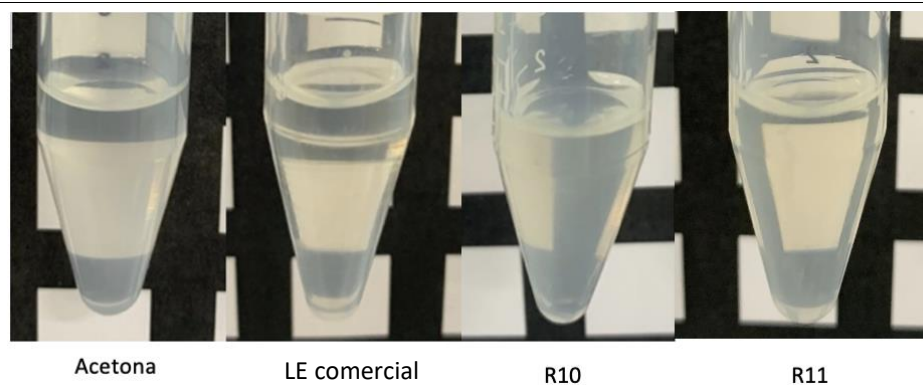


Figura 4.14. Resultados dos testes de ataque/degradação da esferovite para a acetona, EL comercial assim como da amostra R10 e R11.

Da análise dos resultados do ataque/degradação da esferovite, pode deduzir-se que todas as amostras demonstram um poder de ataque semelhante, contudo, a amostra R10, aparenta atacar uma maior área de esferovite comparativamente com as restantes. Já no caso do teste de degradação da esferovite, a acetona e o LE comercial demonstram um melhor poder de degradação, degradando imediatamente a esferovite, o que não se verifica no caso das amostras R10 e R11.

Além do ataque/degradação da esferovite, nesta fase do estudo foram introduzidos novos ensaios de eficácia para melhor se compreender o potencial dos solventes desenvolvidos. Neste contexto foi desenvolvido um ensaio de solubilidade com alguns produtos de interesse, como o tapa poros e um verniz sintético, muito usados em diferentes indústrias, bem como pelo público em geral, com o objetivo de verificar a sua adequação como agentes de limpeza, Figura 4.15.

Testes de solubilidade com o Tapa Poros



Testes de solubilidade com o verniz

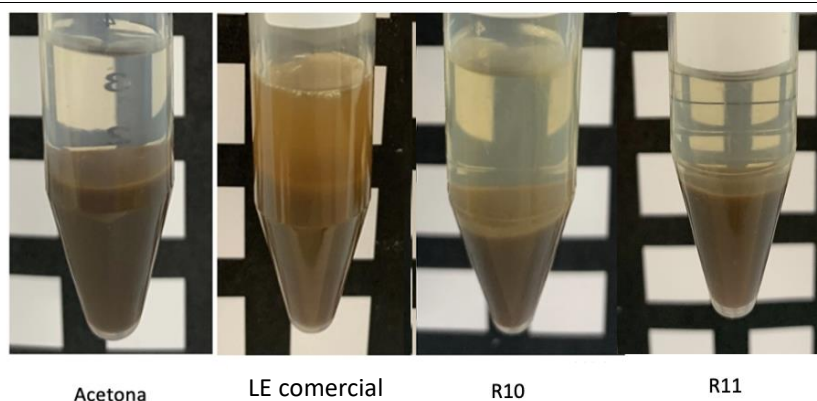


Figura 4.15. Resultados dos testes de solubilidade para a acetona, LE comercial e amostras estudadas, R10 e R11.

No caso do teste com o tapa poros, verificou-se que nenhuma das amostras apresentou algum tipo de turbidez, o que demonstra uma eficaz solubilização, em todos os solventes estudados. O mesmo não se verificou no teste de solubilidade com o verniz, onde é visível uma separação de fase com todos os solventes estudados. Contudo ao observamos o resultado com o LE comercial é visível que apesar de apresentar uma separação de fase, foi o que demonstrou melhor afinidade para dissolver o verniz, já que o sobrenadante deste ensaio apresenta uma coloração que demonstra a presença de componentes do verniz. No caso da acetona, esta não demonstrou qualquer poder de dissolução dos componentes do verniz sintético. Um resultado intermédio foi obtido com as amostras R10 e R11, demonstrando algum poder de dissolução, mas inferior ao LE comercial. Isto poderá estar relacionado com a presença de compostos provenientes da reação, como EtOH/IPA residual, AL, ou outros produtos secundários da reação, que reduzem a capacidade desta amostra em dissolver os componentes do verniz. Assim, podemos inferir que apesar dos métodos de purificação apresentarem alguns resultados positivos, ainda há passos a melhorar/adicionar para que consigamos um LE com pureza e eficácia igual ao comercial.

As amostras R10 e R11, bem como os produtos de referência, LE comercial e acetona, foram testados para a eficácia de remoção de esmalte, segundo o ensaio descrito na seção 3.2.10. Na Tabela 4.7. encontram-se os resultados do teste de eficácia com a remoção do esmalte.

Tabela 4.7. Resultados do teste de eficácia com o esmalte para a acetona, EL comercial, R10-1 e R10-2.

	Tempo de secagem	Massa removida (%)
Acetona	30 s	1,07 (\pm 0,45)
	5 min	0,89 (\pm 0,85)
LE comercial	30 s	0,96 (\pm 0,32)
	5 min	1,34 (\pm 0,0,29)
R10	30 s	6,64 (\pm 1,10)
	5 min	5,31 (\pm 0,65)
R11	30 s	4,81 (\pm 0,75)
	5 min	4,26 (\pm 0,13)

Analisando os resultados é possível constatar que a acetona, neste teste, não apresenta uma boa eficácia, facto que pode estar relacionado com a elevada volatilidade do solvente, não permitindo uma dissolução e remoção do esmalte. Temos ainda de realçar que no ensaio de solubilidade com verniz sintético, a acetona também não apresentou um resultado muito positivo, pelo que a afinidade deste solvente com o esmalte possa também ser reduzida. Por outro lado, o LE comercial apresentou um resultado similar à acetona, tendo inclusive removido menor quantidade de esmalte no ensaio feito com 30s de secagem. Neste caso, a volatilidade do solvente não justifica o resultado obtido, podendo apenas ser atribuída a sua pobre eficácia à pouca afinidade com os componentes do esmalte. Normalmente, um esmalte tem na sua composição base resinas alquídicas (produzidas com óleos vegetais) [84][85], que por natureza apresentam uma hidrofobicidade elevada. A natureza dos solventes testados, tanto a acetona ($\log P$ -0,24)[86], como o LE comercial ($\log P$ 0,324) [87], não serão apropriados para dissolução destas resinas de elevada hidrofobicidade. Neste caso, solventes com maior hidrofobicidade, como por exemplo hidrocarbonetos, como xileno ($\log P$ 3.12) [88], seria mais indicado [89]. Por outro lado, os produtos da reação de esterificação R10 e R11, desenvolvidas neste trabalho, apresentaram uma eficácia maior. Isto poderá dever-se à presença de alguns produtos secundários da reação, que apresentem maior hidrofobicidade, e que devido à purificação não ter sido totalmente bem-sucedida, como exposto acima, permanecem na mistura e permitem uma melhor eficácia na remoção deste tipo de esmalte.

Foi ainda avaliada a taxa de evaporação destas amostras, Tabela 4.8., comparando o produto sintetizado, com o LE comercial e com a acetona, segundo o método descrito na secção dos materiais e métodos.

Tabela 4.8. Valores da taxa de evaporação relativa para o LE comercial, acetona e produto da reação de esterificação realizadas com mistura EtOH/IPA.

	Taxa de evaporação relativa
LE comercial	-0,09 (\pm 0,02)
Acetona	8,60 (\pm 0,12)
R10	1,10 (\pm 0,62)
R11	1,32 (\pm 0,48)

A acetona é o solvente que apresenta a taxa de evaporação mais elevada, sendo o LE comercial o que apresenta a menor taxa, que apresentou uma variação negativa, ou seja, um ganho de massa, tal poderá ser explicado pelo facto do LE ser higroscópico, absorvendo com muita facilidade a água presente na atmosfera. Já as amostras analisadas apresentam valores de taxas de evaporação superiores, mas bastante inferiores à acetona podendo ser uma desvantagem em tarefas de limpeza. Assim, foram estudadas algumas misturas com o acetato de etilo, um solvente com elevada volatilidade, de modo a aumentar a taxa de evaporação do LE desenvolvido.

4.5. Estudo de misturas levulinato de etilo com acetato de etilo

De modo a ser possível aumentar a taxa de evaporação dos produtos desenvolvidos, foram elaboradas misturas de LE/LiP com acetato de etilo, tanto LE comercial como o produzido neste trabalho. Os resultados das taxas de evaporação das diferentes misturas são apresentados na Tabela 4.9. Nesta fase do trabalho foi escolhida a amostra R10 por apresentar bom rendimento e bons resultados de eficácia.

Tabela 4.9. Resultados da taxa de evaporação para as misturas com o acetato de etilo.

	Amostra	Rácio (LiP / LE: acetato de etilo) (% v/v)	Taxa de evaporação relativa
LE comercial	M2-1	60-40	2,47 (\pm 0,69)
	M2-2	90-10	0,50 (\pm 0,12)
R10	M3-1	60-40	2,94 (\pm 2,00)
	M3-2	90-10	1,19 (\pm 1,04)
Acetato de etilo	-	-	6,89 (\pm 0,23)

Da análise dos resultados da tabela anterior, é possível verificar que a combinação de 60 % de LE com 40 % de acetato de etilo aumenta substancialmente a taxa de evaporação. A taxa de evaporação obtida para o LE resultante da nossa reação, em mistura com acetato de etilo, embora tenha uma taxa de evaporação inferior à acetona, já tem um valor mais próximo, pelo que já poderá cumprir os requisitos para aplicação desta mistura na limpeza de tintas e vernizes em superfícies ou materiais. É importante ter em mente que a taxa de evaporação do solvente está diretamente relacionada com a sua pressão de vapor, sendo que solventes com baixa pressão de vapor também deverão ter menor tendência para serem inflamáveis, já que a porção de solvente no estado gasoso será muito baixa. Sendo um dos objetivos do presente trabalho desenvolver um solvente não inflamável, deveremos gerir a mistura LE / acetato de etilo de forma rigorosa e equilibrada, conseguindo uma taxa de evaporação adequada, mas sem o risco de termos um solvente/mistura inflamável.

▪ **Análise da eficácia:**

Seguindo a metodologia anteriormente adotada, as misturas LE/LiP + acetato de etilo foram testadas em relação à sua eficácia, sendo inicialmente efetuado o teste de ataque/degradação da esferovite, Figura 4.16.

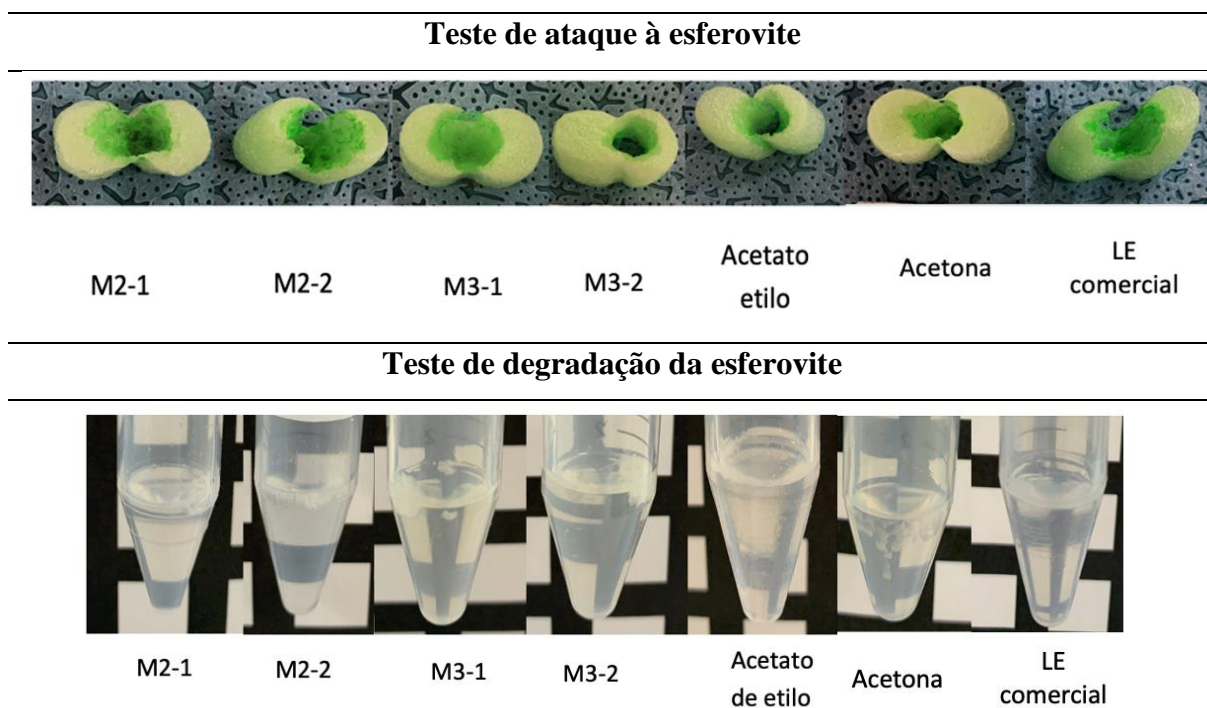


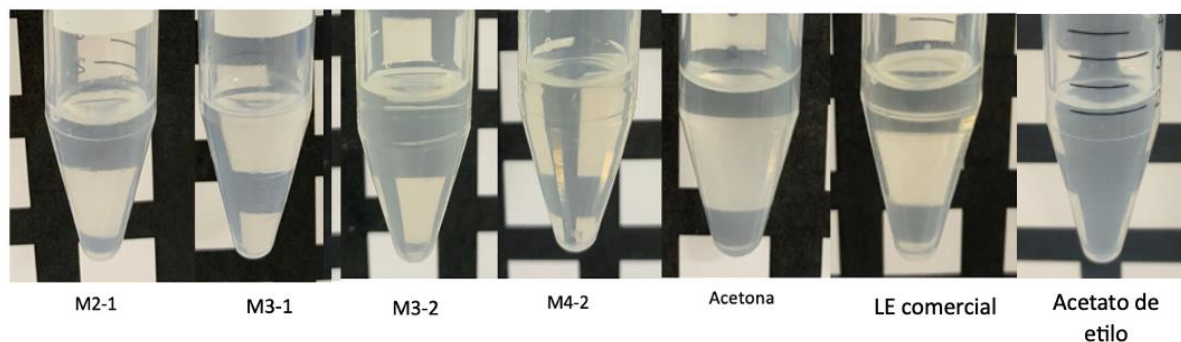
Figura 4.16. Resultados dos testes eficácia com a esferovite para as misturas LE comercial + acetato de etilo e LE/LiP + acetato de etilo.

Nos testes de ataque, é possível verificar que a adição do acetato de etilo reforça a eficácia do LE, sendo que na generalidade dos resultados, a combinação que melhor se destaca é a mistura com 90 % de LE e 10 % de acetato de etilo.

No caso da degradação da esferovite, não se verifica diferença relevante entre as misturas LE/LiP + acetato de etilo, tanto com LE comercial como com o nosso produto da reação de esterificação, facto que pode estar relacionado com o elevado poder de ataque do acetato de etilo, o que potencia os resultados destas misturas, mesmo com apenas 10% deste composto.

Foi também estudada a eficiência de dissolução do tapa poros e do verniz sintético, cujos resultados são representados na Figura 4.17.

Testes de solubilidade com o Tapa Poros



Testes de solubilidade com o verniz

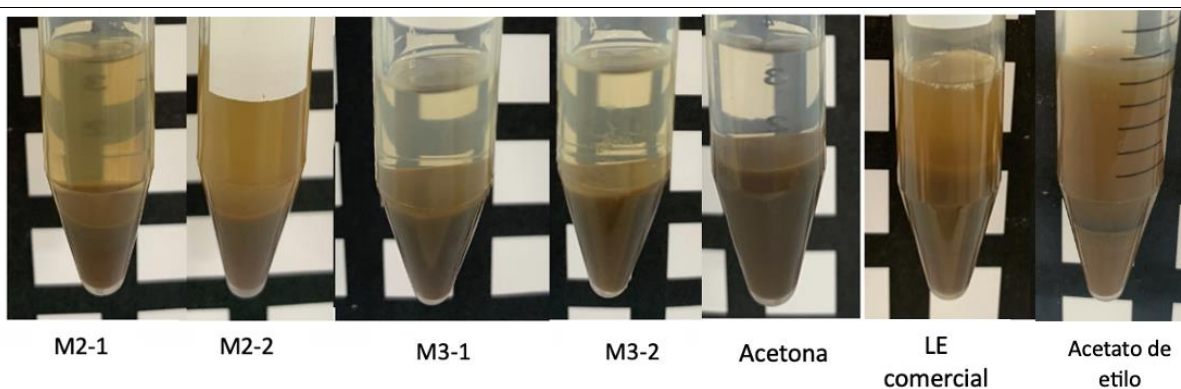


Figura 4.17. Resultados dos testes de solubilidade para as misturas LE comercial + acetato de etilo e LE/LiP + acetato de etilo.

A adição do acetato de etilo ao LE não demonstrou alteração na performance de solubilidade do tapa poros na mistura, comparativamente ao LE comercial isolado, mas demonstrou alguma alteração no caso do verniz, sendo que a mistura com 40% acetato de etilo apresentou uma performance superior, pois o sobrenadante apresenta um aspeto mais cristalino, embora da cor do verniz, revelando que promoveu uma boa solubilização dos componentes do verniz. No caso do da mistura com o LE/LiP desenvolvido por nós não é tão visível a melhoria, no entanto fica demonstrado que é possível melhorar a volatilidade do LE, comercial e preparado neste trabalho, sem diminuir a sua afinidade com o verniz.

As misturas foram também testadas na remoção de esmalte, Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Resultados do teste de eficácia com o esmalte para as misturas LE/LiP + acetato de etilo.

	Tempo de secagem	Massa removida (%)
M2-1	30 s	4,65 (\pm 0,20)
	5 min	4,50 (\pm 0,19)
M2-1	30 s	3,48 (\pm 0,97)
	5 min	5,51 (\pm 0,67)
M3-1	30 s	5,09 (\pm 0,84)
	5 min	4,63 (\pm 0,92)
M3-2	30 s	5,46 (\pm 0,91)
	5 min	4,97 (\pm 0,70)
Acetato de etilo	30 s	8,62 (\pm 0,57)
	5 min	7,02 (\pm 0,64)

Comparativamente aos valores obtidos para o LE/LiP preparado neste trabalho, a mistura com acetato de etilo, levou a um ligeiro decréscimo na eficácia de remoção de esmalte, na ordem de 1%. Já para o LE comercial verificou-se um aumento da eficácia de remoção, de cerca de 3%.

Em suma, os esteres desenvolvidos apresentam uma volatilidade inferior à acetona, mas ainda assim boas propriedades de ataque à esferovite, solubilização de verniz e remoção de esmalte, sendo possível melhorar a sua taxa de evaporação sem comprometer estas propriedades.

4.6. Prova de Conceito: Produção de levulinato de isopropilo a partir de celulose

Os esteres estudados anteriormente foram sintetizados a partir do AL. Uma vez que este é proveniente da biomassa, foi feita uma prova de conceito de modo a aferir a possibilidade de produzirmos LiP por alcoólise direta, a partir de celulose extraída de biomassa de Acácia, uma espécie invasora. Nesta prova de conceito foi utilizado IPA como álcool, H₂SO₄ como catalisador, nas condições de temperatura de 150 °C e tempo de reação de 2 h. A celulose foi extraída com recurso a um solvente eutéctico, mistura de AL e cloreto de colina (1:2), não tendo sido sujeita a qualquer passo adicional de purificação, como por exemplo branqueamento, pelo que na sua composição pode ainda conter hemiceluloses e

lignina. Esta possuía uma composição em % mássica de 94,79 ($\pm 0,7$) em celulose, 2,57 ($\pm 0,002$) em hemicelulose e 2,64 ($\pm 0,18$) em lignina.

Usando a metodologia seguida neste trabalho não foi possível calcular o rendimento de reação, já que neste cálculo foi sempre usado o número de moles de LA, usado como reagente de partida. Acresce que os mecanismos que levam à formação de LE ou LiP por alcoólise direta ainda não estão bem compreendidos na literatura, não sendo ainda claro qual a estequiometria da reação, dificultando perceber quais os reagentes/passos limitantes e o cálculo do rendimento das reações. Além disso, a possível presença de hemicelulose e lignina na nossa amostra de celulose, não nos permite calcular com algum rigor as unidades de AGU colocadas no meio reacional.

Sendo o produto desta reação uma mistura contendo diversos compostos, foi realizado um estudo por GC-MS para identificação dos compostos presentes na mistura, Figura 4.18.

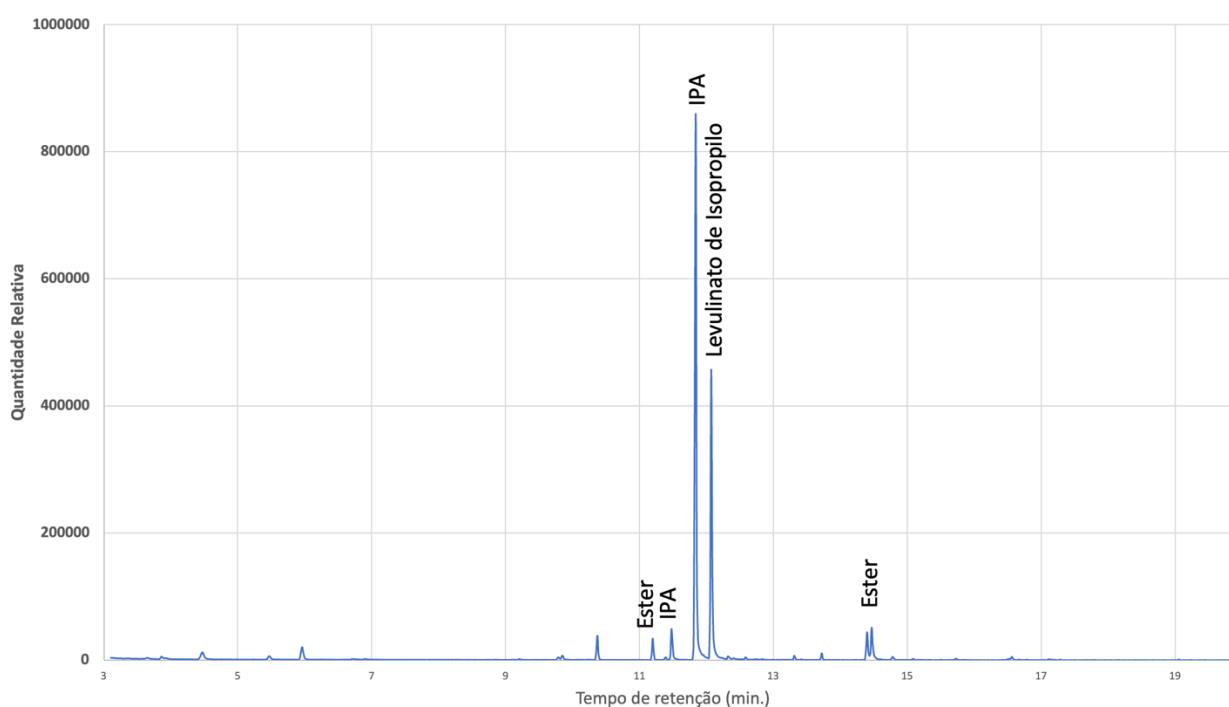


Figura 4.18. Cromatograma de GC-MS da amostra obtida através da reação de alcoólise direta da celulose com IPA.

Da análise do cromatograma é possível identificar a presença de LiP, sendo ainda identificada a presença de IPA e outros ésteres formados durante a reação de alcoólise direta. Fica claro que o produto de reação pretendido se encontra na mistura, mas a purificação precisa de ser melhorada, já que o composto que é identificado com maior prevalência é o IPA, seguido do LiP.

Na Tabela 4.11. são apresentados os resultados do teor de água e da densidade da amostra final.

Tabela 4.11. Valores do teor de água em % (m/m) e da densidade registados para a amostra obtida a partir da alcoólise direta da celulose.

Teor de água % (m/m)	Densidade (g/cm ³)
0,64(±0,05)	0,78

Verifica-se que o teor de água é bastante baixo, contudo o valor da densidade da amostra é semelhante ao IPA (0,78 g/cm³), indicando que na mistura temos uma grande quantidade de álcool. Dado que o volume de amostra conseguida desta reação foi reduzido, não foi possível efetuar os testes de eficácia realizados a todas as amostras anteriormente descritas. No entanto, dado a elevada concentração de IPA na mistura seria de prever uma fraca eficácia desta amostra, e a performance só poderia ser melhorada com o aprimoramento da purificação dos produtos de reação.

Foi ainda realizado um estudo por FTIR-ATR da amostra obtida por alcoólise direta da celulose, Figura 4.19.

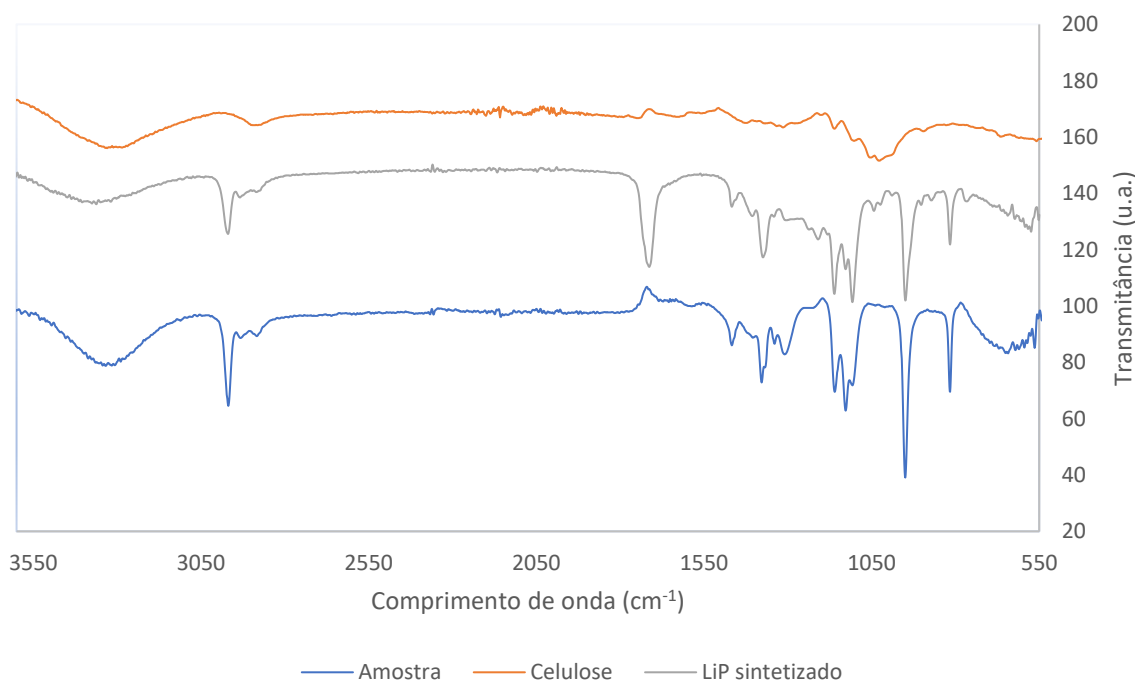


Figura 4.19. Espectros FTIR da amostra obtida através da reação de alcoólise direta da celulose com IPA, do LiP sintetizado e da celulose.

Da análise do espectro obtido é possível verificar a correspondência entre alguns picos do LiP sintetizado e da amostra proveniente da alcoólise direta, sendo, no entanto, de notar bandas bastante intensas que podem ser atribuídas ao IPA, como a banda a cerca de 3300 cm⁻¹.

Em suma a prova de conceito realizada indica que é possível produzir LiP a partir da celulose extraída da madeira, por alcoólise direta, sendo, no entanto, necessário um estudo mais criterioso tanto a nível de condições reacionais, como a nível da purificação. De realçar que as condições de temperatura descritas na literatura para a preparação de LE por alcoólise direta são mais elevadas, 190 °C, tendo os rendimentos obtidos sido na ordem de 16% [64]. Embora no presente trabalho o rendimento não tenha sido calculado, a razão entre os picos (LiP/IPA) obtida no GC-MS, dá-nos a entender que possivelmente teremos um rendimento de reação comparável.

5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de um bio-solvente, proveniente de recursos naturais e sustentáveis, ou de subprodutos de outras atividades industriais, que permita a substituição da acetona em processos de limpeza e diluição industriais. Mais especificamente estudou-se a síntese do LE e LiP tendo como matérias-primas o AL, o EtOH, o IPA e uma mistura de 95 % de EtOH com 5 % de IPA. Foram estudadas diferentes condições de reação, diferentes razões molares entre reagentes, assim como o uso de dois catalisadores distintos, de modo a ser possível uma otimização da reação de esterificação. Na avaliação das melhores condições de reação foi tido em conta não só o rendimento da reação, mas também o desempenho dos produtos das diferentes reações.

Foi verificado que um aumento da temperatura promovia um aumento no rendimento até uma temperatura de 130 °C, com 2 h de reação, não sendo verificada a mesma tendência no que toca à eficácia, onde foi observada uma boa eficácia para a amostra preparada a 100 °C. Nas reações de 4h, foi observado um aumento de rendimento para temperaturas até 70 °C, tendo depois mantido o rendimento sem alterações relevantes. Relativamente à eficácia a reação a 4 h e 150 °C esta revelou-se como a amostra mais eficaz, embora não seja verificada uma diferença acentuada entre amostras com rendimentos acima de 50%. Deste estudo foram selecionadas as condições de 100 °C e 2 h para os estudos seguintes.

Sendo a razão molar entre os reagentes um fator que pode influenciar muito o rendimento de uma reação, onde um excesso do reagente não limitante, em relação ao reagente limitante, poderá melhorar o rendimento da mesma. Tendo como base as condições selecionadas, foram variadas as razões molares entre AL e EtOH ou IPA, com o catalisador H₂SO₄. Verificou-se que no caso de AL:IPA, o rendimento aumenta com a diminuição da razão molar, apresentando o melhor rendimento para a razão 1:8, sendo que no caso da reação AL:EtOH o rendimento aumenta até 1:4, mantendo-se estável para as razões acima de 1:4. Relativamente à eficácia verificou-se que a razão molar 1:4 resulta em produtos de reação mais eficazes que as restantes, novamente não acompanhando integralmente o aumento do rendimento de reação.

Posteriormente, foram analisados diferentes catalisadores, H_2SO_4 e MsOH , fixando as condições de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 h, tendo-se verificado um valor de rendimento superior no caso do uso de H_2SO_4 . Contudo, pode concluir-se também que as diferenças observadas são relativamente baixas, o que demonstra que a substituição do catalisador poderá ser vantajosa de um ponto de vista ambiental, devido às suas vantagens associadas.

Sendo a água um produto da reação de esterificação, esta pode levar à diminuição do rendimento da reação; além disso prejudica também a eficácia dos produtos finais. Do estudo efetuado, verificou-se que o uso de peneiros moleculares se revelou uma estratégia interessante para reduzir a quantidade de água, tanto no meio reacional, como para serem usados numa etapa de purificação final, conseguindo reduzir a quantidade de água para valores muito próximos do EL comercial.

Foi ainda estudada a reação de esterificação do AL com uma mistura de EtOH/IPA (95:5), já que é uma mistura muito frequente no mercado da indústria química. Com esta mistura, nas condições selecionadas ($100\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 h), foi obtido um rendimento ligeiramente superior (59%) comparativamente com às reações com os álcoois isolados, cerca de 52% para EtOH e IPA, nas mesmas condições. Os produtos desta reação foram submetidos a testes de eficácia mais completos, tendo sido verificada boa performance dos produtos sintetizados, comparável ao AL comercial, e superior à acetona em termos de dissolução de verniz. Relativamente ao teste de remoção de esmalte, foram mesmo as amostras que demonstraram melhor performance, mesmo acima do AL comercial, tendo, no entanto, uma taxa de evaporação relativamente baixa comparativamente com a acetona. Esta performance estará relacionada com a presença de alguns compostos com maior hidrofobicidade formados durante a reação de esterificação, e que apresentam uma afinidade maior com os componentes do esmalte, como as resinas alquílicas.

De modo a ser possível melhorar a evaporação dos esteres sintetizados, foram preparadas misturas com a adição de acetado de etilo, tendo-se verificado um aumento na taxa de evaporação assim como um aumento na eficiência do ataque das amostras, não interferindo na performance de solubilidade em relação ao tapa poros, mas interferindo no caso do verniz. Em termos de remoção de esmalte as misturas demonstraram ligeiro decréscimo relativamente aos produtos de reação isolados.

Ficou demonstrado neste trabalho que o LE ou LiP são compostos bastante promissores para serem usados como solventes na indústria química, apresentando boa performance de limpeza e dissolução, sendo ainda produtos com baixo impacto ambiental e obtidos de

recursos renováveis. Demonstrou-se ainda que o parâmetro que fica longe do pretendido, a taxa de evaporação, pode ser afinada através de misturas com outros compostos, também eles provenientes de materiais sustentáveis, como o acetato de etilo ou lactato de etilo, sem comprometer a performance, permitindo ainda evitar o risco do manuseio de produtos inflamáveis.

Por fim, foi testada a produção dos esteres a partir da alcoólise direta da celulose, o que se revelou ser viável e uma via muito atrativa para a indústria, já que evita muitos passos intermédios como a obtenção do AL. No entanto, carece de otimização, tanto a nível de processo de síntese como de purificação, para que possa ser implementada de modo viável na indústria.

Em suma, podemos concluir que:

- A temperatura influencia significativamente o rendimento e no geral o excesso de álcool promove o seu aumento;
- O catalisador H_2SO_4 apresenta melhores rendimentos que o $MsOH$, mas a sua diferença pode não ser justificável de um ponto de vista ambiental;
- Os produtos resultantes da reação de esterificação com mistura $EtOH/IPA$ apresentam bons resultados, tanto a nível de rendimento como de eficácia;
- É importante a adição de peneiros moleculares no meio reacional para remover a água produzida, deslocando a reação no sentido dos produtos;
- Após a reação é importante um processo de purificação (remoção da água e do álcool) para que tenhamos maior eficácia do produto;
- As misturas com o acetato de etilo melhoram a taxa de evaporação e a eficiência de ataque das amostras, mas interferem negativamente no caso da solubilidade do verniz e na remoção do esmalte;
- O LE e o LiP são compostos promissores para serem usados como solventes na indústria química;
- A produção dos esteres a partir da alcoólise direta da celulose demonstra ser um caminho viável para a promoção da química verde.

6. PERSPETIVAS FUTURAS

De acordo com o trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação, são sugeridas algumas propostas para trabalhos futuros como:

- Estudar as diferentes condições de reação, desta vez para o EtOH, de modo a perceber se seria necessário um incremento muito superior a 100 °C para que o rendimento da reação de esterificação fosse mais próximo de 100 %;
- Realizar uma caracterização aprofundada dos produtos das reações estudadas;
- Aprofundar os processos de purificação de modo a termos o produto isento de impurezas da reação;
- Experimentar outros solventes em mistura com o LE de modo a melhorar a taxa de evaporação;
- Comparar o LiP sintetizado por nós com um existente no mercado, de modo a reforçarmos a nossa caracterização.
- Fazer uma análise da inflamabilidade do solvente obtido, de modo a confirmarmos a sua segurança na manipulação.
- Aprofundar o estudo com a celulose, estudando a otimização da reação de síntese, a purificação e a caracterização do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Acetone (2022). Chemical Safety Facts. Acedido a 2/9/2023 <https://www.chemicalsafetyfacts.org/chemicals/acetone/>
- [2] Clark, J. H., Hunt, A., Topi, C., Paggiola, G., & Sherwood, J. (2017). Sustainable Solvents: Perspectives from Research, Business and International Policy. Royal Society of Chemistry.
- [3] Pollet, P., Davey, E. A., Ureña-Benavides, E. E., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2014). Solvents for sustainable chemical processes. *Green Chemistry*, 16(3), 1034-1055.
- [4] Pinto, J. R. M. (2020). Avaliação da Utilização dos Solventes na Síntese Laboratorial numa Perspetiva da Química Verde (Dissertação Doutoramento, Universidade do Porto (Portugal)).
- [5] Winterton, N. (2021). The green solvent: A critical perspective. *Clean technologies and environmental policy*, 23(9), 2499-2522.
- [6] Clark, J. H., Hunt, A., Topi, C., Paggiola, G., & Sherwood, J. (2017). Introduction to solvents and sustainable chemistry. *Sustainable Solvents: Perspectives from Research, Business and International Policy*.
- [7] Kerton, F. M., & Marriott, R. (2013). Alternative solvents for green chemistry (No. 20). Royal Society of chemistry.
- [8] Calvo-Flores, F. G., Monteagudo-Arrebola, M. J., Dobado, J. A., & Isac-García, J. (2018). Green and bio-based solvents. *Topics in Current Chemistry*, 376, 1-40.
- [9] Solvents Market Size, Growth & Trends | Report [2021-2028] . Fortune Business Insights™ | Global Market Research Reports & Consulting. Acedido a 22/8/2023 <https://www.fortunebusinessinsights.com/industrial-solvents-market-102135>
- [10] Clark, J. H., Farmer, T. J., Hunt, A. J., & Sherwood, J. (2015). Opportunities for bio-based solvents created as petrochemical and fuel products transition towards renewable resources. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(8), 17101-17159.
- [11] Clarke, C. J., Tu, W. C., Levers, O., Brohl, A., & Hallett, J. P. (2018). Green and sustainable solvents in chemical processes. *Chemical reviews*, 118(2), 747-800.
- [12] Silva, F. M. D., Lacerda, P. S. B. D., & Jones Junior, J. (2005). Desenvolvimento sustentável e química verde. *Química Nova*, 28, 103-110.
- [13] Chen, T. L., Kim, H., Pan, S. Y., Tseng, P. C., Lin, Y. P., & Chiang, P. C. (2020). Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. *Science of the Total Environment*, 716, 136998.
- [14] Eilks, I., & Rauch, F. (2012). Sustainable development and green chemistry in chemistry education. *Chemistry Education Research and Practice*, 13(2), 57-58.

- [15] Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-312.
- [16] Anastas, P. T., & Zimmerman, J. B. (2003). Peer reviewed: design through the 12 principles of green engineering.
- [17] Economia Circular - O que é a Economia Circular? Eco.nomia.pt. Acedido a 15/08/2023 <https://eco.nomia.pt/pt/economia-circular/estrategias>
- [18] Siddiqui, S. A., Pahmeyer, M. J., Assadpour, E., & Jafari, S. M. (2022). Extraction and purification of d-limonene from orange peel wastes: Recent advances. *Industrial Crops and Products*, 177, 114484.
- [19] Fraser, M., Haigh, L., & Soria, A. C. (2023). The Circularity Gap Report 2023.
- [20] Economia circular: definição, importância e benefícios | Atualidade | Parlamento Europeu. (2023). Atualidade - Parlamento Europeu. Acedido a 18/8/2023 <https://www.europarl.europa.eu/news/pt/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circular-definicao-importancia-e-beneficios>
- [21] Mohammad, A. (Ed.). (2012). Green solvents I: properties and applications in chemistry (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- [22] Li, C. J. (2005). Organic reactions in aqueous media with a focus on carbon-carbon bond formations: a decade update. *Chemical Reviews*, 105(8), 3095-3166.
- [23] Li, C. J., & Chen, L. (2006). Organic chemistry in water. *Chemical Society Reviews*, 35(1), 68-82.
- [24] Breslow, R. (1991). Hydrophobic effects on simple organic reactions in water. *Accounts of Chemical Research*, 24(6), 159-164.
- [25] Leitner, W. (2002). Supercritical carbon dioxide as a green reaction medium for catalysis. *Accounts of chemical research*, 35(9), 746-756.
- [26] DeSimone, J. M., & Tumas, W. (Eds.). (2003). Green chemistry using liquid and supercritical carbon dioxide. Oxford University Press.
- [27] Gladysz, J. A., Curran, D. P., & Horváth, I. T. (Eds.). (2006). Handbook of fluorine chemistry. John Wiley & Sons.
- [28] Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2002). Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids.
- [29] Fernandes, C., Melro, E., Magalhães, S., Alves, L., Craveiro, R., Filipe, A., ... & Medronho, B. (2021). New deep eutectic solvent assisted extraction of highly pure lignin from maritime pine sawdust (*Pinus pinaster* Ait.). *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 294-305.

- [30] Oklu, N. K., Matsinha, L. C., & Makhubela, B. C. (2020). Bio-solvents: synthesis, industrial production and applications. *Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects*, 1-24.
- [31] Krishnan, S., Ahmad, M. F., Zainuddin, N. A., Din, M. F. M., Rezania, S., Chelliapan, S., ... & Wahid, Z. A. (2020). Bioethanol production from lignocellulosic biomass (water hyacinth): a biofuel alternative. In *Bioreactors* (pp. 123-143). Elsevier.
- [32] Biomass Energy. Education | National Geographic Society. Acedido a 27/8/2023 <https://education.nationalgeographic.org/resource/biomass-energy/>
- [33] Gomes, B. L. D. O. (2013). Conversão de ácido levulinico a levulinato de etila e γ -valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos. (Tese Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ).
- [34] Paniz, O. G., Pereira, C. M., Pacheco, B. S., Wolke, S. I., Maron, G. K., Mansilla, A., ... & Carreño, N. L. (2020). Cellulosic material obtained from Antarctic algae biomass. *Cellulose*, 27, 113-126.
- [35] Akpan, E. I., Wetzel, B., & Friedrich, K. (2021). Eco-friendly and sustainable processing of wood-based materials. *Green Chemistry*, 23(6), 2198-2232.
- [36] Amesho, K. T., Lin, Y. C., Mohan, S. V., Halder, S., Ponnusamy, V. K., & Jhang, S. R. (2023). Deep eutectic solvents in the transformation of biomass into biofuels and fine chemicals: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(1), 183-230.
- [37] Lomba, L., Zuriaga, E., & Giner, B. (2019). Solvents derived from biomass and their potential as green solvents. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18, 51-56.
- [38] Martins, F. P. (2018). Avaliação da atividade catalítica do sulfato de ferro (III) na esterificação do ácido levulínico para a produção de bioaditivos de gasolina. (Doctoral dissertation, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais)
- [39] Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25.
- [40] Heinze, T. (2016). Cellulose: structure and properties. *Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials*, 1-52.
- [41] Magalhães, S., Fernandes, C., Pedrosa, J. F., Alves, L., Medronho, B., Ferreira, P. J., & Rasteiro, M. D. G. (2023). Eco-Friendly Methods for Extraction and Modification of Cellulose: An Overview. *Polymers*, 15(14), 3138.
- [42] Dahadha, S., Amin, Z., Bazayr Lakeh, A. A., & Elbeshbishy, E. (2017). Evaluation of different pretreatment processes of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production. *Energy & Fuels*, 31(10), 10335-10347.
- [43] Taokaew, S., & Kriangkrai, W. (2022). Recent progress in processing cellulose using ionic liquids as solvents. *Polysaccharides*, 3(4), 671-691.

- [44] Sajid, M., Farooq, U., Bary, G., Azim, M. M., & Zhao, X. (2021). Sustainable production of levulinic acid and its derivatives for fuel additives and chemicals: progress, challenges, and prospects. *Green Chemistry*, 23(23), 9198-9238.
- [45] Ya'aini, N., Amin, N. A. S., & Asmadi, M. (2012). Optimization of levulinic acid from lignocellulosic biomass using a new hybrid catalyst. *Bioresource Technology*, 116, 58-65
- [46] Yan, L., Yang, N., Pang, H., & Liao, B. (2008). Production of levulinic acid from bagasse and paddy straw by liquefaction in the presence of hydrochloride acid. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 36(2), 158-163.
- [47] Chang, C., Cen, P., & Ma, X. (2007). Levulinic acid production from wheat straw. *Bioresource technology*, 98(7), 1448-1453.
- [48] Ma, Y. K., Alomar, T. S., AlMasoud, N., El-Bahy, Z. M., Chia, S., Daou, T. J., ... & Ng, E. P. (2023). Effects of Synthesis Variables on SAPO-34 Crystallization Templated Using Pyridinium Supramolecule and Its Catalytic Activity in Microwave Esterification Synthesis of Propyl Levulinate. *Catalysts*, 13(4), 680.
- [49] Varkolu, M., Moodley, V., Potwana, F. S., Jonnalagadda, S. B., & van Zyl, W. E. (2017). Esterification of levulinic acid with ethanol over bio-glycerol derived carbon–sulfonic-acid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120, 69-80.
- [50] Liu, C., Lu, X., Yu, Z., Xiong, J., Bai, H., & Zhang, R. (2020). Production of levulinic acid from cellulose and cellulosic biomass in different catalytic systems. *Catalysts*, 10(9), 1006.
- [51] Gonçalves, M. J. A. (2016). Produção de biocombustível de 2ª geração: obtenção de bioetanol a partir de cardo [Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro]. RIA – Repositório Institucional da Universidade de Aveiro.
- [52] Santos, P. H. D. S. (2021). Panorama atual da produção de bioetanol no Brasil e no mundo.
- [53] Vieira, S., Barros, M. V., Sydney, A. C. N., Piekarski, C. M., de Francisco, A. C., de Souza Vandenberghe, L. P., & Sydney, E. B. (2020). Sustainability of sugarcane lignocellulosic biomass pretreatment for the production of bioethanol. *Bioresource Technology*, 299, 122635.
- [54] Wu, Y., Dong, C., Wang, H., Peng, J., Li, Y., Samart, C., & Ding, M. (2022). One-Pot Ethanol Production from Cellulose Transformation over Multifunctional Pt/WO_x and Hollow Pt@HZSM-5 Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(8), 2802-2810
- [55] Liu, C. G., Xiao, Y., Xia, X. X., Zhao, X. Q., Peng, L., Srinophakun, P., & Bai, F. W. (2019). Cellulosic ethanol production: progress, challenges and strategies for solutions. *Biotechnology advances*, 37(3), 491-504.
- [56] Chua, W. J., Rangaiah, G. P., & Hidajat, K. (2017). Design and optimization of isopropanol process based on two alternatives for reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 118, 108-116.

- [57] Ko, Y. J., Cha, J., Jeong, W. Y., Lee, M. E., Cho, B. H., Nisha, B., ... & Han, S. O. (2022). Bio-isopropanol production in *Corynebacterium glutamicum*: Metabolic redesign of synthetic bypasses and two-stage fermentation with gas stripping. *Bioresource technology*, 354, 127171.
- [58] Lin, S. H., & Wang, C. S. (2004). Recovery of isopropyl alcohol from waste solvent of a semiconductor plant. *Journal of hazardous materials*, 106(2-3), 161-168.
- [59] Dai, Y., Li, S., Meng, D., Yang, J., Cui, P., Wang, Y., ... & Ma, Y. (2019). Economic and environmental evaluation for purification of diisopropyl ether and isopropyl alcohol via combining distillation and pervaporation membrane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(24), 20170-20179.
- [60] Van Baelen, G., Vreysen, S., Gerbaud, V., Rodríguez-Donis, I., Geens, J., & Janssens, B. (2010). Isopropyl alcohol recovery by heteroazeotropic batch distillation.
- [61] Di Bucchianico, D. D. M., Wang, Y., Buvat, J. C., Pan, Y., Moreno, V. C., & Leveneur, S. (2022). Production of levulinic acid and alkyl levulinates: A process insight. *Green Chemistry*, 24(2), 614-646.
- [62] Ramli, N. A. S., Sivasubramaniam, D., & Amin, N. A. S. (2017). Esterification of levulinic acid using ZrO₂-supported phosphotungstic acid catalyst for ethyl levulinate production. *BioEnergy Research*, 10, 1105-1116.
- [63] Segovia-Hernández, J. G., Sanchez-Ramirez, E., Alcocer-Garcia, H., Romero-Garcia, A. G., & Quiroz-Ramirez, J. J. (2022). Sustainable Production of Biofuels Using Intensified Processes. Springer Nature.
- [64] Mthembu, L. D., Lokhat, D., & Deenadayalu, N. (2023). Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate: optimization of process conditions using commercial levulinic acid and extension to the use of levulinic acid derived from depithed sugarcane bagasse. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(4), 3113-3122.
- [65] Ahmad, E., Alam, M. I., Pant, K. K., & Haider, M. A. (2016). Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks. *Green Chemistry*, 18(18), 4804-4823.
- [66] Ting, Z., Chun, C., Fengguang, D., Jianyuan, Q., & Feng, Z. (2013, August). Study on the production of ethyl levulinate from biomass in the ethanol system. In 2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment (Vol. 1, pp. 170-173).
- [67] Raut, S. U., Deshmukh, S. A., Barange, S. H., & Bhagat, P. R. (2023). Visible-light mediated sustainable route for conversion of biomass derived levulinic acid to value added compounds by porphyrin photocatalyst. *Catalysis Today*, 408, 81-91. (Raut et al., 2023)
- [68] Magalhaes, S., Moreira, A., Almeida, R., Cruz, P. F., Alves, L., Costa, C., ... & Rasteiro, M. D. G. (2022). Acacia Wood Fractionation Using Deep Eutectic Solvents: Extraction, Recovery, and Characterization of the Different Fractions. *ACS omega*, 7(30), 26005-26014.

- [69] Park J., António G. (2006) Análises de Materiais Biológicos, Faculdade de Engenharia Agrícola; UNICAMP, 2º Semestre
- [70] Shimadzu. (2023). What is HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ? . Wwww.shimadzu.com. Acedido a 2/9/2023 https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what_is_hplc.html
- [71] PIKE Technologies. "ATR Theory and Applications." 2021.
- [72] Catoggio, K. (2022). ATR Sampling Accessories for the Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer. Acedido a 22/8/2023 <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-6858EN.pdf>
- [73] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "refractive index". Encyclopedia Britannica, (2023) Acedido a 28/8/2023 <https://www.britannica.com/science/refractive-index>.
- [74] PICNOMETRO 10ML SIN TERMOMETRO PH0122C. Multiciencias Del Ecuador. (2023) Acedido a 12/9/2023 <https://multiciencias.com/productos/materiales-de-laboratorio/material-de-vidrio/picnometro-10ml-sin-termometro-ph0122c/>
- [75] Gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) - Labster Theory. (2018). Theory.labster.com. Acedido a 2/9/2023 <https://theory.labster.com/gcms/>
- [76] Wypych, G. (2019). Methods of Solvent Detection and Testing. Handbook of Solvents, Volume 2: Volume 2: Use, Health, and Environment, 1125.
- [77] Drying agents. UCLA – Chemistry and Biochemistry. Acedido a 24/8/2023 <https://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/Drying%20Agents.html>
- [78] O que é Evaporador Rotativo - Qual a Função no Laboratório?! (2019). SP Labor. Acedido a 9/9/2023 <https://www.splabor.com.br/blog/evaporador-rotativo-2/evaporador-rotativo-serie-rv10-ika-modelos/>
- [79] Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia (2008). Regulamento (CE) N. 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas. L 353 de 31 de Dezembro de 2008, retificada a 21 de Dezembro de 2016.
- [80] Sivasubramaniam, D., Amin N., Ahmad K. & Ramli N. (2018). Production of ethyl levulinate via esterification reaction of levulinic acid in the presence of ZrO₂ based catalyst. Malaysian Journal of Analytical Sciences, 23(1), 45-51.
- [81] Meng, Y., Wang, G., Yang, N., Zhou, Z., Li, Y., Liang, X., ... & Li, J. (2011). Two-step synthesis of fatty acid ethyl ester from soybean oil catalyzed by *Yarrowia lipolytica* lipase. Biotechnology for Biofuels, 4(1), 1-9.
- [82] IR Spectrum Table. IR Spectrum Table. Acedido a 29/8/2023 <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/technicaldocuments/technicalarticle/analyticalchemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>

[83] Mayr, S., Marin-Luna, M., & Zipse, H. (2021). Size-Driven Inversion of Selectivity in Esterification Reactions: Secondary Beat Primary Alcohols. *The Journal of Organic Chemistry*, 86(4), 3456-3489.

[84] Oladipo, G. O., Eromosele, I. C., & Folarin, O. M. (2013). Formation and characterization of paint based on alkyd resin derivative of *Ximenia americana* (wild olive) seed oil. *Environment and Natural Resources Research*, 3(3), 52.

[85] Robialac - Esmalte sintético para Interior e Exterior SMP FOSCO. (2020) Ficha técnica. Acedido a 6/9/2023
https://tintasrobialac.pt/download/ficha_tecnica/ROB_054/1/SMP+Fosco-ficha_tecnica.pdf

[86] Brief Profile – ECHA – Acetone (2023). Echa.europa.eu. Acedido a 4/9/2023
<https://echa.europa.eu/pt/brief-profile/-/briefprofile/100.000.602>

[87] Brief Profile - ECHA - Ethyl 4-oxovalerate. (2023). Echa.europa.eu. Acedido a 4/9/2023
<https://echa.europa.eu/pt/brief-profile/-/briefprofile/100.007.936>

[88] Brief Profile - ECHA - Xylene. (2023). Echa.europa.eu. Acedido a 4/9/2023
<https://echa.europa.eu/pt/brief-profile/-/briefprofile/100.014.124>

[89] SYNTHETIC DILUENT Safety data sheet SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking. (2020). Acedido a 5/9/2023
https://www.lacrilar.pt/files/productdatasheets/fds_synthetic_diluent_lacrilar_vers__o_04_en_.pdf

ANEXOS

Anexo A – Procedimento experimental utilizado para as reações de esterificação

1. Pesar uma certa quantidade de LA ou celulose (Solvente 1) num gobelé previamente tarado e registrar o valor;
2. Adicionar ao balão de fundo redondo;
3. Colocar um certo valor de IPA, EtOH ou mistura EtOH/IPA (Solvente 2) numa proveta e adicionar ao balão, agitando levemente de seguida;
4. Pesar uma determinada quantidade de catalisador e juntar aos solventes;
5. Juntar à mistura o agente secante e adicionar uma barra magnética;
6. Colocar o balão sob a placa de temperatura e agitação (T específica e agitação de aproximadamente 300rpm) mergulhado em glicerol, e instalar o condensador de refluxo;
7. Quando a mistura mostrar estar em refluxo, iniciar a contagem do tempo;
8. Assim que terminado o tempo, retirar o balão da placa e deixar arrefecer;
9. Dividir a amostra por falcons e colocar na centrifuga durante 3 min a 3500 rpm;
10. Fazer uma análise Karl Fischer, FTIR-ATR e HPLC;
11. Processo de purificação (eliminação da água e do EtOH/IPA);
12. Verificação Karl Fischer.

Anexo B- Cálculo do rendimento através dos resultados obtidos por HPLC

Os tempos de retenção para o AL, IPA, EtOH, LE e LiP encontram-se representados na Tabela B-1.

Tabela B- 1. Tempos de retenção em min para os compostos analisados por HPLC.

Composto	Tempo de retenção (min)
AL	21,38
IPA	26,80
EtOH	24,70
LE	39,10
LiP	43,60

Para exemplificar o cálculo que foi realizado para determinar os rendimentos das amostras, tomamos como exemplo a reação de esterificação de AL+IPA (1:4) a 100 °C e 2 h.

1. Multiplicar o valor de concentração obtido pelo HPLC pelo fator de diluição e somar os valores obtidos:

$$\text{Concentração diluição}_{AL} = 3,81 \times 20 = 76,160 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Concentração diluição}_{LiP} = 17,88 \times 20 = 357,525 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Concentração diluição}_{IPA} = 5,95 \times 20 = 119,094 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Total concentração diluição} = 552,778 \text{ mg/mL}$$

2. Calcular o teor de levulinato na mistura:

$$\text{Teor de levulinato} = \frac{357,525}{552,778} = 0,647 = 64,7\%$$

3. Multiplicar o teor de levulinato na mistura pelo volume amostra final de forma a achar o volume de LiP na amostra final:

$$V_{LiP} = 0,647 \times 18,502 = 11,970 \text{ mL}$$

4. Calcular a massa de LiP na amostra final, multiplicando o volume de LiP pela sua densidade:

$$m_{LiP} = 11,970 \times 0,989 = 11,838 \text{ g}$$

5. Determinar o número de moles de levulinato de isopropilo na amostra final, dividindo a massa de LiP pela sua massa molar:

$$n_{LiP} = \frac{11,838}{158,190} = 0,0748 \text{ mol}$$

6. Por fim, calcular o valor do rendimento de LiP, dividindo o número de moles de LiP pelo número de moles do AL:

$$Rendimento_{LiP} = \frac{0,0748}{0,143} \times 100 = 52 \%$$

Anexo C– Procedimento de limpeza e purificação dos peneiros moleculares

De forma a ser possível utilizar e reutilizar os peneiros moleculares, estes devem de passar primeiramente por um processo de limpeza e purificação:

1. Lavar os peneiros moleculares com água destilada até a mesma apresentar uma coloração translúcida;
2. Colocar os mesmos a altas temperaturas (200 °C) durante aproximadamente 15 h;
3. Armazenar os peneiros moleculares na ausência de humidade, idealmente num exsiccador.

Anexo D- Dados adicionais das amostras

Nesta seção são apresentados dados adicionais das amostras, como as condições de operação, concentração obtida através de HPLC, densidade e índice de refração.

1- Efeito da temperatura no rendimento da reação:

Tabela D- 1. Condições de operação, concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para as amostras estudadas no efeito de temperatura no rendimento da reação a uma razão molar de AL:IPA de 1:4 e com o uso de H₂SO₄.

Tempo (h)	Temperatura (°C)		Concentração (mg/mL)	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração (25 °C)
2	50	AL	4,75	1,04	1,43
		LiP	4,64		
		IPA	1,64		
	70	AL	2,82	0,98	1,41
		LiP	18,87		
		IPA	6,99		
	100	AL	3,81	0,98	1,42
		LiP	17,88		
		IPA	5,95		
	130	AL	4,52	1,00	1,42
		LiP	20,26		
		IPA	5,44		
150	AL	3,73	0,99	1,42	
	LiP	6,00			
	IPA	5,38			
4	50	AL	2,92	0,98	1,42
		LiP	20,32		
		IPA	6,12		
	70	AL	2,72	0,97	1,41
		LiP	17,66		
		IPA	7,95		
	100	AL	3,10	1,00	1,41
		LiP	6,40		
		IPA	5,93		
	130	AL	5,67	1,00	1,42
		LiP	20,26		
		IPA	5,53		
150	AL	4,15	1,00	1,41	
	LiP	17,48			
	IPA	9,33			

2- Avaliação do efeito da razão molar dos reagentes

Tabela D- 2. Valores de concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para a avaliação do efeito da razão molar dos reagentes. Condições de operação a 100° C e 2 h e com o uso de H₂SO₄.

Razão molar		Concentração (mg/mL)	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração (25 °C)	
AL:IPA	1:1	AL	21,93	1,06	1,43
		LiP	17,11		
		IPA	3,43		
	1:2	AL	13,65	1,02	1,42
		LiP	9,88		
		IPA	4,59		
	1:4	AL	3,81	0,98	1,41
		LiP	17,88		
		IPA	5,95		
	1:6	AL	4,10	0,98	1,42
		LiP	19,23		
		IPA	9,11		
1:8	AL	2,69	0,96	1,42	
	LiP	17,55			
	IPA	9,83			
AL:EtOH	1:1	AL	10,70	1,02	1,42
		LE	13,21		
		EtOH	0,72		
	1:2	AL	3,43	0,95	1,40
		LE	17,05		
		EtOH	12,22		
	1:4	AL	2,09	0,92	1,39
		LE	10,32		
		EtOH	20,51		
	1:6	AL	0,82	0,89	1,38
		LE	6,20		
		EtOH	21,49		
1:8	AL	0,84	0,87	1,38	
	LE	6,69			
	EtOH	34,08			

3- Efeito do uso de diferentes catalisadores: ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico

Nesta tabela são apresentados apenas os valores das amostras cujo catalisador utilizado foi o MsOH, uma vez que na tabela D-2 já se encontram os valores das amostras que utilizaram H₂SO₄ como catalisador.

Tabela D- 3. Valores de concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para a avaliação do efeito do uso de diferentes catalisadores. Condições de operação a 100 °C e 2 h e com o uso de MsOH.

Razão molar			Concentração (mg/mL)	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração (25 °C)
AL:IPA	1:4	AL	2,57	0,87	1,39
		LiP	9,85		
		IPA	28,98		
	1:6	AL	1,99	0,85	1,39
		LiP	12,55		
		IPA	49,88		
	1:8	AL	7,04	0,94	1,39
		LiP	30,22		
		IPA	167,90		
AL:EtOH	1:4	AL	12,57	0,91	1,38
		LE	47,76		
		EtOH	117,94		
	1:6	AL	6,67	0,88	1,38
		LE	36,81		
		EtOH	140,58		

4- Reações de esterificação com a mistura comercial 95EtOH/5IPA

Tabela D- 4. Valores de concentração das amostras analisadas através de HPLC, densidade e índice de refração para a reação de esterificação com a mistura comercial 95EtOH/5IPA. Condições de operação a 100 °C e 2 h e com o uso de H₂SO₄ para R10 e MsOH para R11.

		Concentração (mg/mL)	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração (25 °C)
R10	AL	0,15	0,88	1,39
	LE	8,10		
	EtOH	25,40		
	IPA	2,00		
R11	AL	1,86	0,88	1,38
	LE	7,44		
	EtOH	24,57		
	IPA	2,03		

5- Estudo de misturas levulinato de etilo com acetato de etilo

Tabela D- 5. Valores de densidade e índice de refração para as amostras das misturas de LE com acetato de etilo.

		Densidade (g/cm ³)	Índice de refração (25 °C)
LE comercial	M2-1	0,97	1,41
	M2-2	0,99	1,42
R10	M3-1	0,95	1,40
	M3-2	0,97	1,41

6- Produção de levulinato de isopropilo a partir de celulose: Prova de conceito

Tabela D- 6. Valores de densidade e índice de refração para a amostra da prova de conceito de produção de LiP a partir de celulose.

	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração (25 °C)
LiP a partir da celulose	0,78	1,36

7- Índices de refração de compostos utilizados

Tabela D- 7. Valores de índice de refração para o LE comercial, acetato de etilo e acetona.

	Índice de refração (25 °C)
LE comercial	1,42
Acetato de etilo	1,37
Acetona	1,36