

**Valorização da casca de arroz através da produção de
furfural e de sílica**

Maria do Carmo Canejo Perdigão Poejo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador(es): Prof.^a Doutora Maria Cristina de Carvalho Silva Fernandes (IST)
Prof.^o Doutor Licínio Mendes Ferreira (IST)

Júri

Presidente: Prof.^o Doutor João Carlos Moura Bordado

Vogal: Prof.^a Doutora Maria Rosinda da Costa Ismael

Novembro de 2018

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, Prof.^a Doutora Cristina Fernandes e Prof.^o Doutor Licínio Ferreira por toda a ajuda e suporte dado ao longo da realização deste trabalho.

Ao Prof.^o Doutor Jorge Carvalho pela disponibilidade do equipamento de espectrofotometria e da mufla.

Ao Prof.^o Doutor Manuel Francisco Pereira e ao Prof.^o Doutor António Maurício pela disponibilidade na realização da análise de difração de raio-X à sílica.

À Prof.^a Doutora Joana Neiva Correia pela disponibilidade na realização da análise à casca de arroz.

Ao Doutor José Condeço pela disponibilidade na realização da análise de espectroscopia de massa.

Agradeço também aos meus pais, Maria José e Mário, e à minha irmã Rita, por todo o amor, carinho, apoio incondicional e compressão prestados ao longo do meu percurso universitário bem como no culminar deste.

Resumo

Os resíduos agrícolas têm sido cada vez mais reutilizados, uma vez que são produzidos em grande escala a nível mundial e, devido à sua composição, apresentam uma vasta gama de aplicações.

A presente dissertação tem como objetivo principal o processo integrado da produção de furfural e sílica partindo de resíduos agrícolas como matéria-prima, nomeadamente a casca de arroz, sendo que se testaram outros substratos, como folha de videira, relva e serradura de pinho.

Para a maximização da produção de furfural estudaram-se vários parâmetros, nomeadamente, a concentração e modo de adição de ácido e o uso de cloretos metálicos como catalisador. Verificou-se que o melhor resultado obtido correspondia ao ensaio onde se utilizou catalisador, 25 g de NaCl, a concentração de ácido clorídrico (HCl) utilizado correspondia a 5,4 M, sendo este adicionado gota-a-gota, com rendimento igual a 9,1 %.

Por outro lado, a extração de sílica contempla sempre um passo de ataque básico, com adição de hidróxido de sódio (NaOH) à matéria-prima utilizada, com e sem tratamento na mufla. Assim, verificou-se que o melhor resultado foi obtido quando a matéria-prima, casca de arroz ou resíduo sólido após produção de furfural, foi previamente levada à mufla.

Verificou-se que o processo integrado de produção de furfural e sílica permite obter, num ensaio típico, cerca de 9,2 g de furfural e 25,6 g de sílica por cada 100 g de casca de arroz processada.

Palavras-chave: casca de arroz, furfural, sílica amorfa, hemicelulose

Abstract

Agricultural wastes have been increasingly reused, as it is produced on a large scale worldwide. Also, due to its composition, they have a wide range of applications.

The main purpose of this work is the integrated process of the production of furfural and silica from agricultural wastes as raw material, particularly rice husk, and other substrates such as, vine leaf, grass and pine sawdust.

In order to maximize furfural production, several parameters were studied, namely concentration and mode of acid addition, and the use of metal chlorides as catalyst. The operational conditions generating the best results, a yield of 9.1 %, corresponds to using 25 g of NaCl, as a catalyst, and a 5.4 M hydrochloric acid (HCl) solution, which was added drop by drop.

On the other hand, silica extraction always involves a basic attack step, with sodium chloride (NaOH) added to the raw material used with or without pre-treatment at the muffle furnace. Thus, it was verified that the best result was obtained when the raw material, rice husk or solid residue after furfural production, was previously taken to the muffle furnace.

The integrated furfural and silica production process has been found to provide about 9.2 g of furfural and 25.6 g of silica per 100 g of processed rice husk, in a typical experiment.

Keywords: rice husk, furfural, amorphous silica, hemicellulose

Índice

Resumo	i
Abstract.....	ii
Índice de tabelas	v
Índice de figuras	vii
Lista de abreviações.....	x
1- Introdução	1
1.1 Enquadramento teórico	1
1.2 Objectivos do estudo	3
1.3 Estrutura do trabalho	4
2- Revisão bibliográfica	5
2.1 Produção de furfural	5
2.2 Extração de sílica	9
3- Procedimento experimental	12
3.1 Caracterização da matéria-prima	12
3.2 Produção de furfural	12
3.2.1 Métodos de análise de furfural	14
3.3 Extração de sílica	19
3.3.1 Métodos de análise de sílica	21
4- Resultados e discussão dos ensaios de produção de furfural	22
4.1 Casca de arroz	22
4.1.1 Resumo das condições experimentais.....	22
4.1.2 Efeito da concentração e modo de adição de ácido	24
4.1.3 Efeito da presença de catalisador/ NaCl	25
4.1.4 Efeito conjunto do NaCl e HCl.....	26
4.1.5 Influência do uso de outros sais como catalisador.....	27
4.1.6 Estudo da formação de furfural ao longo do tempo de ensaio	28
4.1.7 Influência do uso de outros ácidos	30
4.1.8 Evolução da concentração de furfural nas amostras ao longo dos diferentes dias.....	32
4.1.9 Análise da presença de furfural na água de lavagem de sólido	33
4.1.10 Ensaios realizados em descontínuo.....	34

4.1.11	Comparação dos ensaios realizados em contínuo e em descontínuo.....	35
4.2	Outros substratos	36
4.2.1	Folha de videira	37
4.2.2	Relva verde.....	39
4.2.3	Relva seca	40
4.2.4	Serradura.....	41
4.3	Espectroscopia de massa	42
5-	Resultados e discussão dos ensaios de extração de sílica.....	46
5.1	Difração de raio-X.....	48
5.1.1	Tratamento com NaOH	49
5.1.2	Tratamento com mufla.....	50
5.1.3	Tratamento com mufla e com NaOH.....	50
6-	Conclusões e perspectiva de trabalho futuro	53
7-	Referências bibliográficas	55
	Anexos:.....	61
	Anexo I — Espectro: resultado obtido na análise por EDS à casca de arroz.....	61
	Anexo II — Construção da reta de calibração para determinação da concentração de furfural em cada ensaio, pelo método C da espectrofotometria	61
	Anexo III — Estudo da produção de furfural ao longo do tempo	62
	Anexo IV — Estudo da produção de furfural ao longo do tempo- Coloração das amostras de destilado	65
	Anexo V— Influência do uso de outros ácidos.....	67
	Anexo VI — Difratoograma: casca de arroz depois de tratamento com NaOH.....	70
	Anexo VII — Sílica observada ao microscópio com ampliação de 500 μ m.....	70

Índice de tabelas

Tabela 1- Composição da casca de arroz.....	2
Tabela 2- Propriedades do furfural.....	5
Tabela 3- Condições operacionais para produção de furfural partindo de diferente biomassa como matéria-prima.	7
Tabela 4- Propriedades da sílica.....	9
Tabela 5- Métodos de extração da sílica.	10
Tabela 6-Série de peneiros utilizada no presente trabalho.....	12
Tabela 7- Análise elementar à casca de arroz.....	12
Tabela 8- Condições operacionais utilizadas em cada método de espectrofotometria.	15
Tabela 9- Volume dos diferentes compostos presentes em 4 mL de solução de acetato de anilina. ...	16
Tabela 10- Absorvância medida para cada um dos padrões, sendo a concentração em furfural 1,1 g/L e 0,56 g/L para C1 e C2, respectivamente, aos quais se adicionou 4 mL, das soluções X, X' ou X''....	16
Tabela 11- Compostos que se podem formar através de reações secundárias.	18
Tabela 12- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a casca de arroz.....	23
Tabela 13- Concentração total de ácido, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde não se utilizou catalisador e o ácido usado foi o HCl.	24
Tabela 14- Massa de NaCl utilizada, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde o ácido usado foi o HCl.....	26
Tabela 15- Concentração total de ácido, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usou 25 g de NaCl e o ácido usado foi o HCl.	27
Tabela 16- Catalisador utilizado, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde o ácido usado foi o HCl.	27
Tabela 17- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usaram diferentes catalisadores (NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O, AlCl ₃ .6H ₂ O) e o ácido usado foi HCl.	28
Tabela 18- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usaram diferentes ácidos (H ₂ SO ₄ , HCl e H ₃ PO ₄) a 2 M.	30
Tabela 19- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usaram diferentes ácidos (HCl e H ₃ PO ₄) a 6 M.	31
Tabela 20- Concentração de furfural no destilado e rendimento do ensaio onde se estudou a variação da concentração de furfural ao longo dos dias.	32
Tabela 21- Concentração de furfural e rendimento para a água de lavagem de sólido obtido após produção de furfural.	33
Tabela 22- Concentração de furfural no destilado e rendimento dos ensaios realizados em descontínuo, cujo tempo de <i>batch</i> e concentração total de ácido foi 2 h e 5,4 M. O ácido usado foi HCl.....	34
Tabela 23- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O e AlCl ₃ .6H ₂ O) para os ensaios realizados em descontínuo e cujo tempo de <i>batch</i> e concentração total de HCl foi igual a 2 h e 5,4 M.....	35

Tabela 24- Condições experimentais dos ensaios realizados utilizando a folha de videira.	37
Tabela 25- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cujo ácido usado foi HCl a 5,4 M. Ensaios com recolha de destilado total.....	37
Tabela 26- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a folha de videira e o ácido foi HCl a 5,4 M.	38
Tabela 27- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a relva ainda verde.....	39
Tabela 28- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a relva verde e ácido foi HCl a 5,4 M.....	39
Tabela 29- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a relva depois de seca.	40
Tabela 30- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a relva seca e o ácido foi HCl a 5,4 M.	40
Tabela 31- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a serradura. ..	41
Tabela 32- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a serradura o ácido foi HCl a 5,4 M.	42
Tabela 33- Resultados obtidos na espectroscopia de massa para os ensaios 14, 20 e 33.....	43
Tabela 34- Condições experimentais dos ensaios para extração de sílica.	46
Tabela 35- Resultados obtidos para a massa e para o rendimento do tratamento com NaOH em sílica.	47
Tabela 36- Absorvância obtida para cada um dos padrões.....	61
Tabela 37- Massa pesada da solução-mãe e respetiva massa de furfural para preparação dos padrões.....	62
Tabela 38- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.	62
Tabela 39- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida (em mL), da massa de furfural (em g), e do tempo decorrido (em min).....	63
Tabela 40- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural e do tempo decorrido.	63
Tabela 41- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.	64
Tabela 42- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.	67
Tabela 43- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.	68
Tabela 44- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.	69
Tabela 45- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.	69

Índice de figuras

Figura 1- Representação esquemática da composição da casca de arroz.	3
Figura 2- Estrutura molecular do furfural [15].....	5
Figura 3- Conversão de biomassa em furfural em meio ácido [21].	6
Figura 4- Montagem utilizada no procedimento experimental de produção de furfural.....	13
Figura 5- Variação da absorvância em função do pH, para as diferentes concentrações em furfural.	17
Figura 6- Reta de calibração obtida para um comprimento de onda de 520 nm.....	18
Figura 7- Métodos de extração de sílica.	20
Figura 8- Programa de temperaturas utilizado no tratamento térmico quer da casca de arroz quer do resíduo sólido após produção de furfural.	20
Figura 9- Influência no rendimento com a variação da concentração total de ácido para os ensaios onde não se usou catalisador e o ácido usado foi o HCl.	24
Figura 10- Influência no rendimento com a variação da massa de cloreto de sódio (NaCl) para os ensaios onde o ácido usado foi o HCl.	25
Figura 11- Influência no rendimento com a variação da concentração total de ácido para os ensaios onde se utilizou 25 g de NaCl e o ácido usado foi o HCl.	26
Figura 12- Influência no rendimento, com o catalisador utilizado, onde se usou HCl a 5,4 M. (1-NaCl; 2-MgCl ₂ .6H ₂ O; 3- AlCl ₃ .6H ₂ O).....	28
Figura 13- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O, AlCl ₃ .6H ₂ O) para os ensaios cujo destilado foi recolhido em amostras, o ácido e substrato utilizado foi HCl a 5,4 M, e casca de arroz.	29
Figura 14- Influência do ácido utilizado (H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ e HCl a 2 M) no rendimento de cada amostra recolhida.	30
Figura 15- Influência do ácido utilizado (H ₃ PO ₄ e HCl a 6 M) no rendimento de cada amostra recolhida.	31
Figura 16- Influência do tempo de <i>batch</i> no rendimento para os ensaios realizados em descontínuo, cujo ácido e substrato utilizado foi HCl a 5,4 M e casca de arroz.....	35
Figura 17- Comparação entre os ensaios realizados em contínuo e descontínuo, tendo em conta o rendimento. Nos ensaios em descontínuo o tempo de <i>batch</i> foi igual a 2 h e a concentração total de ácido, em ambos os casos, igual a 5,4 M.	36
Figura 18- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O e AlCl ₃ .6H ₂ O) para os ensaios cuja matéria-prima foi a folha de videira e o ácido foi HCl a 5,4 M.	38
Figura 19- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O) para os ensaios cuja matéria-prima usada foi relva verde e o ácido foi HCl a 5,4 M.	39
Figura 20- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O) para os ensaios cuja matéria-prima usada foi relva seca e o ácido foi HCl a 5,4 M.....	41
Figura 21- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O e AlCl ₃ .6H ₂ O) para os ensaios cuja matéria-prima usada foi serradura e o ácido foi HCl a 5,4 M.	42
Figura 22- Espectro de massa da amostra do destilado do ensaio 14.....	43
Figura 23- Espectro de massa da amostra da água de lavagem de sólido do ensaio 20.	43

Figura 24- Espectro de massa da amostra do conteúdo reacional do ensaio 33.....	44
Figura 25- Sílica gel obtida em dois ensaios onde se usou: (a) casca de arroz, (b) cinza de casca de arroz, (c) resíduo após extração de furfural e (d) cinza de resíduo.	48
Figura 26- Exemplo de difratograma de raio-X obtido.	49
Figura 27- Sólido obtido após tratamento com NaOH (1 M) e posterior titulação com HCl (2 M) partindo da casca de arroz.	49
Figura 28-Sólido obtido após mufla: (a) casca de arroz e (b) resíduo sólido após extração de furfural.	50
Figura 29- Sólido obtido após mufla e tratamento com NaOH: (a) casca de arroz e (b) resíduo sólido após extração de furfural.....	51
Figura 30- Sólido obtido após mufla e tratamento com NaOH onde, na produção de furfural, se utilizou: (a) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e (b) NaCl.	52
Figura 31- Espectro obtido na análise feita à casca de arroz.	61
Figura 32- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz e o ácido foi HCl a 5,4 M.	62
Figura 33- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como catalisador.	63
Figura 34- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou NaCl como catalisador.	64
Figura 35- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz e o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ como catalisador.	64
Figura 36- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz e o ácido foi HCl a 5,4 M: 1º amostra (a), 2º amostra (b), 3º amostra (c), 4º amostra (d), 5º amostra (e) e 6º amostra (f).....	65
Figura 37- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como catalisador: 1º amostra (a), 2º amostra (b), 3º amostra (c), 4º amostra (d), 5º amostra (e) e 6º amostra (f).....	66
Figura 38- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou NaCl como catalisador: 1º amostra (a), 2º amostra (b), 3º amostra (c), 4º amostra (d), 5º amostra (e) e 6º amostra (f).....	66
Figura 39- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ como catalisador: 1º amostra (a), 2º amostra (b), 3º amostra (c), 4º amostra (d), 5º amostra (e) e 6º amostra (f).....	67
Figura 40- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi H_3PO_4 a 6 M.	68

Figura 41- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi H ₂ SO ₄ a 2 M.....	68
Figura 42- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 2 M.....	69
Figura 43- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi H ₃ PO ₄ a 2 M.....	70
Figura 44- Difratoograma obtido para a casca de arroz após a extração de sílica com tratamento com NaOH.....	70
Figura 45- Ampliação do sólido obtido após tratamento com NaOH partindo da casca de arroz como substrato.....	70
Figura 46- Ampliação do sólido obtido após tratamento na mufla partindo da casca de arroz como substrato.....	71
Figura 47- Ampliação do sólido obtido após tratamento na mufla e tratamento com NaOH partindo do resíduo sólido após produção de furfural como substrato.....	71

Lista de abreviações

HCl- ácido clorídrico	FT-IR- <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
NaOH- hidróxido de sódio	AlCl ₃ - cloreto de alumínio
H ₂ SO ₄ - ácido sulfúrico	MgCl ₂ - cloreto de magnésio
HNO ₃ - ácido nítrico	AlCl ₃ .6H ₂ O- cloreto de alumínio hexahidratado
H ₃ PO ₄ - ácido fosfórico	MgCl ₂ - cloreto de magnésio hexahidratado
CPME- éter metilciclopentílico	C _{ácido} - concentração total de ácido
SBP- <i>2-sec-butylphenol</i>	C ₄ H ₂ O ₃ - anidrido maleico
NHP- 4-n-hexilfenol	C ₅ H ₆ O ₂ - álcool furfurílico
PG- 4-propil-guaiacol	C ₄ H ₄ O ₄ - ácido maleico
THF- tetrahidrofurano	HMF, C ₆ H ₆ O ₃ - hidroximetilfurfural
TiO ₂ - dióxido de titânio	
ZrO ₂ - dióxido de zircônio	
CH ₂ O ₂ - ácido fórmico	
CrCl ₂ - cloreto de crômio (II)	
CrCl ₃ - cloreto de crômio (III)	
FeCl ₃ .6H ₂ O- cloreto de ferro hexaidratado	
NaCl- Cloreto de sódio	
PEF- polietileno de foranoato	
C ₆ H ₈ O ₂ - ácido ascórbico	
SiO ₂ - dióxido de silício	
H ₂ O- água	
NH ₄ F- fluoreto de amônio	
Na ₂ SiO ₃ - silicato de sódio	
Na ₂ SO ₄ - sulfato de sódio	
EDX/EDS- espectroscopia de raio-X por dispersão em energia	
C ₅ H ₁₀ O ₅ - cetopentose	
HPLC- cromatografia líquida de alta eficiência	
GC- cromatografia gasosa	
MS- espectroscopia de massa	
Abs- absorvância	
ε- absortividade molar	
c- concentração da amostra	
l- espessura da célula	
C _{furfural} - concentração do furfural na amostra	
SEM- microscopia atômica de varrimento	
XDR- difração de raio-X	

1- Introdução

1.1 Enquadramento teórico

Atualmente, existe uma grande preocupação com a gestão responsável dos recursos disponíveis e a diminuição dos impactos ambientais causados pela produção de resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos.

Desta forma, nos últimos anos, tornou-se necessário o recurso a novas matérias-primas que substituíssem o uso de combustíveis fósseis, sendo que estes novos materiais podem ser resíduos agrícolas, uma vez que são uma das áreas a nível mundial com maior produção de desperdícios sólidos com origem, por exemplo, na produção de cereais, tais como o arroz, aveia, milho, trigo, entre outros.

Torna-se claro que a reutilização e valorização de desperdícios agrícolas como os casos mencionados anteriormente são cada vez mais importantes e necessários quer a nível ambiental quer a nível económico.

O trabalho desenvolvido na presente dissertação centrou-se essencialmente no uso da casca de arroz como matéria-prima para a produção de furfural e, posterior, extração de sílica, uma vez que é um material cuja composição engloba não só pentosanas, presentes na hemicelulose, que permitem a produção de furfural, como a sílica.

É importante frisar que existe uma grande variedade de materiais florestais, vegetais e resíduos agrícolas que permitem a produção de furfural a baixo custo, como por exemplo, palha de arroz [1], sabugo (carolo) de milho, casca de algodão, bagaço da cana-de-açúcar, casca de faia, casca de girassol [2], agulha de lariço [3] e a casca de aveia [4]. Além disso, também é possível produzir furfural através de soluções de xilose [5]. Contudo, de entre os resíduos supramencionados só é possível proceder-se à extração de sílica das gramíneas, em especial da casca de arroz, uma vez que esta gramínea é especialmente rica em sílica (SiO_2).

Por outro lado, e uma vez que a principal matéria-prima utilizada no presente trabalho foi a casca de arroz, é de notar que em 2017 este foi o cereal com o segundo maior volume de vendas a nível mundial, tendo sido produzidas cerca de 482 milhões de toneladas, sendo na China que se encontra a maior produção de arroz seguida da Índia [6].

Assim, e uma vez que a produção do arroz acarreta consigo um elevado volume de desperdício, nomeadamente, a casca, dado que corresponde a 20 % do arroz em bruto [7], torna-se necessário valorizar este resíduo quer energeticamente quer através da extração de algum dos seus constituintes e/ou produção de outros compostos partindo da casca como matéria-prima.

Em Portugal, este subproduto é utilizado em aplicações menos nobres, por exemplo, como material para cama de aviário a par com a serradura, uma vez que possuem características que satisfazem certas necessidades, tais como a capacidade de absorção de humidade, sendo

posteriormente eliminado para estrume aquando da limpeza destes locais. Noutras partes do mundo este desperdício é usado para produção de energia [8], uma vez que apresenta um calor específico bastante elevado, cerca de 16720 kJ/kg [9].

No entanto, a casca de arroz também pode ser utilizada com fins mais nobres, como na produção de silício puro e/ou derivados, nanopartículas de sílica, carboneto de silício, cerâmicos como o oxinitreto de silício e nitreto de silício, tetracloreto de silício e zeólitos. Além disso, este material ainda pode ser utilizado na produção de carvão ativado, de compósitos porosos de sílica/carbono e de vários compostos orgânicos como o xilitol, furfural, etanol e ácido acético [10].

Contudo, as quantidades utilizadas para os efeitos apresentados não são as suficientes para eliminar todos os desperdícios da produção do arroz acabando a maior parte de este resíduo por ser depositado sem qualquer valorização.

A composição da casca de arroz encontra-se esquematizada na Tabela 1 [11]. Os valores apresentados na tabela mencionada dependem de diversos fatores como o tipo de solo onde a planta se encontra plantada, o tipo de produtos utilizados, como os pesticidas, inseticidas e fertilizantes, as condições ambientais e geográficas da produção, bem como o tipo de arroz produzido.

Independentemente de todos os fatores apresentados anteriormente, a casca de arroz é constituída por material inorgânico e por material orgânico, como a celulose, hemicelulose (composta por pentosanas e hexosanas) e a lenhina. A celulose e a hemicelulose correspondem entre 55 a 60 % e a lenhina corresponde a 22 % [12].

Tabela 1- Composição da casca de arroz.

Composição	Percentagem
Celulose	31,12
Hemicelulose	22,48
Lenhina	22,34
Cinzas	13,87
Água	7,86
Extrativos	2,33

Por sua vez a parte inorgânica, cinzas, são constituídas essencialmente por sílica, mais de 90 % [13], cálcio, ferro, sódio, manganês e potássio.

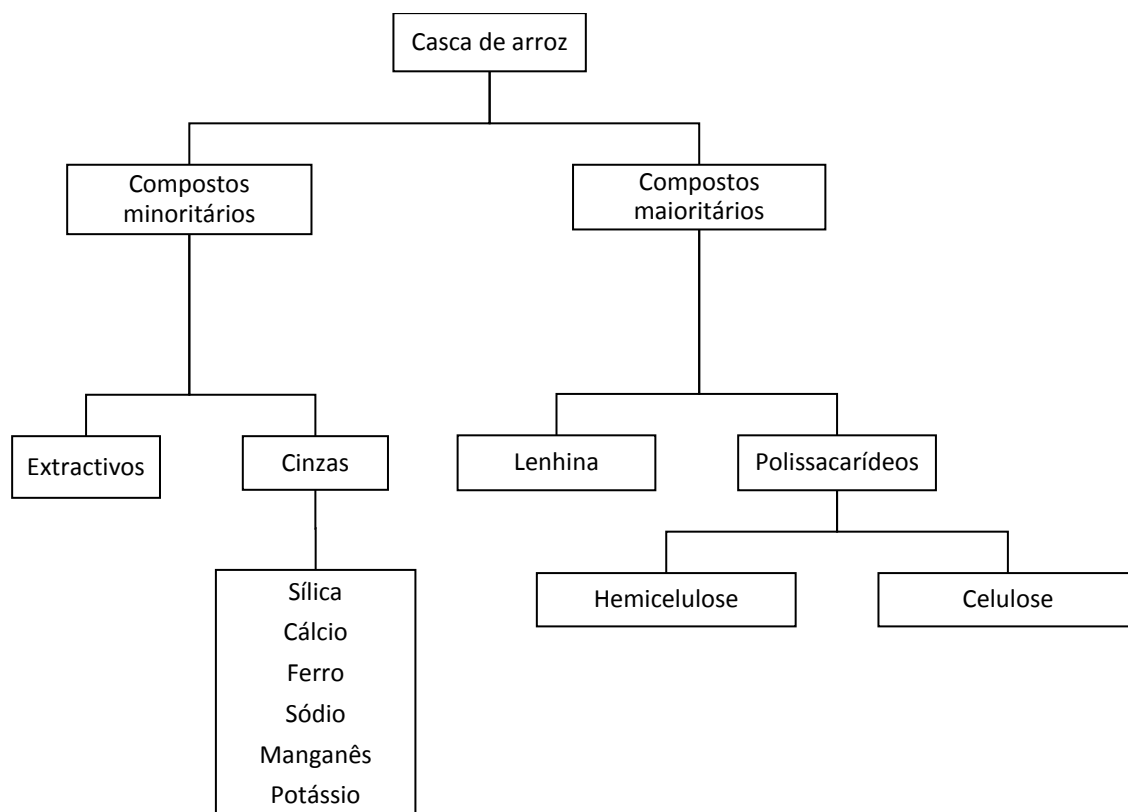


Figura 1- Representação esquemática da composição da casca de arroz.

1.2 Objectivos do estudo

O objectivo principal da presente dissertação assenta na produção integrada de furfural e sílica partindo de resíduos orgânicos como matéria-prima, nomeadamente, a casca de arroz.

Desta forma, foi necessário desenvolver-se um trabalho, referente à produção de furfural, que assentava nos seguintes tópicos:

- 1 - Produção de furfural fazendo um ataque ácido ao substrato, onde se estudou o uso de diferentes cloretos metálicos com função de catalisador bem como o uso diferentes ácidos com diferentes concentrações. Além disso, ainda se verificou a influência do tipo de adição de ácido ao meio reacional e o modo de como a reação seria feita, isto é, se em contínuo ou descontínuo.
- 2 - Identificação das condições experimentais que permitissem maximizar a produção de furfural.
- 3 - Possibilidade de produção de furfural partindo de outras matérias-primas como a folha de videira, a relva (verde e seca) e a serradura.

Por outro lado, o trabalho desenvolvido referente à extração da sílica partindo da casca de arroz como matéria-prima assentou nos seguintes tópicos:

1 - Estudo de qual a melhor matéria-prima a usar, se casca de arroz ou se resíduo de sólido, isto é o sólido obtido depois de produção de furfural, levando previamente ambos os sólidos à mufla para eliminação dos compostos orgânicos.

2 - Avaliação das condições experimentais que permitiram a maximização da extração de sílica, tais como filtração a quente ou a frio, formação da sílica-gel com ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou com ácido clorídrico (HCl) e lavagem do gel formado com etanol.

3 - Possibilidade de extração da sílica sem se levar previamente quer a casca quer o resíduo sólido à mufla.

4 - Caracterização do sólido obtido por difração de raio-X.

A maioria dos estudos foi realizada no Laboratório de Cristalização do Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Instituto Superior Técnico.

1.3 Estrutura do trabalho

Esta dissertação está estruturada em sete capítulos distintos que serão apresentados de seguida.

No capítulo 1, presente capítulo, faz-se uma breve introdução ao tema do trabalho, fazendo, por isso, um enquadramento teórico relativamente à casca de arroz que será utilizada como matéria-prima na produção de furfural e extração de sílica.

De seguida, no capítulo 2, capítulo referente à revisão bibliográfica, faz-se uma exposição sobre os temas que foram estudados ao longo do presente trabalho, nomeadamente, o furfural e a sílica, isto é, características gerais destes compostos, formas de produção/extração bem como as respetivas aplicações.

No capítulo 3, capítulo do procedimento experimental, faz-se uma descrição detalhada sobre todas as técnicas de caracterização e quantificação quer do furfural quer da sílica. A espectrofotometria e a espectroscopia de massa são aplicadas na quantificação e caracterização do furfural e a difração de raio-X para a caracterização da sílica.

No capítulo 4 e 5, capítulos que se referem aos resultados da formação de furfural e extração de sílica, respetivamente, apresentam-se os resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados bem como a discussão dos mesmos.

No capítulo 6 apresentam-se sinteticamente as conclusões retiradas após realização do trabalho e discussão dos resultados obtidos.

2- Revisão bibliográfica

2.1 Produção de furfural

O furfural é um composto orgânico, heterocíclico que consiste num furano cujo hidrogénio da posição 2 está substituído por um grupo funcional cuja estrutura consiste em CHO, ou seja, é um aldeído. Além disso, é de salientar que o furfural é também conhecido como furancarboxialdeído, furaldeído, 2-furanoaldeído, fural e furfuraldeído [14]. A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do furfural.

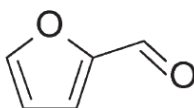


Figura 2- Estrutura molecular do furfural [15].

O furfural é um composto incolor que se torna castanho-avermelhado se exposto ao ar, uma vez que oxida. Além disso, apresenta um forte odor a amêndoa. Na Tabela 2 apresentam-se as propriedades deste composto.

Tabela 2- Propriedades do furfural.

Massa molecular (g/mol)	96,09
Densidade (g/cm³) (20 °C)	1,16
Ponto de ebulição (K)	435
Ponto de fusão (K)	236
Solubilidade em água (g/L) a 20 °C	83

Este composto orgânico foi isolado pela primeira vez em 1821 por Johann Wolfgang Döbereiner, que o produziu como subproduto da síntese do ácido fórmico. Mais tarde, em 1840 John Stenhouse descobriu que este composto orgânico poderia ser produzido através da destilação de produtos agrícolas utilizando ácido sulfúrico [16]. No entanto, o furfural só se tornou um composto conhecido a partir de 1922, data em que *Quaker Oats Company* começou a produzi-lo em grandes quantidades a partir da casca de aveia [17].

Segundo alguns autores [18] as melhores matérias-primas para a produção de furfural são os resíduos agrícolas porque se encontram disponíveis, com muita regularidade, em grandes quantidades, isto devido à indústria alimentar. Desta forma, e partindo destes resíduos o furfural é exclusivamente produzido a partir de biomassa lignocelulósica que é, primeiramente, desidratada a pentoses que posteriormente dão origem ao furfural.

O processo de formação de furfural pode ocorrer em uma etapa ou em duas. No processo de produção de furfural em uma única etapa o que acontece é que a biomassa é transformada em pentoses e logo de seguida estas são transformadas em furfural, isto em meio ácido, ao passo que nos processos que ocorrem em duas etapas distintas primeiramente, a biomassa é transformada em pentoses, sob condições experimentais mais suaves do que no processo anterior e só posteriormente é que estas pentoses são transformadas em furfural. É de frisar que no processo em dois passos distintos existe menos destruição da biomassa e, por isso, esta pode ser reaproveitada para produção de etanol, fenol, entre outros compostos [19] [20].

A nível industrial o furfural é produzido quer em modo contínuo quer em modo descontínuo. Desta forma, a matéria-prima é misturada com ácidos inorgânicos, sendo que primeiramente ocorre a desidratação da fração de pentosanas do material lignocelulósico a pentoses por hidrólise ácida e, posteriormente, quando estas já se formaram ocorre a reação de formação de furfural. Nos casos em que o processo é feito em contínuo este composto vai sendo retirado do meio reacional por destilação por arrastamento de vapor, fazendo passar esta corrente por diversas colunas de destilação em série, isto para que sejam evitadas quer a ocorrência de reações secundárias quer a degradação e/ou condensação do furfural [19].

Na Figura 3 apresenta-se uma representação esquemática para a produção de furfural através de ataque ácido à biomassa.

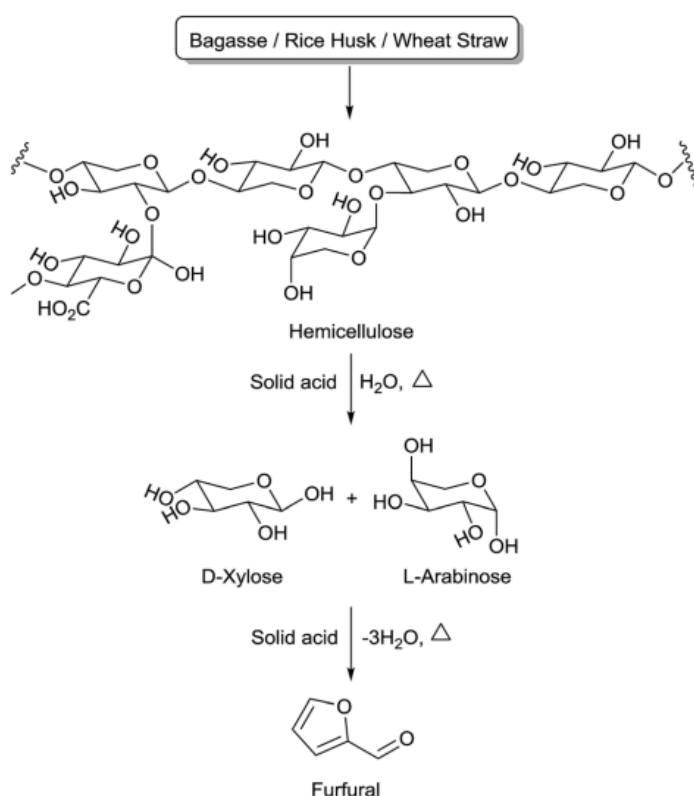


Figura 3- Conversão de biomassa em furfural em meio ácido [21].

Tal como se demonstra na figura anterior, se se partir da biomassa como matéria-prima para a produção de furfural em meio ácido, o que ocorre são duas reações em série, isto é primeiramente a parte lignocelulósica da hemicelulose é transformada em pentoses, designando-se esta reação por hidrólise ácida, e posteriormente as pentoses formadas são transformadas em furfural, designando-se esta reação por desidratação.

Na Tabela 3 enunciam-se algumas condições experimentais presentes na literatura. É de notar que o valor do rendimento depende não só das condições experimentais utilizadas, nomeadamente, a concentração total de ácido e a temperatura a que ocorre a reação como também do tipo de biomassa utilizada como matéria-prima, dado que a percentagem de hemicelulose presente em cada tipo de biomassa varia.

Tabela 3- Condições operacionais para produção de furfural partindo de diferente biomassa como matéria-prima.

Ácido	C _{ácido}	T (°C)	t _{reação} (min)	η	Referência
H ₂ SO ₄	0,05-0,250 M	220-240	-	50-65 %	[18]
H ₂ SO ₄	6 w%	120	15	0,87 g _{furfural} /L	[22]
H ₂ SO ₄ / HCl	0,25-8 w%	80-220	10-2000	15 %	[23]
HCl	6 w%	122	70	2,0 g _{furfural} /L	[24]
HNO ₃	6 w%	122	9,3	1,32 g _{furfural} /L	[25]
H ₃ PO ₄	6 w%	134	300	0,13 g _{furfural} /g _{m.p. seca}	[26]
HCl	6 M	110	≅120	6-7 %	[14]

Em todos os casos supramencionados o solvente utilizado foi a água. No entanto, existem alguns casos presentes na literatura que utilizam outro tipo de solventes, nomeadamente solventes orgânicos, como por exemplo o éter metilciclopentílico (CPME) [27], evitando, assim, a produção de efluentes reacionais ácidos, ou até sistemas bifásicos, isto é, sistemas água/solvente orgânico [28] [29].

No caso dos sistemas bifásicos estes só são utilizados na reação de transformação de pentoses em furfural, isto é, primeiramente ocorre a reação de formação de pentoses a partir da biomassa lignocelulósica em meio aquoso e só posteriormente é adicionado o solvente orgânico, por exemplo, *2-sec-butylphenol* (SBP), 4-n-hexilfenol (NHP), 4-propil-guaiacol (PG) [28] e tetrahidrofurano (THF) [29]. Na fase orgânica do sistema encontra-se qualquer um dos solventes mencionados e o furfural produzido e na fase aquosa a solução de ácido. Além disso, depois de a reação ocorrer, o furfural é extraído do sistema por destilação, sendo que poderá ser separado, *a posteriori*, do solvente orgânico recorrendo a uma nova destilação.

No processo de produção do furfural podem ser utilizadas diversas substâncias como catalisadores, como por exemplo, óxidos, ácidos orgânicos, cloretos metálicos ou até mesmo catalisadores sólidos [30] [31]. Além disso, ainda se podem usar líquidos iónicos como solvente [32].

Existem autores [33] que estudaram o uso quer de dióxido de titânio (TiO_2) quer de dióxido de zircônio (ZrO_2) bem como uma mistura de ambos os sais como catalisadores para a produção de furfural partindo de resíduos como bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e carolo de milho como matéria-prima.

Quanto aos ácidos orgânicos, existem diversos autores [20] [34] [35] que estudaram o uso do ácido fórmico (CH_2O_2) na produção de furfural. No entanto, todos eles partem da xilose como matéria-prima, ou seja, a reação de produção de furfural é composta apenas por um passo sendo este a desidratação da xilose a furfural, obtendo elevados rendimentos. Além disso, a utilização deste ácido tem uma vantagem, uma vez que este composto é um subproduto da produção de furfural.

Por outro lado, existe literatura que refere que o uso de cloretos metálicos aumenta a conversão da xilose, uma vez que são capazes de induzir um mecanismo alternativo de desidratação de xilose a furfural [19]. Desta forma, existem autores [36] que defendem o uso do cloreto de crômio (II) (CrCl_2) e o uso do cloreto de crômio (III) (CrCl_3) como catalisadores, na produção de furfural partindo da xilose como matéria-prima. Outros autores [37] defendem o uso do cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como catalisador, tendo estudado o uso deste composto juntamente com o cloreto de sódio (NaCl).

No presente trabalho utilizaram-se as condições experimentais explicitadas na tabela anterior, sendo estas 200 mL de uma solução aquosa de HCl com concentração total igual a 6 M, a temperatura de trabalho foram 110 °C, corresponde à temperatura de ebulição da mistura, e pressão atmosférica [14]. É de notar que as condições mencionadas anteriormente foram as utilizadas como ponto de partida para o presente trabalho, tendo-se, também, estudado o uso de diferentes cloretos metálicos como catalisadores.

Aplicações do furfural:

O furfural apresenta diversas aplicações, nomeadamente, como solvente, uma vez que é solúvel em etanol e éter e parcialmente solúvel em água. O anel de furano e o grupo aldeído conferem à molécula de furfural algumas propriedades excelentes que fazem com que este composto seja um ótimo solvente seletivo. Além disso, pode ainda ser utilizado, industrialmente, na extração de aromáticos de lubrificantes e de combustíveis e na extração do butadieno aquando da produção de borracha [19].

Contudo, é ainda conhecida a aplicabilidade do furfural como combustível usado nos transportes, aditivo de gasolina, lubrificantes e resinas [19] [38], podendo ser ainda utilizado como intermediário na síntese de produtos farmacêuticos, químicos e plásticos, nomeadamente, biopolímeros [39], sendo muito utilizado na produção destes últimos materiais mencionados, uma vez que estes apresentam propriedades muito semelhantes com os polímeros produzidos a partir de produtos provenientes da petroquímica, por exemplo, o polietileno foranoato (PEF) é um polímero renovável utilizado na produção de garrafas de refrigerantes [19].

Além disso, é ainda conhecida a sua aplicabilidade na indústria agrícola, nomeadamente na produção de fertilizantes e de fungicidas [19], uma vez que os resíduos de furfural, que são produzidas pela indústria produtora de furfural, são ricos em carbono, ácidos e com elevado teor de nutrientes o que os torna aliciantes na produção de fertilizantes, existindo, assim, estudos que comprovam a utilização dos resíduos de furfural misturados com água do mar para a produção destes compostos [40].

O furfural é, ainda, utilizado na indústria alimentar, nomeadamente para realçar o sabor de diferentes alimentos, como por exemplo vinhos e sumos, uma vez que é um produto resultante da degradação do ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) conhecido como vitamina C [19].

2.2 Extração de sílica

Tal como mencionado anteriormente, é possível extrair-se sílica da casca de arroz, uma vez que este composto corresponde a mais de 90 % da cinza deste resíduo [13]. Na Tabela 4 apresentam-se as diferentes propriedades deste composto, sendo que quer o ponto de fusão quer o ponto de ebulição dependem do tipo de sílica, isto é, se esta é amorfa ou cristalina.

Tabela 4- Propriedades da sílica.

Massa molecular (g/mol)	60,07
Densidade (g/cm³) (25 °C)	2,20
Ponto de ebulição (K)	>2473
Ponto de fusão (K)	1989- 2009
Solubilidade em água (g/L) a 20 °C	Insolúvel

Existem diversos métodos na literatura estando resumidos na Tabela 5 que permitem a extração da sílica quer na forma amorfa quer na forma cristalina ou até mesmo uma mistura de ambas, partindo ou da casca de arroz ou da cinza da casca de arroz.

Com base nos dados apresentados na tabela mencionada é possível verificar que apenas no método 3 o seu procedimento não engloba a inceneração ou queima da casca de arroz, sendo que todos os outros englobam esse passo. É de notar que a queima da casca antes ou depois do tratamento ácido serve para que seja eliminada toda a matéria orgânica obtendo-se no final sílica com um grau de pureza mais elevado. De acordo com a literatura depois de a casca ser levada à mufla a cinza gerada é 20 % da massa de casca original [43].

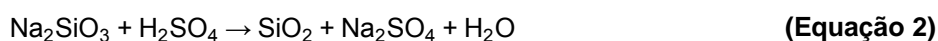
Além disso, o tratamento com HCl ou outro ácido (lavagem ácida) quer da cinza quer da própria casca serve para que sejam eliminados os metais como o cálcio (Ca), ferro (Fe) e manganês (Mn) [44]. Contudo, apenas o método 7 inclui no seu procedimento uma lavagem com água destilada após a obtenção da sílica isto para que sejam removidos minerais como o sódio (Na) e o potássio (K), sendo que para alguns autores é um passo essencial para que se possa obter uma amostra de sílica com um conteúdo mineral mais baixo possível [44].

Existem também autores que defendem que para se obter sílica com menos conteúdo mineral quando esta é obtida através dos métodos 3 e 5 esquematizados na tabela anterior é necessário lavar-se este composto após extração com etanol seguida de uma lavagem com água destilada, uma vez que o etanol promove a desagregação da rede do gel formado, que depois de seco dá origem à sílica amorfa, e como tal a libertação dos minerais como Na, K, Ca, Fe, Mn e a lavagem com água destilada serve para que todo o sal formado na precipitação com ácido seja dissolvido e eliminado do produto final [45].

Tabela 5- Métodos de extração da sílica.

Método	Matéria-prima	Procedimento	Resultado
1	Casca de arroz [41]	-Tratamento com HCl; -Queima ou mufla;	Sílica amorfa
2	Casca de arroz [41]	-Tratamento com HCl; -Queima a 1000 °C;	Sílica cristalina
3	Casca de arroz [41]	-Tratamento com NaOH; -Filtração; -Precipitação com HCl;	Sílica amorfa
4	Casca de arroz [42]	-Combustão da casca; -Lavagem ácida; -Inceneração sob condições atmosféricas	Sílica amorfa
5	Casca de arroz [42]	-Lavagem com H ₂ O; -Tratamento com HCl; -Inceneração; -Extração com NaOH; -Precipitação;	Sílica amorfa
6	Cinza de casca de arroz [42]	-Lavagem ácida; -Extração com NH ₄ F; -Precipitação ácida;	Sílica amorfa
7	Cinza de casca de arroz [42]	-Lavagem ácida; -Extração com NaOH; -Precipitação com HCl; -Lavagem com H ₂ O;	Sílica amorfa

O método escolhido no presente trabalho consiste na extração da sílica através de um ataque básico (Equação 1) ao resíduo obtido após a produção do furfural seguido de uma neutralização com ácido onde ocorre a formação de um gel de sílica (Equação 2) [46].



Aplicações da sílica:

A sílica é utilizada em diferentes aplicações, dependendo do seu grau de pureza, nomeadamente, em nanoestruturas de silício [47], como por exemplo, nanoelectrónica [48], fotónica [49], biotecnologia (por exemplo, biossensores) [50] e recolha de energia, nomeadamente em células fotovoltaicas [51]. Além disso, as nanoestruturas de silício têm despertado alguma atenção para o seu uso como ânodo em baterias de lítio [52] [53].

Este composto pode ainda ser utilizado na produção de catalisadores, nomeadamente, em catalisadores suportados [54], em cerâmicos e em materiais compósitos [55].

3- Procedimento experimental

Na presente secção apresentam-se todos os métodos utilizados quer na obtenção de furfural quer na obtenção da sílica bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos obtidos.

3.1 Caracterização da matéria-prima

Inicia-se o capítulo com uma breve caracterização da principal matéria-prima utilizada, a casca de arroz fornecida por Dacsa Atlantic, SA.

O substrato utilizado na produção de furfural e posteriormente na extração de sílica foi previamente moído e peneirado. Assim, utilizou-se uma série de quatro peneiros cujos valores de abertura de peneiro se encontram esquematizados na Tabela 6. No presente trabalho, apenas se utilizou a casca de arroz que ficou retida no peneiro com abertura de 0,50 mm.

Tabela 6-Série de peneiros utilizada no presente trabalho.

Peneiro (abertura em mm)
2,00
0,71
0,50
0,25
Fundo

Realizou-se uma análise por *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (EDX/ EDS) à casca de arroz utilizada como substrato, onde os resultados obtidos se encontram esquematizados na Tabela 7, sendo que o elemento químico mais abundante neste substrato é o oxigénio.

Tabela 7- Análise elementar à casca de arroz.

Elemento	%massa
O	67,96
Si	18,14
K	13,90

3.2 Produção de furfural

Como mencionado anteriormente, para a produção de furfural recorreu-se a diversas matérias-primas, nomeadamente, casca de arroz, folha de videira, relva e serradura.

Iniciou-se o estudo da obtenção deste composto partindo da casca de arroz como matéria-prima. Assim, e com base na literatura [14], adotou-se um procedimento experimental que consistia num ataque ácido às pentosanas que formam parte da hemicelulose presente na casca de arroz. E este ataque ocorreu à temperatura de ebulição da mistura, à pressão atmosférica e, em alguns ensaios, na presença de um cloreto metálico que desempenhava a função de catalisador.

Desta forma, utilizou-se, inicialmente, ácido clorídrico (6 M) e a reação foi levada a cabo até se obter um volume de destilado de 150 mL. Posteriormente, este destilado foi recolhido e armazenado para análise e caracterização do furfural.

A montagem utilizada no presente procedimento experimental encontra-se esquematizada na Figura 4.

Posteriormente, o meio reacional, que depois de recolhidos os 150 mL de destilado, se encontrava perto da secura, foi filtrado e lavado com água destilada, sendo o sólido seco na estufa a 120 °C durante, cerca de 24 h.



Figura 4- Montagem utilizada no procedimento experimental de produção de furfural.

Os ensaios referidos podem ser realizados quer em contínuo quer em descontínuo. Além disso, a adição de ácido ao meio reacional pode ser feita gota-a-gota ou no início do ensaio, isto é, no caso de a adição ser feita gota-a-gota, parte da solução aquosa de ácido, 50 mL, é adicionada ao reator antes de se ligar o aquecimento e o restante volume de solução é colocado numa ampola de carga para que seja posteriormente adicionada ao reator mais lentamente, sendo que só se abriu a torneira da ampola depois do conteúdo reacional entrar em ebulição.

Em alguns ensaios recorreu-se ao uso de cloretos metálicos, tal como supramencionado, uma vez que, segundo alguns autores [19], estes melhoram a velocidade da reação de conversão da xilose, dado que são capazes de induzir um mecanismo alternativo para a desidratação da xilose em furfural através da formação de xilulose, também conhecida como cetopentose ($C_5H_{10}O_5$).

3.2.1 Métodos de análise de furfural

De acordo com o procedimento descrito anteriormente, e depois de se obter o destilado, no caso das recções feitas em contínuo, ou o conteúdo reacional, no caso das reacções feitas em descontínuo foi necessário proceder à análise destas soluções. Desta forma, e segundo a literatura existem vários métodos disponíveis para se proceder a esta análise, nomeadamente, cromatografia líquida (*High- performance liquid chromatography*, HPLC) [56], cromatografia gasosa (GC) [57], espectrofotometria através da reacção de Stenhouse [58] [59] [60] e espectroscopia de massa (MS), sendo que este último método é apenas qualitativo, tornando-se quantitativo quando associado à cromatografia gasosa (GC-MS), por exemplo, [57].

No presente trabalho utilizou-se quer a espectrofotometria quer a espectroscopia de massa como métodos de análise do furfural, sendo que o primeiro serviu para quantificação ao passo que o segundo apenas serviu para verificar a existência de furfural na solução a analisar.

A cromatografia gasosa, como método de quantificação de furfural, foi também testada sem sucesso. Uma vez que não se conseguiu extrair este composto da solução aquosa onde se encontrava recorrendo a uma extração líquido-líquido com compostos orgânicos, como o tolueno, o heptano, o octanol e o clorofórmio.

3.2.1.1 Espectrofotometria

Este método baseia-se na reacção entre a anilina, o ácido acético e o furfural, em meio ácido, de acordo com a reacção de Stenhouse [58], onde se forma um composto cor-de-rosa que absorve na zona da luz visível do espectro eletromagnético.

A espectrofotometria é um método de análise que se baseia na capacidade que uma determinada substância possui para absorver a luz. Desta forma, este método baseia-se na lei de Beer (Equação 3).

$$\text{Abs} = \epsilon / c \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo Abs a absorvância, ϵ a absortividade molar, em $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, l a espessura da célula onde se encontra a amostra a analisar, em cm, e c a concentração da amostra, em M. É de notar que a construção da reta de calibração que será apresentada mais à frente no presente capítulo foi baseada na lei supramencionada.

Este método é afetado por diversos fatores, por exemplo, o pH da solução, a temperatura e a presença de espécies interferentes em solução.

De acordo com a diversa literatura analisada existem diferentes proporções entre a amostra a analisar, a anilina e o ácido acético e o comprimento de onda a que o composto pode ser analisado. Assim, utilizaram-se três métodos diferentes, designados por A [61], B [62], e C, sendo que as condições de cada um se encontram esquematizadas na Tabela 8.

É importante notar que todos estes métodos foram levados a cabo à temperatura ambiente, $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as amostras para análise depois de preparadas foram colocadas durante 15 minutos no escuro para que a cor ficasse bem desenvolvida, isto porque segundo a literatura, quanto mais baixa fosse a temperatura de preparação das amostras e quanto menor fosse a luz no ambiente em que estas fossem preparadas mais desenvolvida ficaria a cor.

Tabela 8- Condições operacionais utilizadas em cada método de espectrofotometria.

Método	V _{anilina} (mL)	V _{a.acético} (mL)	V _{etanol} (mL)	V _{amostra} (mL)	λ (nm)
A	4 gotas	1	5	5	580
B				5	
C	0,24	0,49	3,98	Dependendo do pH da amostra	520

No caso do método B e C fez-se uma solução, designada por solução X, que continha anilina, ácido acético e etanol nas devidas proporções, uma vez que os volumes indicados para cada amostra são pequenos, tentando-se assim minimizar os erros.

Após se verificar que um possível método de análise de furfural seria a espectrofotometria verificou-se se o método A seria indicado para estudar a concentração de furfural presente nas soluções obtidas dos ensaios, nomeadamente destilado, lavagem de sólido e conteúdo reacional.

Através da literatura [61] foram obtidos os volumes adequados para cada um dos componentes, tais como anilina, ácido acético, etanol e amostra e analisaram-se todos os ensaios realizados, calculando-se, posteriormente, o rendimento inerente a cada um deles.

No entanto, e após uma análise detalhada aos resultados obtidos verificaram-se algumas inconsistências que poderiam ser explicadas pelos erros associados à medição dos volumes, nomeadamente, de anilina, uma vez que era medido em gotas e de ácido acético por ser um volume pequeno. Desta forma, não se utilizou o método A para a análise e discussão dos resultados de produção de furfural.

Por outro lado, e tendo agora em conta o método B, é possível verificar, através dos dados esquematizados na tabela anterior, que o comprimento de onda utilizado neste método foi diferente do comprimento de onda utilizado no método A, sendo que na escolha deste parâmetro teve-se em conta o varrimento feito desde um comprimento de onda de 200 nm até 900 nm, onde se verificou que, em média, o composto formado entre o furfural e o acetato de anilina absorvia a 520 nm. É importante frisar que o resultado obtido se encontra de acordo com a literatura [62].

Para obter o comprimento de onda de trabalho foi necessário preparar padrões, o que obrigou ao estudo prévio da melhor proporção entre a anilina e o ácido acético glacial. Assim, fizeram-se três soluções de acetato de anilina, designadas por X, X' e X'', cujas proporções de anilina, ácido acético e etanol se encontram expressas na Tabela 9. Posteriormente, 4 mL destas soluções foram

adicionadas a dois padrões com concentração em furfural conhecida, nomeadamente, C1 com concentração igual a 1,11 g/L e C2 com concentração igual a 0,56 g/L. Os resultados da absorvância medida para cada um dos casos mencionados encontram-se descritos na Tabela 10.

Tabela 9- Volume dos diferentes compostos presentes em 4 mL de solução de acetato de anilina.

	X	X'	X''
Anilina	0,24	0,24	0,24
Ácido acético glacial	0,49	0,75	0,24
Etanol	3,27	3,01	3,02

Tabela 10- Absorvância medida para cada um dos padrões, sendo a concentração em furfural 1,1 g/L e 0,56 g/L para C1 e C2, respetivamente, aos quais se adicionou 4 mL, das soluções X, X' ou X''.

Solução	X	X'	X''
C1	1,122	0,585	4
C2	0,553	0,702	3,999

Com base nos resultados da tabela anterior é possível concluir que a melhor solução de acetato de anilina corresponde à solução X, uma vez que no caso da solução X'' se obtêm em ambos os padrões um valor de absorvância igual o que pode ser explicado pelo facto de se ter atingido o valor máximo aceite pelo espectrofotómetro, ou seja, o valor de absorvância real para a solução de concentração em furfural C1 pode ser superior a 4, no entanto, esse valor está fora da gama de leitura do aparelho. Por outro lado, para o caso da solução X' verifica-se uma inversão no valor da absorvância, isto é, a solução com a concentração em furfural mais elevada (C1) apresenta o valor mais baixo de absorvância o que pode acontecer devido à ocorrência de formação de vários produtos diferentes do produto colorado que tem origem na reação entre o furfural e o acetato de anilina, tendo sido este facto confirmado dado que se obtiveram vários picos entre os 376 nm e o 515 nm quando se fez o varrimento entre os comprimentos de onda de 200 nm e 900 nm.

Tendo em conta os parâmetros mencionado construiu-se uma reta de calibração que permitiu calcular o rendimento em furfural para cada um dos ensaios realizados. No entanto, e após análise dos resultados obtidos verificou-se alguma inconsistência nos mesmos, sendo que se atribuiu este facto ao método de análise aplicado (método B).

Contudo, após pesquisa bibliográfica, verificou-se que um parâmetro que afeta bastante a espectrofotometria era o pH, tornando-se assim necessário definir um novo método de análise (método C), em que se aproveitaram os estudos feitos quer para o comprimento de onda de trabalho quer para a solução X.

Assim, e uma vez que as soluções obtidas quer no destilado quer na lavagem de sólido, bem como no conteúdo reacional apresentavam valores de pH muito mais baixos face aos valores da reta de calibração aplicada no método B foi necessário estudar-se a influência deste parâmetro

construindo-se vários padrões com concentrações conhecidas aos quais foram adicionadas diferentes quantidades de HCl para que o valor de pH variasse (Figura 5).

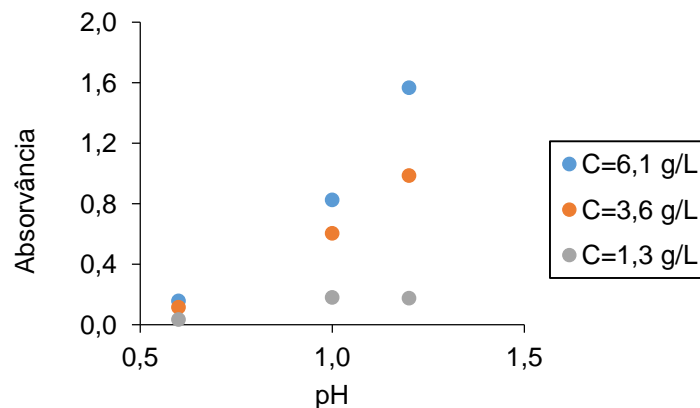


Figura 5- Variação da absorvância em função do pH, para as diferentes concentrações em furfural.

Com base nos resultados apresentados é possível verificar que para o valor de pH mais baixo os valores de absorvância para as diferentes concentrações em furfural encontram-se muito próximos, de onde se conclui que este valor de pH não é o mais correto para a construção da reta de calibração e posteriores análises dos ensaios. Para os valores de pH de 1,0 e 1,2 as diferenças registadas nos valores de absorvância para as diferentes concentrações não são muito acentuadas e, como tal, optou-se por definir o pH igual a 1,0 como o pH de trabalho, isto é, o pH a que seriam feitas as leituras dos diferentes ensaios realizados.

Depois de se estudarem todos os parâmetros que teriam influência na absorvância do composto a analisar foi necessário fazer-se uma reta de calibração que permitisse a determinação da concentração de furfural em cada um dos ensaios e posteriormente o cálculo do rendimento da recção. Os valores da concentração em furfural de cada um dos padrões bem como os respetivos valores de absorvância encontram-se esquematizados no Anexo II, sendo que a representação esquemática da reta de calibração se encontra na Figura 6.

O coeficiente de correlação linear da reta de calibração ($Abs=13C_{\text{furfural}}+2,1 \times 10^{-2}$) obtida para os padrões foi de 0,9923, sendo a concentração de furfural dada em M.

Os padrões foram preparados por diluição a partir de uma solução padrão com concentração em furfural igual a 60 g/L, apresentando-se no Anexo II a massa pipetada desta solução para preparação de cada um dos padrões bem como a respetiva massa de furfural.

Os resultados obtidos para os ensaios realizados recorrendo ao presente método de análise encontram-se explicitados mais à frente no presente trabalho.

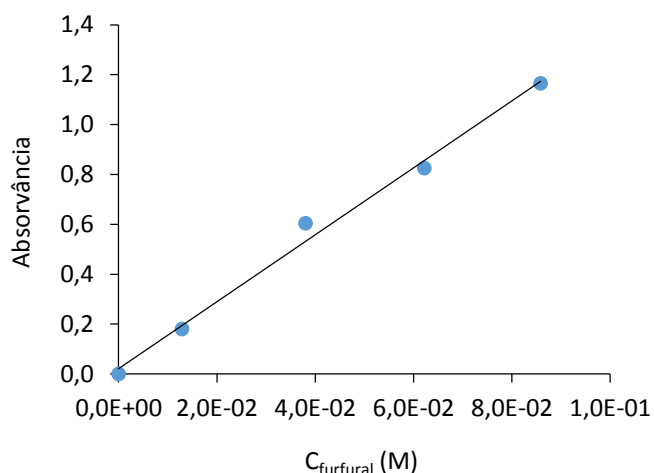


Figura 6- Retas de calibração obtida para um comprimento de onda de 520 nm.

3.2.1.2 Espectroscopia de massa

A espectroscopia de massa foi o outro método de análise de furfural utilizado e consiste numa técnica baseada na separação de espécies eletricamente carregadas (iões) na fase gasosa [63]. Desta forma, as espécies eletricamente carregadas são produzidas na fonte de iões, sendo que a ionização pode ser positiva ou negativa. No presente caso a ionização foi positiva, ou seja, todos os compostos presentes nos espectros de massa obtidos têm mais um ou dois valores na massa molecular, consoante não tenham ou tenham as ligações duplas protonada, respetivamente. Além disso, é de notar que os iões detetados podem corresponder a moléculas ou fragmentos destas.

Na Tabela 11 apresentam-se todos os compostos que, segundo a literatura, se podem formar quer por reações secundárias quer por degradação do furfural.

Tabela 11- Compostos que se podem formar através de reações secundárias.

Composto	Massa molecular (g/mol)	Composto	Massa molecular (g/mol)
Álcool furfurílico	98	Anidrido maleico	98
Metilfurano	82	Ácido maleico	116
Metiltetrahydrofurano	86	Ácido succínico	118
Álcool tetrahydrofurfurílico	102	Tetrahydrofurano	72
2,3-Dihidropirano	84	1,4-Diclorobutano	127
γ -Valeroctona	100	n-Butanol	74
Tetrahidropirano	86	4-Clorobutanol	176
1,5-Dicloropentano	141	4,4'-Diclorobutyleter	198
Pentanodial	104	γ -Butirolactona	86
Furano	68	Hidroximetilfurfural	126

3.3 Extração de sílica

Para se proceder à extração da sílica utilizaram-se dois tipos de substratos distintos como matéria-prima, nomeadamente, a casca de arroz e o resíduo sólido que permanecia no reator após a produção de furfural, sendo que estes ainda foram utilizados de duas maneiras, isto é, sendo levados previamente à mufla ou não, este passo serve para que todos os compostos orgânicos presentes no sólido sejam eliminados.

Apesar de se tentar utilizar quatro matérias-primas distintas o tratamento feito a cada uma destas, nomeadamente, o ataque básico seguido de uma neutralização da solução obtida com ácido, tal como mencionado no capítulo 1 do presente trabalho, foi igual em todas elas. Assim, o procedimento experimental seguido encontra-se descrito na literatura [44], sendo o seguinte:

- 1 - Pesar 8 g de substrato utilizado como matéria-prima e adicionar ao reator;
- 2 - Adicionar ao reator 60mL de uma solução aquosa de NaOH 1 M;
- 3 - Aquecer a dispersão até à ebulição (100 °C);
- 4 - Quando a mistura entrar em ebulição adicionar 5 mL de água destilada a cada 20 minutos;
- 5 - Deixar a dispersão sob agitação durante 2 h.
- 6 - Filtrar o conteúdo reacional;
- 7 - Lavar o resíduo que se encontra no filtro com água destilada quente;
- 8 - Titular o filtrado com uma solução aquosa de H₂SO₄ 2 M até haver formação de um gel;
- 9 - Secar o gel durante 24 h a 120 °C, retirando-o, por exemplo, três vezes da estufa nas 5 h iniciais de secagem e moer o sólido;
- 10 - Lavar o sólido, depois de seco, com 100 mL de água destilada;
- 11 - Secar o sólido na estufa a 120 °C até este se encontrar completamente seco;

Comparando o procedimento experimental encontrado na literatura com o supramencionado verificam-se algumas alterações, nomeadamente o ponto 4, uma vez que devido ao reator ser aberto para a atmosfera havia a evaporação de H₂O o que poderia levar à secagem do conteúdo reacional, o que não era pretendido, sendo este o método encontrado para a resolução deste problema. Por outro lado, fez-se a moagem do sólido (ponto 9) para que não se obtivessem aglomerados muito grandes, cujo interior apresentaria água na sua composição. Por fim, fez-se uma lavagem depois do gel se encontrar seco e fragmentado (moído) para que se eliminassem as moléculas de sulfato de sódio (Na₂SO₄) que precipitaram juntamente com o gel aquando da formação deste (ponto 10).

O procedimento experimental mencionado anteriormente, foi obtido após melhorias feitas ao procedimento experimental expresso na literatura, isto depois de se realizarem alguns ensaios seguindo-se este procedimento onde os resultados obtidos não foram favoráveis.

Além disso, é importante frisar que após a filtração do conteúdo reacional a lavagem do resíduo que permanece no papel de filtro deve ser feita com água quente, para que se aumenta a solubilidade do silicato de sódio (Na_2SiO_3) que se forma depois do ataque básico feito com NaOH à matéria-prima.

Tal como supramencionado, procedeu-se à extração de sílica de duas formas diferentes partindo da casca ou do resíduo, isto é, levando estes substratos à mufla e depois fazer o ataque básico com NaOH ou fazendo diretamente o ataque básico sem que estes substratos fossem levados previamente à mufla para eliminação dos orgânicos (Figura 7).

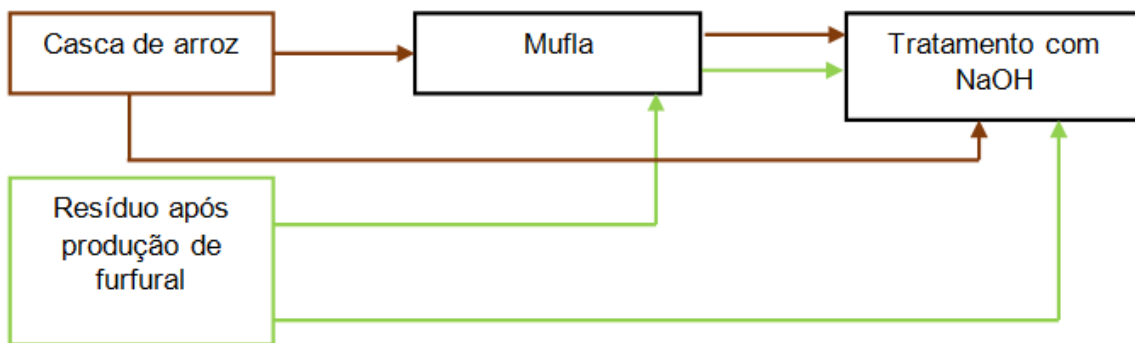


Figura 7- Métodos de extração de sílica.

O programa de temperaturas utilizado na mufla encontra-se descrito na Figura 8, tendo este sido escolhido com base na literatura [64] fazendo-se algumas alterações pertinentes ao mesmo. O arrefecimento lento e rápido depende se é realizado dentro ou fora da mufla, respetivamente.

Os resultados obtidos em cada um dos ensaios realizados são apresentados e discutidos mais à frente no presente trabalho.

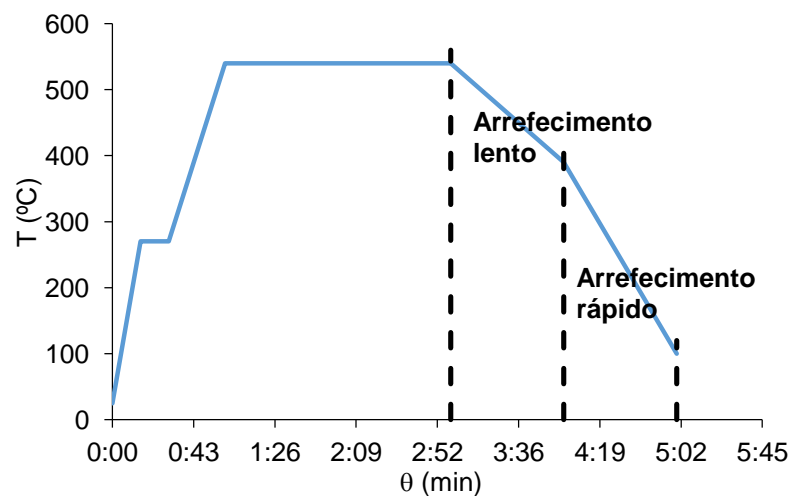


Figura 8- Programa de temperaturas utilizado no tratamento térmico quer da casca de arroz quer do resíduo sólido após produção de furfural.

3.3.1 Métodos de análise de sílica

Segundo a literatura existem vários métodos disponíveis para proceder à análise da sílica, nomeadamente, microscopia eletrónica de varrimento (SEM) [45], EDX [44], difração de raio-X (XRD) [1], *Fourier-transform infrared spectroscopy* (FT-IR) [65] e termogravimetria [1].

3.3.1.1 Difração de raio-X

Um dos métodos disponíveis para caracterização do sólido obtido é a difração de raio-X, sendo este o método escolhido no presente trabalho.

Assim, a difração de raio-X é uma técnica analítica e é utilizada, principalmente, para identificação de uma fase de um material cristalino, sendo uma técnica não destrutiva. Esta técnica baseia-se na lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda da radiação electromagnética (λ) com o ângulo de incidência do raio-X (θ) medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, e a distância entre planos atómicos (d), segundo a Equação 4.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{(Equação 4)}$$

Segundo esta técnica é possível identificar os compostos cristalinos presentes na amostra a analisar, uma vez que cada um destes possui um valor específico de d [66].

4- Resultados e discussão dos ensaios de produção de furfural

No presente capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados cujo objetivo consistia na produção de furfural bem como o seu tratamento e discussão.

4.1 Casca de arroz

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos com o método de produção de furfural referido anteriormente, sendo que a principal técnica de análise utilizada foi a espectrofotometria.

4.1.1 Resumo das condições experimentais

Como descrito anteriormente no capítulo do procedimento experimental (capítulo 3) a produção de furfural através da casca de arroz em meio ácido foi levada a cabo à temperatura de ebulição da mistura, à pressão atmosférica e a massa de matéria-prima utilizada foi de 25 g, sendo estes os únicos parâmetros que se mantiveram inalteráveis ao longo de todos os ensaios realizados, uma vez que se variou o ácido utilizado, a concentração da solução aquosa de ácido, a forma como esta foi adicionada ao meio reacional e ainda a possível utilização de catalisadores, apresentando-se na Tabela 12 o resumo das condições experimentais utilizadas nos diferentes ensaios.

Tal como mencionado, em alguns ensaios, usaram-se cloretos metálicos como catalisadores, nomeadamente, cloreto de sódio (NaCl), cloreto de alumínio (AlCl₃) e cloreto de magnésio (MgCl₂), mantendo-se o número de equivalentes.

É importante frisar que os ensaios de 31 a 36 foram realizados em regime descontínuo, isto é, não se recolheram os produtos da reação através de destilação ao passo que nos restantes ensaios se procedeu a essa recolha.

Além disso, é importante notar que quer no ensaio 55 quer no ensaio 58 o ácido utilizado foi o ácido fosfórico (H₃PO₄), enquanto no ensaio 56 o ácido utilizado foi o ácido sulfúrico (H₂SO₄), sendo que nos restantes ensaios se usou o HCl.

O cálculo do rendimento foi feito de acordo com Equação 5.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de furfural (g)}}{\text{massa de casca de arroz (g)}} \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

Tabela 12- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a casca de arroz.

Ensaio	C _{total ácido} (M)	V _{total} (mL)	Adição de ácido	Catalisador	M _{catalisador} (g)	Tempo de reação (h)	
3	6,0	200				2:11	
4	5,4	180	Início			1:29	
4A						2:20	
5	6,3	210				1:04	
6	6,0	200	Gota-a-			3:21	
6A						1:57	
7	5,4	180	gota			2:17	
8	6,3	210				1:27	
9	5,4	180				0:48	
10	6,0	200	Início			2:36	
11	6,3	210				1:42	
12	4,5	160		NaCl	25	1:30	
13						1:38	
14	5,4	180	Gota-a-			1:42	
15*	6,0	200	gota			1:59	
16*	5,4	180				3:29	
17	4,5	160	Início			1:40	
18						1:04	
19*					25	2:03	
20*			Gota-a-	NaCl	12,5	0:57	
21			gota			1:02	
22*						1:12	
23			Início	AlCl ₃ .6H ₂ O	34	2:30	
24			Gota-a-	NaCl	25	1:57	
25			gota			2:38	
26				AlCl ₃ .6H ₂ O	34	4:22	
27			Início			0:57	
28						1:42	
29			Gota-a-	NaCl	25	5:56	
30			gota			3:41	
31			Início				
32	5,4	180		AlCl ₃ .6H ₂ O	34		
33				NaCl	25		
34			Gota-a-	AlCl ₃ .6H ₂ O	34		
35*			gota	NaCl	25		
36*				AlCl ₃ .6H ₂ O	34	2:00	
37			Início				
38			Gota-a-	MgCl ₂ .6H ₂ O	44		
39							
40				NaCl	25		
43				-	-	2:04	
48				MgCl ₂ .6H ₂ O	44	3:05	
53				NaCl	25	1:52	
54			Início	AlCl ₃ .6H ₂ O	34	2:06	
55	6,0					2:02	
56		200				1:55	
57	2,0						1:14
58							1:16

*O catalisador foi adicionado ao meio reacional dissolvido

4.1.2 Efeito da concentração e modo de adição de ácido

Iniciou-se o estudo da formação de furfural avaliando quer a concentração de ácido que maximizava este processo quer o modo como este era adicionado ao meio reacional, isto é se seria adicionado antes de se ligar o aquecimento para que se iniciasse a reação (início do ensaio) ou se parte seria adicionada antes do início da reação e o restante seria colocado numa ampola de carga e adicionado gota-a-gota ao meio reacional (gota-a-gota). Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Figura 9 e Tabela 13.

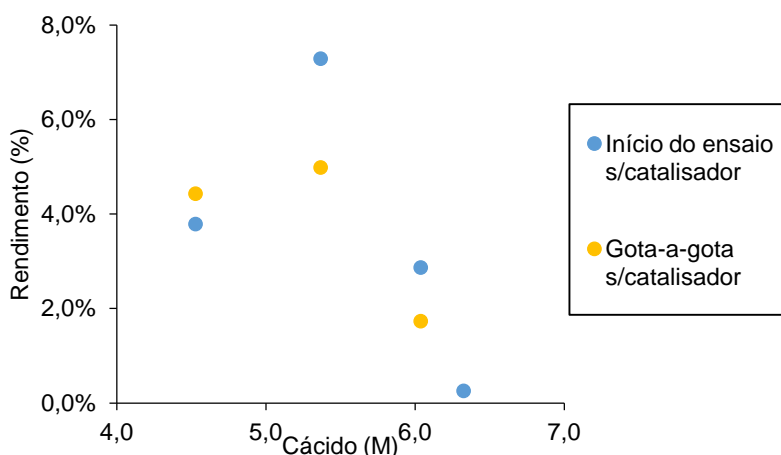


Figura 9- Influência no rendimento com a variação da concentração total de ácido para os ensaios onde não se usou catalisador e o ácido usado foi o HCl.

Tabela 13- Concentração total de ácido, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde não se utilizou catalisador e o ácido usado foi o HCl.

	Ensaio	C _{ácido} (M)	C _{furfural} (g/L)	η (%)	
s/NaCl	18	4,5	8,6	3,8	
	4	5,4	13	7,3	
	Início do ensaio	3	6,0	4,8	2,9
		5	6,3	0,5	0,3
s/NaCl	17	4,5	10	4,4	
	Gota-a-gota	63	5,4	8,3	5,0
		6A	6,0	2,9	1,7

Tendo em conta os resultados apresentados na figura anterior, é possível verificar que em ambos os métodos, isto é quer no caso em que a adição do ácido foi feita gota-a-gota quer no caso em que a adição foi feita no início do ensaio, a concentração total de ácido onde se obteve um valor de rendimento mais elevado corresponde a 5,4 M. A discrepância de valores que existe em ambos os modos de adição de ácido à mais notória no caso em que o ácido foi adicionado ao início da reação.

A escolha da forma de adição do ácido ao meio reacional é mais difícil, uma vez que existem casos em que o gota-a-gota é mais favorável do que a adição no início do ensaio e outros em que se verifica o contrário. No entanto, se se tiver em conta apenas a concentração total de ácido mencionada anteriormente, 5,4 M, dado ser esta a concentração que maximiza a produção de furfural é possível concluir que a melhor maneira de adicionar o ácido ao meio reacional é no início da reação.

4.1.3 Efeito da presença de catalisador/ NaCl

Tal como previamente mencionado, de acordo com a literatura [19] os cloretos metálicos podem ser usados como catalisadores, tendo-se iniciado o estudo da influência estes compostos na formação de furfural com o cloreto de sódio (NaCl).

Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Figura 10 e Tabela 14. Desta forma, manteve-se constante a concentração total de ácido, igual a 5,4 M, variando-se quer o modo como esta era adicionada à reação quer a massa de catalisador utilizado, utilizando-se 0 g, 12,5 g e 25 g, não dissolvido. Escolheu-se 25 g por ser a massa de substrato utilizada.

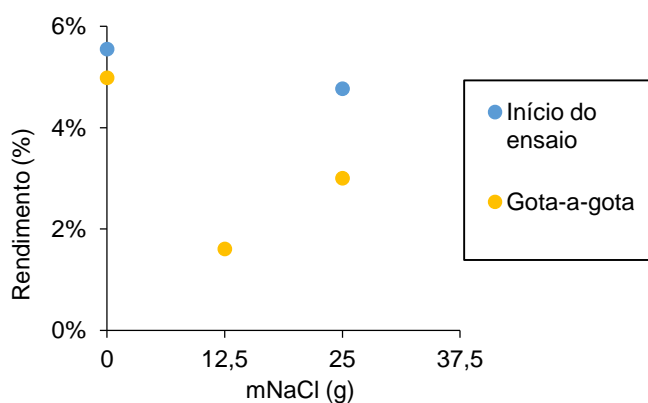


Figura 10- Influência no rendimento com a variação da massa de cloreto de sódio (NaCl) para os ensaios onde o ácido usado foi o HCl.

Com base nos resultados apresentados é possível verificar que ambos os métodos quer nos ensaios onde a adição de ácido foi feita ao início do ensaio quer nos ensaios onde a adição foi feita gota-a-gota, os melhores resultados obtidos correspondem aos ensaios sem NaCl como catalisador. Comparando os ensaios cuja adição de ácido foi feita gota-a-gota e onde se usou NaCl verifica-se que para 25 g deste sal o resultado obtido é superior ao resultado obtido para 12,5 g.

Verifica-se ainda que o método de adição de ácido que maximiza a produção de furfural corresponde ao método onde se adiciona o ácido logo no início, isto é, antes de se ligar o aquecimento, o que está de acordo com o resultado anterior quando se estudou o modo de adição e a concentração de ácido a usar.

Tabela 14- Massa de NaCl utilizada, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde o ácido usado foi o HCl.

	Ensaio	m_{NaCl} (g)	C_{furfural} (g/L)	η (%)
Início do ensaio	43	0	9,2	5,5
	53	25	7,8	4,8
Gota-a-gota	63	0	8,3	5,0
	21	12,5	2,7	1,6
	24	25	5,7	3,0

4.1.4 Efeito conjunto do NaCl e HCl

Apesar de se maximizar a produção de furfural na ausência de NaCl, optou-se por estudar o efeito conjunto deste sal com a variação de concentração total de HCl, e ainda se a influência da dissolução prévia do sal antes de este ser adicionado ao reator tinha influência na formação de furfural.

Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Figura 11 e Tabela 15.

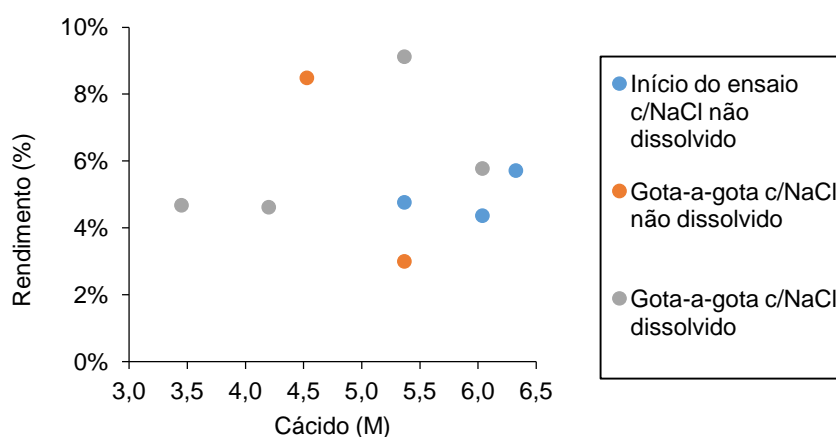


Figura 11- Influência no rendimento com a variação da concentração total de ácido para os ensaios onde se utilizou 25 g de NaCl e o ácido usado foi o HCl.

Considerando os resultados apresentados anteriormente, é possível verificar que nos três modos de adição de ácido e de NaCl apresentados a concentração total de ácido que maximiza a produção de furfural é de 5,4 M.

Se se considerarem apenas os resultados cuja adição de ácido foi feita gota-a-gota é possível verificar que no caso em que o NaCl foi adicionado ao reator na forma sólida a concentração total de ácido que maximiza a produção de furfural corresponde a 4,5 M ao passo que quando o NaCl é previamente dissolvido em água a concentração total de ácido que maximiza a produção corresponde a 5,4 M, ou seja, não é possível concluir qual a melhor forma de adição do catalisador ao meio reacional.

No entanto, este resultado pode ser explicado pelo facto dos valores obtidos para os ensaios cuja adição de ácido foi feita gota-a-gota serem menos fiáveis face aos resultados obtidos para os ensaios cuja adição de ácido foi feita no início da reação, uma vez que devido à forte ebulição ou até mesmo a variações de pressão dentro do reator o gotejamento da solução aquosa de ácido não foi uniforme em todos os ensaios, chegando mesmo a haver momentos durante a realização dos mesmos em que não era adicionada nenhuma gota de solução ao meio reacional.

Tabela 15- Concentração total de ácido, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usou 25 g de NaCl e o ácido usado foi o HCl.

	Ensaio	C _{ácido} (M)	C _{furfural} (g/L)	η (%)
c/NaCl	53	5,4	7,8	4,8
Não dissolvido	10	6,0	7,3	4,4
Início do ensaio	11	6,3	9,5	5,7
c/NaCl	13	4,5	16	8,5
Não dissolvido	24	5,4	5,7	3,0
Gota-a-gota				
c/NaCl	16	3,5	5,2	4,7
Dissolvido	19	4,2	5,8	4,6
Gota-a-gota	20	5,4	15	9,1
	15	6,0	9,6	5,8

4.1.5 Influência do uso de outros sais como catalisador

Numa etapa posterior foi estudada a influência de outros cloretos metálicos que pudessem desempenhar a função de catalisador, utilizou-se: o $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e o $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Figura 12 e Tabela 16.

Tabela 16- Catalisador utilizado, concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde o ácido usado foi o HCl.

	Ensaio	Catalisador	C _{furfural} (g/L)	η (%)
	53	NaCl	7,8	4,8
Início do ensaio	48	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	6,6	4,0
	54	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	2,2	1,3
	30	NaCl	5,3	3,2
Gota-a-gota	25	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	7,7	4,6

Considerando os resultados apresentados verifica-se que o ensaio onde se obteve um maior valor de rendimento, ou seja, uma maior produção de furfural corresponde ao ensaio cujo catalisador adicionado foi o NaCl, isto para quando o ácido foi adicionado ao meio reacional logo no início do ensaio. Nestas condições o menor rendimento corresponde à utilização de $AlCl_3$. Desta forma, e uma vez que se manteve inalterado o número de equivalentes pode afirmar-se que o ião Cl^- não teve

influência na reação sendo, portanto, o catião (Na^+ , Mg^{2+} e Al^{3+}) que influencia a formação de furfural. Logo, e devido à razão supramencionada, o catião que mais prejudica a reação foi o Al^{3+} .

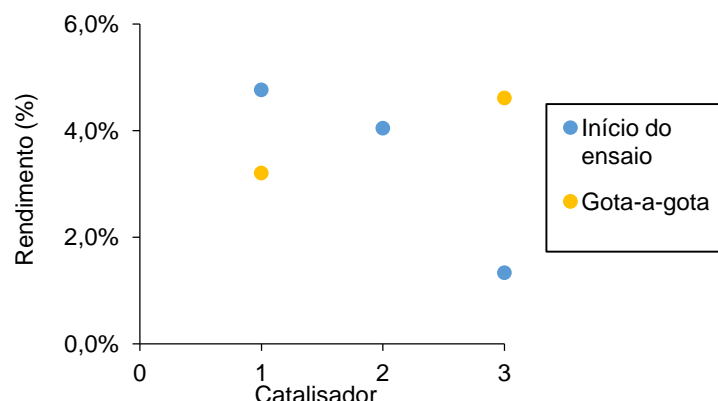


Figura 12- Influência no rendimento, com o catalisador utilizado, onde se usou HCl a 5,4 M. (1-NaCl; 2-MgCl₂.6H₂O; 3- AlCl₃.6H₂O)

4.1.6 Estudo da formação de furfural ao longo do tempo de ensaio

Para se estudar a formação de furfural ao longo do ensaio realizaram-se novos ensaios cujo destilado foi recolhido em frações distintas, isto é, onde se recolheram amostras de destilado de 25 em 25 mL até se obter um volume final de 150 mL. Os ensaios realizados nas condições mencionadas correspondem aos ensaios 43, 48, 53 e 54.

Os resultados obtidos em cada um dos ensaios encontram-se esquematizados na Figura 13 e Tabela 17. Os valores de volume de destilado recolhido, de pH quer para as amostras onde se adicionou anilina e ácido acético quer para o destilado, designado por $\text{pH}_{\text{amostra}}$ e $\text{pH}_{\text{destilado}}$, respetivamente, a massa de furfural contida em cada amostra e o tempo decorrido para que se atingisse o volume de destilado desejado são apresentados no Anexo III.

Além disso, é de frisar que nestes ensaios a adição de ácido ao reator foi feita no início da reação e o catalisador, quando utilizado, foi adicionado ao meio reacional na forma sólida.

Tabela 17- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usaram diferentes catalisadores (NaCl, MgCl₂.6H₂O, AlCl₃.6H₂O) e o ácido usado foi HCl.

Amostra	Ensaio 43 (s/ catalisador)		Ensaio 48 (MgCl ₂ .6H ₂ O)		Ensaio 53 (NaCl)		Ensaio 54 (AlCl ₃ .6H ₂ O)	
	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)
1º	20	2,0	32	3,2	34	3,4	4,2	0,4
2º	34	3,4	2,2	0,2	3,8	0,4	3,8	0,4
3º	0,0	0,0	4,5	0,4	4,3	0,4	2,1	0,2
4º	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	0,4	0,9	0,1
5º	0,0	0,0	0,8	0,1	1,6	0,2	0,7	0,1
6º	0,0	0,0	0,8	0,1	0,3	0,0	1,3	0,1
Total	9,2	5,5	6,6	4,0	7,8	4,8	2,2	1,3

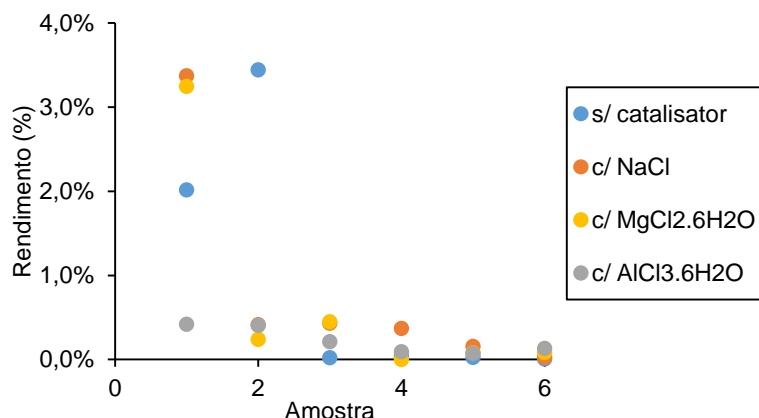


Figura 13- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl₂.6H₂O, AlCl₃.6H₂O) para os ensaios cujo destilado foi recolhido em amostras, o ácido e substrato utilizado foi HCl a 5,4 M, e casca de arroz.

Como base nos resultados apresentados na figura anterior é possível verificar que na ausência de catalisador sólido (ensaio 43), a amostra com maior concentração de furfural corresponde à segunda amostra recolhida, sendo que nas seguintes a concentração de furfural é bastante reduzida. No entanto, nos ensaios onde se utilizaram os diferentes cloretos metálicos como catalisador verifica-se que a maior concentração de furfural surge na primeira amostra havendo um decréscimo neste parâmetro para as amostras recolhidas posteriormente.

Tendo em conta apenas os ensaios onde se utilizou catalisador, nomeadamente, os ensaios 48, 53 e 54, é ainda possível verificar que o ensaio onde se obteve um valor de rendimento mais baixo corresponde ao ensaio 54 cujo catalisador utilizado foi o AlCl₃.6H₂O, ao passo que o ensaio onde se verifica um valor de rendimento mais elevado corresponde ao ensaio 53, onde se utilizou NaCl.

No Anexo IV estão presentes várias imagens que têm o intuito de exemplificar a coloração de cada uma das amostras de destilado recolhidas nos diversos ensaios realizados nesta série.

Desta forma, é possível verificar que no caso do ensaio 43, onde não se utilizou qualquer tipo de catalisador, a primeira amostra apresenta uma coloração rosada. A cor é intensificada na segunda amostra, no entanto, nas restantes amostras recolhidas, da terceira até à sexta amostra, a cor vai ficando cada vez mais clara chegando a ganhar um tom amarelado a partir da quarta amostra.

Quanto aos ensaios onde se usou catalisador, ensaios 48, 53 e 54, a primeira amostra recolhida apresenta uma cor roxa muito carregada, chegando a parecer que algumas gotas do líquido recolhido eram pretas. Nas amostras seguintes a coloração escura foi-se perdendo, em especial a partir da terceira amostra de destilado recolhida ganhando estas amostras um tom amarelado igual ao mencionado para o ensaio 43.

4.1.7 Influência do uso de outros ácidos

Foi ainda possível estudar-se o uso de diferentes ácidos na produção de furfural, tendo-se optado por se escolher um ácido fraco, o H_3PO_4 , e um ácido forte, o H_2SO_4 , para duas concentrações distintas, 2 M e 6 M.

Os resultados obtidos para cada ácido encontram-se esquematizados na Figura 14 e Tabela 18 e na Figura 15 e Tabela 19. Os valores de volume de destilado recolhido, de pH quer para as amostras onde não se adicionou anilina nem ácido acético quer para as amostras onde se adicionaram estes dois compostos, designada por $\text{pH}_{\text{branco}}$ e $\text{pH}_{\text{amostra}}$, respetivamente, a massa de furfural contida em cada amostra e o tempo decorrido para que se atingisse o volume de destilado desejado para cada amostra são apresentados no Anexo V.

Tabela 18- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usaram diferentes ácidos (H_2SO_4 , HCl e H_3PO_4) a 2 M.

Amostra	Ensaio 56 (H_2SO_4)		Ensaio 57 (HCl)		Ensaio 58 (H_3PO_4)	
	C_{furfural} (g/L)	η (%)	C_{furfural} (g/L)	η (%)	C_{furfural} (g/L)	η (%)
1º	2,0	0,2	0,7	0,1	0,9	0,1
2º	4,1	0,4	1,1	0,1	0,6	0,1
3º	5,1	0,5	2,3	0,2	0,7	0,1
4º	10	1,0	10	1,0	0,9	0,1
5º	12	1,2	13	1,3	1,6	0,2
6º	41	4,1	34	3,4	6,5	0,6
Total	12	7,4	10	6,1	1,9	1,1

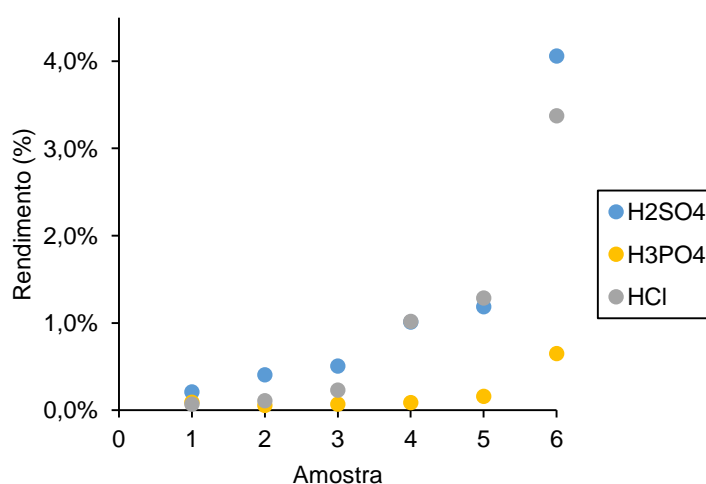


Figura 14- Influência do ácido utilizado (H_2SO_4 , H_3PO_4 e HCl a 2 M) no rendimento de cada amostra recolhida.

Tabela 19- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios onde se usaram diferentes ácidos (HCl e H₃PO₄) a 6 M.

Amostra	Ensaio 43 (HCl)		Ensaio 55 (H ₃ PO ₄)	
	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)
1º	20	2,0	0,5	0,1
2º	34	3,4	7,7	0,8
3º	0,0	0,0	12	1,2
4º	0,0	0,0	29	2,9
5º	0,0	0,0	12	0,4

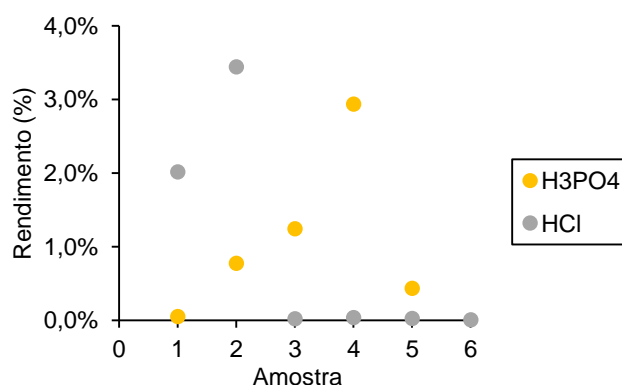


Figura 15- Influência do ácido utilizado (H₃PO₄ e HCl a 6 M) no rendimento de cada amostra recolhida.

Observando os resultados explicitados na Figura 14, cuja concentração total de ácido utilizada corresponde a 2 M é possível verificar que os resultados dos três ensaios realizados apresentam o mesmo comportamento, uma vez que a concentração em furfural vai aumentando desde a primeira até à última amostra. No entanto, quer no ensaio onde o ácido utilizado foi o HCl quer no ensaio onde o ácido utilizado foi o H₂SO₄ os valores obtidos são bastantes mais próximos entre si e mais elevados face aos valores obtidos no ensaio onde se utilizou H₃PO₄, o que está de acordo com o resultado esperado, uma vez que os dois primeiros ácidos são fortes ao passo que o último ácido mencionado é um ácido fraco.

Analisando os resultados esquematizados na Figura 15 é possível verificar que estes não apresentam o mesmo comportamento entre si, uma vez que no caso do ensaio onde o ácido utilizado foi o HCl a concentração em furfural aumenta da primeira para a segunda amostra, sendo esta a que apresenta uma maior concentração em furfural, e decresce nas amostras seguintes, ao passo que no caso do ensaio onde o ácido utilizado foi o H₃PO₄ a concentração em furfural aumenta desde a primeira amostra recolhida até à quarta, tendo diminuído nas amostras seguintes.

No ensaio onde se utilizou o H₃PO₄ com concentração total igual a 6 M, este teve de ser interrompido antes da recolha dos 150 mL de destilado, uma vez que a reação se tornou muito violenta fazendo com que o sólido atingisse o condensador. Além disso, não foi realizado nenhum

ensaio com H₂SO₄ a 6 M, dado que os resultados obtidos para uma concentração mais baixa, nomeadamente 2 M, apresentam um comportamento próximo do ensaio com HCl.

4.1.8 Evolução da concentração de furfural nas amostras ao longo dos diferentes dias

Estudou-se, ainda, a influência quer da luz quer da temperatura no armazenamento do destilado, isto é, se a forma como o destilado era armazenado teria alguma influência na formação ou degradação do furfural.

Assim, dividiu-se os 150 mL de destilado do ensaio 41, cujas condições e resultados serão apresentados mais à frente neste trabalho, em três partes iguais que foram armazenadas em condições diferentes: dentro de um armário (temperatura ambiente, sem exposição à luz solar), outra na bancada (temperatura ambiente e exposição à luz solar) e no frigorífico (baixa temperatura (+/- 4 °C) e sem exposição de luz solar).

Analisaram-se estas amostras em três dias distintos, apresentando-se os resultados obtidos na Tabela 20.

Tabela 20- Concentração de furfural no destilado e rendimento do ensaio onde se estudou a variação da concentração de furfural ao longo dos dias.

		C _{furfural} (g/L)	η (%)
1º Dia	Armário	48	9,6
	Bancada		
	Frigorífico		
2º Dia	Armário	62	12
	Bancada	3,3	0,7
	Frigorífico	2,8	0,6
3º Dia	Armário	11	2,2
	Bancada	6,2	1,2
	Frigorífico	5,0	1,0

Com base nos resultados apresentados na tabela mencionada é possível verificar que quer no caso da amostra armazenada na bancada quer na amostra armazenada no frigorífico houve uma diminuição drástica na concentração de furfural ao passo que no caso da amostra que foi armazenada no armário houve um aumento.

Tendo em conta apenas a variação dos valores da primeira leitura para a segunda e comparando os resultados das amostras que foram armazenadas no armário e na bancada é possível verificar que a exposição solar da amostra faz com que haja uma degradação de furfural, uma vez que o rendimento diminui da primeira para a segunda leituras, ao passo que se a amostra estiver protegida da luz solar existe um aumento no valor da concentração de furfural em solução de

onde se pode concluir que houve formação de furfural, sendo que esta formação pode ter ocorrido devido à presença de pentoses e ácido não reagidos no destilado.

Por outro lado, e tendo, novamente, em conta apenas os valores da primeira e segunda leitura e comparando os resultados das amostras armazenadas no frigorífico e no armário verifica-se que, no caso da primeira houve uma diminuição no valor do rendimento da primeira para a segunda leitura o que pode indicar que além da reação de formação de furfural ter parado devido à diminuição da temperatura pode ter ocorrido uma degradação do furfural já formado.

Considerando apenas a segunda e terceira leitura no caso das amostras armazenadas quer no frigorífico quer na bancada é possível afirmar que as variações verificadas estão dentro do erro do aparelho de medida e como tal não têm qualquer significado para o presente trabalho. No entanto, se se considerar estas terceiras leituras, no caso da amostra armazenada no armário pode verificar-se um decréscimo na concentração de furfural, provavelmente, devido à formação de subprodutos da degradação do furfural em meio ácido.

A degradação de furfural pode ser apoiada pelo facto de ao longo do tempo se ter verificado a formação de um sólido escuro e insolúvel. Desta forma, e segundo a literatura a formação deste composto ocorre devido à reação entre moléculas de furfural que dão origem a uma resina insolúvel e de cor escura, sendo que estas reações podem ocorrer em meio ácido, como é o presente caso, básico ou ainda em meio neutro a elevadas temperaturas [67].

4.1.9 Análise da presença de furfural na água de lavagem de sólido

Contudo, após cada ensaio terminar, permanecia no interior do reator um resíduo de casca de arroz que era lavado e seco, sendo esta água de lavagem, posteriormente, guardada para análise, por espectrofotometria, cujos resultados obtidos se encontram esquematizados na Tabela 21. Esta análise não foi realizada a todos os ensaios, uma vez que se verificou que a quantidade de furfural que continha era mínima. Os ensaios analisados foram estrategicamente escolhidos para que se retirassem conclusões pertinentes.

Tabela 21- Concentração de furfural e rendimento para a água de lavagem de sólido obtido após produção de furfural.

Ensaio	C_{furfural} (g/L)	η (%)
6	$3,7 \times 10^{-1}$	2,7
6A	$7,4 \times 10^{-2}$	0,1
8	$2,5 \times 10^{-1}$	1,6
20	$1,1 \times 10^{-1}$	0,9
25	$1,1 \times 10^{-1}$	0,9

Os ensaios 6 e 6A foram realizados nas mesmas condições, uma vez que foi necessário repetir o ensaio 6, dado que ocorreram alguns imprevistos com o banho de aquecimento e como tal foi necessário parar o ensaio antes de se recolherem os 150 mL de destilado, ficando então justificado o

facto de no caso do ensaio 6 se obter uma maior quantidade de furfural na água de lavagem de resíduo face ao ensaio 6A.

Comprando os ensaios 6 e 8, uma vez que foram realizados nas mesmas condições, exceto na quantidade de ácido adicionada, é possível verificar que no ensaio onde se usou uma maior concentração de ácido (ensaio 8) o rendimento obtido foi mais elevado quer no caso da água de lavagem de resíduo quer no caso do destilado.

Por fim, comparando os ensaios 20 e 25, onde se usou como catalisador NaCl e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respetivamente, sendo as restantes condições experimentais iguais em ambos os casos, verifica-se que o valor do rendimento obtido é igual nos dois ensaios.

4.1.10 Ensaios realizados em descontínuo

Também se realizar vários ensaios em descontínuo (*batch*), ou seja, onde não se recolhia o destilado. Os resultados obtidos para os ensaios mencionados encontram-se esquematizados na Tabela 22.

Tabela 22- Concentração de furfural no destilado e rendimento dos ensaios realizados em descontínuo, cujo tempo de *batch* e concentração total de ácido foi 2 h e 5,4 M. O ácido usado foi HCl.

Ensaio	C_{furfural} (g/L)	η (%)
31	$7,2 \times 10^{-1}$	1,7
33	$6,3 \times 10^{-1}$	1,7
34	$5,1 \times 10^{-1}$	1,2
38	$2,6 \times 10^{-1}$	0,9
39	$4,3 \times 10^{-1}$	1,5
40	$4,0 \times 10^{-1}$	1,3

É de notar que os ensaios realizados em *batch* correspondem aos ensaios de 31 a 40. No entanto, analisaram-se apenas os ensaios que se apresentam na tabela anterior, uma vez que estes permitiram tirar as conclusões necessárias nesta fase do trabalho, dado que se mantiveram constantes quer o volume de água, quer o volume e tipo de ácido adicionado, mudando-se apenas o tipo de catalisador utilizado e o tempo decorrido do *batch*.

Os resultados obtidos para o estudo do tempo de batch e da influência do catalisador nesta série de ensaios encontram-se esquematizados na Figura 16 e Tabela 23, respetivamente.

Tendo por base os resultados apresentados na figura é possível verificar que se obtém um rendimento mais elevado no ensaio 31, ou seja, no ensaio com duração de 2 h. Por outro lado, é ainda possível verificar que o valor mais baixo de rendimento corresponde ao ensaio com duração de 1 h, ensaio 40. No entanto, não se consideraram importantes as diferenças nos resultados, uma vez que os valores dos rendimentos obtidos nestes casos são cerca de 0,2 %, considerando-se, então,

que esta diferença se encontra coberta quer por eventuais erros experimentais nas medições realizadas quer pelo erro do próprio aparelho utilizado na leitura da absorvância.

Tabela 23- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl₂.6H₂O e AlCl₃.6H₂O) para os ensaios realizados em descontínuo e cujo tempo de *batch* e concentração total de HCl foi igual a 2 h e 5,4 M.

Ensaio	Catalisador	C _{furfural} (g/L)	η (%)
33	NaCl	6,3x10 ⁻¹	1,7
34	AlCl ₃ .6H ₂ O	5,1x10 ⁻¹	1,2
38	MgCl ₂ .6H ₂ O	2,6x10 ⁻¹	0,9

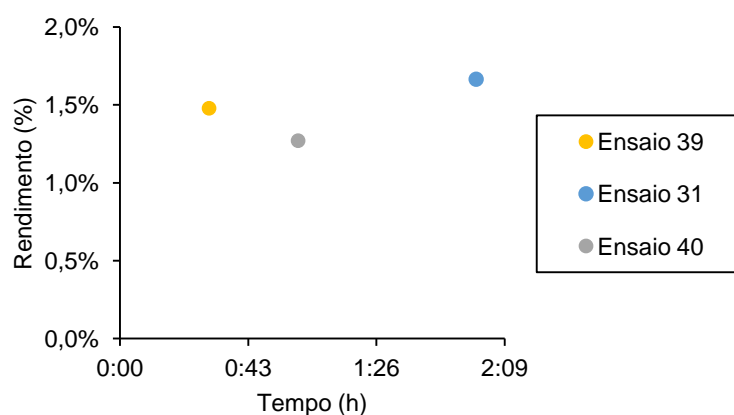


Figura 16- Influência do tempo de *batch* no rendimento para os ensaios realizados em descontínuo, cujo ácido e substrato utilizado foi HCl a 5,4 M e casca de arroz.

Analisando os resultados obtidos e esquematizados na figura anterior conclui-se que o melhor resultado obtido corresponde ao ensaio 33 onde o catalisador utilizado foi o NaCl, ao passo que o pior resultado obtido corresponde ao ensaio 38 onde se utilizou o MgCl₂.6H₂O como catalisador, não sendo a diferença entre resultados muito significativa.

4.1.11 Comparação dos ensaios realizados em contínuo e em descontínuo

É possível comparar os resultados dos ensaios que foram realizados em contínuo e os ensaios que foram realizados em descontínuo. Os resultados obtidos para os ensaios 20, 25, 33, 34, 38 e 48 são apresentados na Figura 17. Nestes ensaios manteve-se constante quer o volume de água quer o volume de HCl bem como a forma como este último foi adicionado ao meio reacional, variando-se apenas o catalisador utilizado.

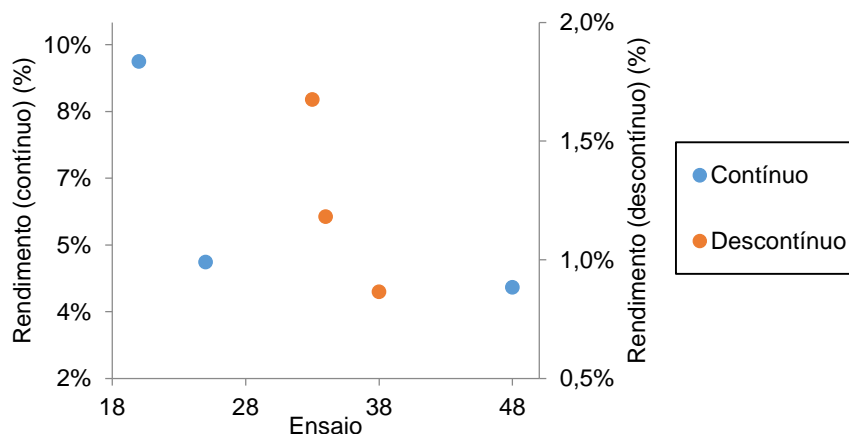


Figura 17- Comparação entre os ensaios realizados em contínuo e descontínuo, tendo em conta o rendimento. Nos ensaios em descontínuo o tempo de *batch* foi igual a 2 h e a concentração total de ácido, em ambos os casos, igual a 5,4 M.

Com base nos resultados apresentados verifica-se que para o caso dos ensaios realizados em descontínuo estes apresentam sempre valores inferiores aos ensaios realizados em contínuo de onde se pode concluir que a produção de furfural deverá ser realizada em contínuo.

4.2 Outros substratos

Na literatura, existem diversos resíduos a partir dos quais se pode produzir furfural. Neste trabalho optou-se por utilizar a serradura de pinho, a folha de videira e a relva em duas formas, verde (acabada de cortar) e depois de seca, apresentando já um aspeto amarelado. Note-se que se usaram estes resíduos como matéria-prima, uma vez que apresentam grande quantidade de hemicelulose na sua composição [68] [69]. Da pesquisa bibliográfica realizada só foi possível encontrar trabalhos de obtenção de furfural a partir da serradura.

Quer no caso da folha de videira quer no caso da serradura realizaram-se quatro ensaios distintos, ao passo que no caso da relva se optou por se realizar apenas dois ensaios diferentes.

Desta forma, e à semelhança dos ensaios cuja matéria-prima foi a casca de arroz, nesta série manteve-se constante a temperatura e pressão a que ocorreu a reação e ainda, a massa de matéria-prima utilizada. Assim, os ensaios decorrem à temperatura de ebulição da mistura, aproximadamente 110 °C, à pressão atmosférica e com 25 g de substrato.

Além disso, é de frisar que as condições utilizadas para os ensaios que se apresentam de seguida correspondem ao uso de uma solução aquosa de HCl, 5,4 M, sendo esta adicionada ao meio reacional logo ao início do ensaio.

O pH e a coloração do destilado recolhido em cada amostra são idênticos aos apresentados nos ensaios correspondentes, usando casca de arroz como matéria-prima, e são apresentados nos Anexo III e Anexo IV, respetivamente.

4.2.1 Folha de videira

As condições utilizadas na realização dos ensaios com folha de videira encontram-se esquematizadas na Tabela 24.

Tendo por base os ensaios mencionados na Tabela 24 foi possível proceder ao estudo de dois parâmetros diferentes, nomeadamente, como deveria ser feita a adição de ácido ao meio reacional e qual o melhor catalisador a utilizar. Os resultados utilizados no estudo do modo de adição de ácido encontram-se na Tabela 25.

Tabela 24- Condições experimentais dos ensaios realizados utilizando a folha de videira.

Ensaio	V _{H2O} (mL)	Ácido	V _{ácido} (mL)	Adição de ácido	Catalisador	M _{catalisador} (g)	Adição de catalisador
41				Início do ensaio	-	-	-
42				Gota-a-gota			
44	100	HCl	85				
45					NaCl	25	
46				Início do ensaio	AlCl ₃ .6H ₂ O	34	Não dissolvido
47					MgCl ₂ .6H ₂ O	44	

Tabela 25- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cujo ácido usado foi HCl a 5,4 M. Ensaio com recolha de destilado total.

Ensaio	C _{furfural} (g/L)	η (%)
41	7,2x10 ⁻¹	2,9
44	7,4x10 ⁻¹	3,0

Com base nos resultados apresentados é possível verificar que é indiferente a maneira como o ácido é adicionado ao meio reacional. No entanto, e tal como mencionado para a casca de arroz, os resultados obtidos para a adição de ácido gota-a-gota são menos fiáveis do que os resultados obtidos para os ensaios cuja adição de ácido foi feita no início do ensaio, devido ao gotejamento irregular da solução aquosa de ácido.

Estudou-se ainda a influência de um catalisador na produção de furfural. Desta forma, os catalisadores utilizados, à semelhança dos ensaios realizados com casca de arroz, foram NaCl (ensaio 45), MgCl₂.6H₂O (ensaio 47) e AlCl₃.6H₂O (ensaio 46). Os resultados obtidos em cada um dos ensaios encontram-se na Tabela 26 e Figura 18.

Tendo por base os resultados apresentados de seguida, verifica-se que nos ensaios onde se utilizou um cloreto metálico como catalisador (ensaios 45, 46 e 47) a amostra com maior rendimento corresponde à primeira amostra, ao passo que no ensaio onde não se utilizou catalisador (ensaio 42) a amostra que apresenta um maior rendimento corresponde à segunda amostra. Além disso, é de

notar que depois da primeira e da segunda amostra, para os ensaios com e sem catalisador existe um decréscimo no valor do rendimento, atingindo-se um valor nulo para a última amostra recolhida.

Comparando apenas os ensaios onde se usou algum cloreto metálico verifica-se que os valores obtidos são muito semelhantes nos três casos, havendo apenas uma pequena diferença na segunda amostra, uma vez que o ensaio 47 apresenta um valor de concentração em furfural mais elevado face aos ensaios 45 e 46, não sendo, no entanto, esta diferença muito significativa.

É, ainda, importante frisar que, apesar dos resultados serem muito semelhantes em todos os ensaios realizados nesta série, o que apresenta um maior valor de rendimento corresponde ao ensaio sem catalisador, o que está de acordo com os resultados mostrados anteriormente no presente capítulo para o caso da casca de arroz.

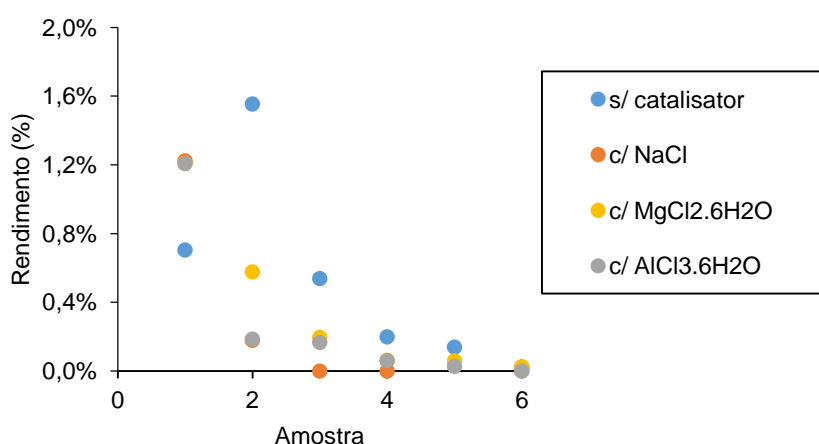


Figura 18- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl₂.6H₂O e AlCl₃.6H₂O) para os ensaios cuja matéria-prima foi a folha de videira e o ácido foi HCl a 5,4 M.

Tabela 26- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a folha de videira e o ácido foi HCl a 5,4 M.

Amostra	Ensaio 42 (s/ catalisador)		Ensaio 45 (NaCl)		Ensaio 46 (AlCl ₃ .6H ₂ O)		Ensaio 47 (MgCl ₂ .6H ₂ O)	
	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)
1 ^o	7,0	0,7	12	1,2	12	1,2	12	1,2
2 ^o	16	1,6	1,7	0,2	1,8	0,2	5,0	0,6
3 ^o	5,4	0,5	0,0	0,0	1,6	0,2	2,0	0,2
4 ^o	2,0	0,2	0,0	0,0	0,6	0,1	0,6	0,1
5 ^o	1,4	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,6	0,1
6 ^o	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Total	5,3	3,2	2,2	1,4	2,7	1,6	3,4	2,1

4.2.2 Relva verde

As condições utilizadas na realização dos ensaios cujo substrato utilizado correspondeu à relva seca encontram-se na Tabela 27. Nesta série optou-se por se realizar apenas dois ensaios não se testando o uso quer do NaCl quer do $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Os resultados obtidos para os ensaios mencionados encontram-se representados na Tabela 28 e na Figura 19.

Tabela 27- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a relva ainda verde.

Ensaio	V _{H2O} (mL)	Ácido	V _{ácido} (mL)	Adição de ácido	Catalisador	M _{catalisador} (g)	Adição de catalisador
49	100	HCl	85	Início do ensaio	-	-	-
50					MgCl ₂ ·6H ₂ O	44	Não dissolvido

Tabela 28- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a relva verde e ácido foi HCl a 5,4 M.

Amostra	Ensaio 49 (s/ catalisador)		Ensaio 50 (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	
	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)
1º	11	3,3	5,1	1,6
2º	6,3	2,0	2,4	0,7
3º	1,5	0,5	1,0	0,3
4º	0,6	0,2	0,4	0,1
5º	0,0	0,0	0,4	0,1
6º	0,0	0,0	0,8	0,3
Total	3,2	5,9	1,6	3,1

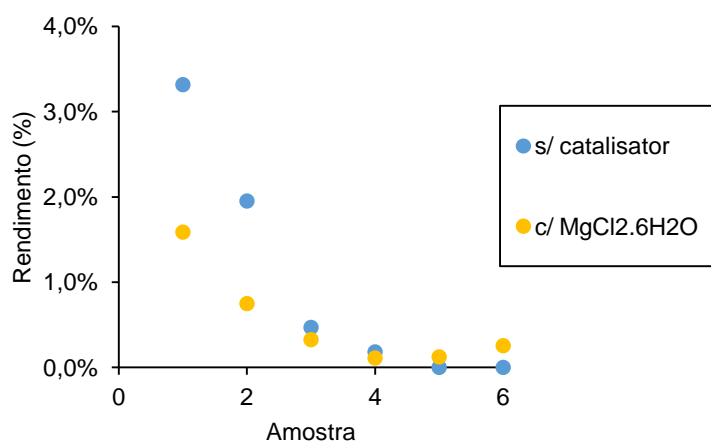


Figura 19- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl₂·6H₂O) para os ensaios cuja matéria-prima usada foi relva verde e o ácido foi HCl a 5,4 M.

Com base nos resultados apresentados anteriormente, é possível verificar que em ambos os casos a produção de furfural decai desde a primeira amostra de destilado até à última amostra recolhidas.

Verifica-se ainda que se obtêm valores de rendimento mais elevados para o ensaio onde não foi utilizado catalisador, o que está de acordo com os resultados esquematizados anteriormente no presente trabalho quer para a casca de arroz quer para a folha de videira. É de notar que estas diferenças deixam de ser significativas a partir da terceira amostra recolhida, em ambos os casos.

4.2.3 Relva seca

À semelhança dos ensaios apresentados anteriormente cujo substrato utilizado foi a relva verde também no presente caso só se realizaram dois ensaios, sendo que num deles não se usou qualquer tipo de cloreto metálico como catalisador e no outro optou-se por usar o $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Desta forma, as condições utilizadas em cada um dos ensaios mencionados encontram-se esquematizadas na Tabela 29 e os resultados obtidos são representados na Tabela 30 e Figura 20.

Tabela 29- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a relva depois de seca.

Ensaio	V_{H_2O} (mL)	Ácido	$V_{ácido}$ (mL)	Adição de ácido	Catalisador	$M_{catalisador}$ (g)	Adição de catalisador
51					-	-	-
52	100	HCl	85	Início do ensaio	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	44	Não dissolvido

Tabela 30- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a relva seca e o ácido foi HCl a 5,4 M.

Amostra	Ensaio 51 (s/ catalisador)		Ensaio 52 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	
	$C_{furfural}$ (g/L)	η (%)	$C_{furfural}$ (g/L)	η (%)
1º	63	14	6,5	1,4
2º	1,7	0,4	9,3	1,9
3º	4,3	0,9	2,5	0,5
4º	2,6	0,5	1,2	0,3
5º	1,1	0,3	0,6	0,1
6º	0,4	0,1	0,9	0,2
Total	12	16	3,5	4,5

Analisando os resultados apresentados verifica-se que à semelhança quer dos ensaios com a casca de arroz quer dos ensaios com relva verde também neste caso o ensaio com rendimento mais elevado corresponde àquele onde não se utilizou qualquer tipo de catalisador.

Verifica-se, ainda, que existe uma grande diferença entre os valores de rendimento no caso da primeira amostra, uma vez que para o ensaio sem catalisador (ensaio 51) o rendimento em furfural é de 16 %, ao passo que no ensaio com catalisador (ensaio 52) o rendimento obtido foi de 4,5 %. Nas amostras seguintes a diferença não é muito relevante, verificando-se valores de rendimento muito semelhantes entre os dois ensaios.

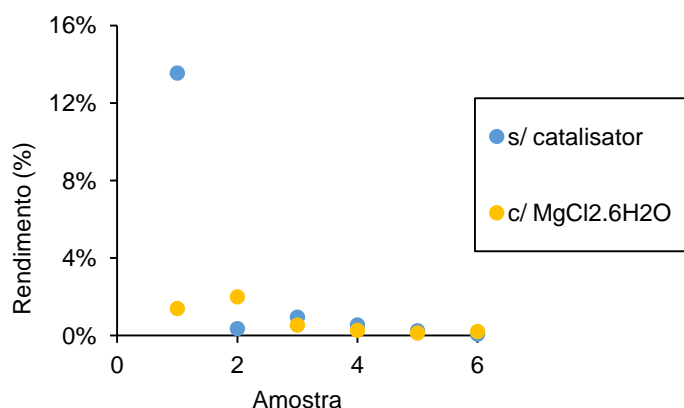


Figura 20- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl₂.6H₂O) para os ensaios cuja matéria-prima usada foi relva seca e o ácido foi HCl a 5,4 M.

4.2.4 Serradura

O último substrato estudado para a produção de furfural foi a serradura de pinho. Foram realizados quatro ensaios, à semelhança das séries de ensaios com casca de arroz e folha da videira. As condições dos ensaios encontram-se na Tabela 31, e os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 32 e Figura 21.

Tabela 31- Condições experimentais dos ensaios realizados cujo substrato usado foi a serradura.

Ensaio	V _{H₂O} (mL)	Ácido	V _{ácido} (mL)	Adição de ácido	Catalisador	M _{catalisador} (g)	Adição de catalisador
59					-	-	-
60	100	HCl	85	Início do ensaio	NaCl	25	Não dissolvido
61					AlCl ₃ .6H ₂ O	34	
62					MgCl ₂ .6H ₂ O	44	

Tendo por base os resultados apresentados, nomeadamente, o ensaio onde não se utilizou catalisador verifica-se que, ao contrário do que aconteceu com os ensaios realizados nas mesmas condições e cujos substratos usados foram a casca de arroz ou a folha da videira, a amostra que apresentou um maior rendimento corresponde à primeira amostra.

Nesta série de ensaios, aquele que apresentou um valor de rendimento mais elevado corresponde ao ensaio com AlCl₃.6H₂O, os restantes ensaios apresentam valores de rendimento em furfural muito semelhantes.

Tabela 32- Concentração de furfural no destilado e rendimento para os ensaios cuja matéria-prima usada foi a serradura e o ácido foi HCl a 5,4 M.

Amostra	Ensaio 59 (s/ catalisador)		Ensaio 60 (NaCl)		Ensaio 61 (AlCl ₃ .6H ₂ O)		Ensaio 62 (MgCl ₂ .6H ₂ O)	
	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)	C _{furfural} (g/L)	η (%)
1º	16	1,6	14	1,4	95	9,5	27	2,7
2º	11	1,1	6,7	0,7	8,8	0,9	3,7	0,4
3º	3,1	0,4	0,0	0,0	1,3	0,1	0,3	0,0
4º	5,4	0,5	5,6	0,6	0,4	0,0	0,0	0,0
5º	3,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6º	2,9	0,3	0,0	0,0	1,1	0,1	0,0	0,0
Total	6,8	4,2	3,9	2,4	18	11	4,7	2,9

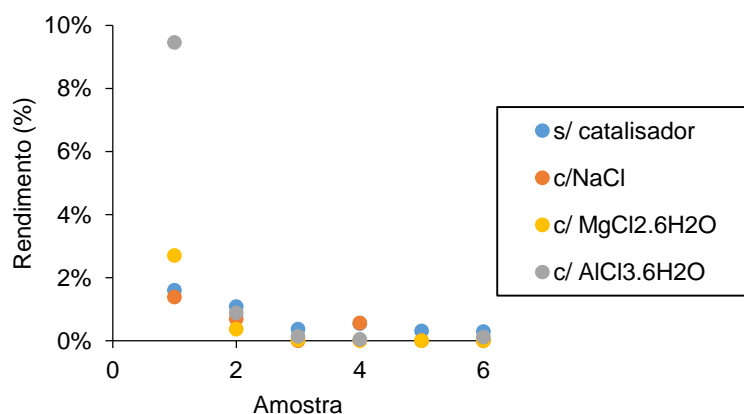


Figura 21- Influência no rendimento do catalisador utilizado (NaCl, MgCl₂.6H₂O e AlCl₃.6H₂O) para os ensaios cuja matéria-prima usada foi serradura e o ácido foi HCl a 5,4 M.

Considerando todos os resultados apresentados ao longo do presente trabalho é possível verificar que para as mesmas condições sem catalisador e usando o MgCl₂.6H₂O como catalisador o substrato onde se obteve melhores resultados foi a relva seca face aos restantes substratos. No entanto, se se considerar o uso do AlCl₃.6H₂O como catalisador, o substrato onde se obteve melhor resultado corresponde à serradura.

4.3 Espetroscopia de massa

Tal como mencionado no capítulo anterior do presente trabalho, utilizou-se também a técnica de espectroscopia de massa para confirmar a existência de furfural nas diferentes amostras recolhidas, tendo-se optado por estudar a existência de furfural em apenas três amostras distintas, nomeadamente, uma amostra de destilado, uma amostra de água de lavagem e uma amostra do conteúdo reacional de um ensaio realizado em descontinuo, uma vez que o presente método é apenas qualitativo.

Desta forma, analisou-se a amostra do destilado do ensaio 14, a água de lavagem de sólido do ensaio 20 e o conteúdo reacional do ensaio 33 que foi realizado em descontínuo. Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Figura 22, Figura 23 e Figura 24, respectivamente. Além disso, o valor dos picos que presentes em cada um dos espectros encontram-se resumidos na Tabela 33.

Tabela 33- Resultados obtidos na espectroscopia de massa para os ensaios 14, 20 e 33.

Ensaio	Pico ($\times 10^{-6}$)							
	97	99	118	129	139	140	201	203
14	7,1	4,5	3,9	2,0	1,4	-	2,53	-
20	1,3	1,3	1,7	-	2,3	1,3	1,4	2,8
33	-	6,6	2,6	1,2	6,1	-	1,8	1,8

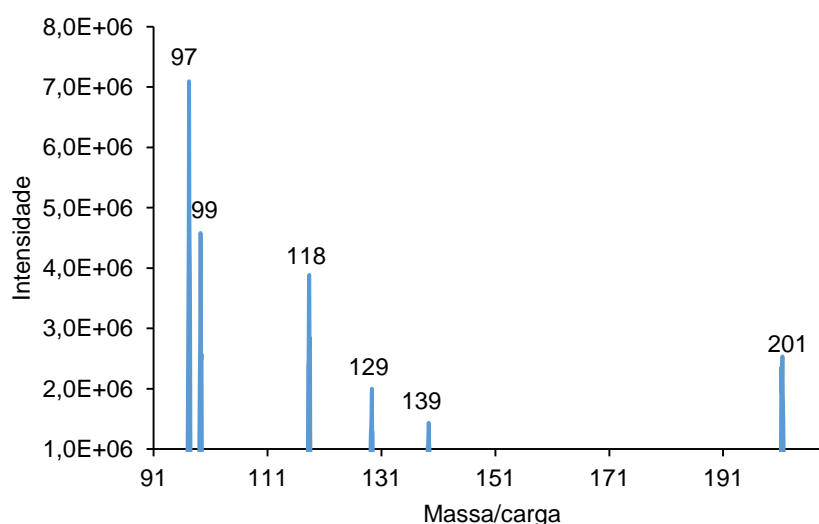


Figura 22- Espectro de massa da amostra do destilado do ensaio 14.

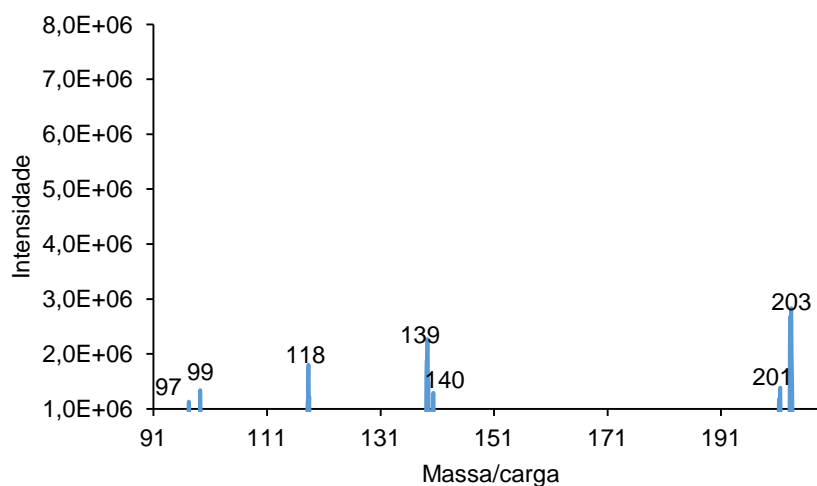


Figura 23- Espectro de massa da amostra da água de lavagem de sólido do ensaio 20.

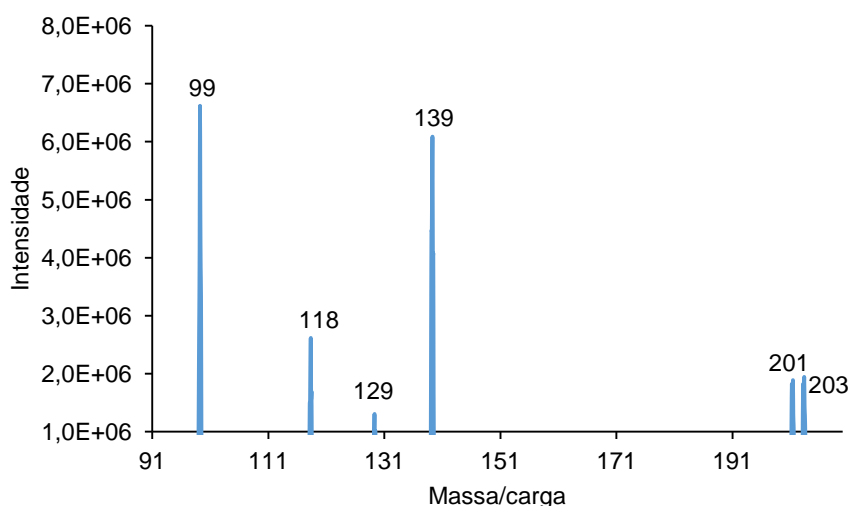


Figura 24- Espectro de massa da amostra do conteúdo reacional do ensaio 33.

Com base quer nos resultados exemplificados, quer nas figuras anteriores, quer na tabela, onde se encontram resumidos a intensidade dos picos presentes em cada espectro é possível observar que no caso dos ensaios 14 e 20 existe um pico cujo valor do rácio massa e carga é igual a 97 o que indica a presença de furfural, uma vez que, e tal como mencionado no capítulo anterior do presente trabalho, a massa molecular do furfural é 96 g/mol e os espectros apresentados foram obtidos em ionização positiva.

É de notar que o pico cujo valor de rácio massa e carga é igual a 99 também poderá pertencer ao furfural bastando para isso que uma das duplas ligações presentes na estrutura química deste composto se encontre protonada.

No entanto, e se se tiver em consideração o valor do pH de cada uma das amostras, verifica-se que o destilado 14 tem o valor de pH mais baixo ao passo que o ensaio 20 tem o valor de pH mais elevado. Desta forma, e considerando a definição de pH seria de esperar que, de entre os espectros apresentados, o pico com maior intensidade fosse obtido para o ensaio 20, uma vez que o valor de pH mais elevado poderia indicar que existia menos H^+ em solução uma vez que estaria a dupla protonada, o que tendo em conta os resultados apresentados não se confirma.

Tendo por base a informação disponível na literatura, sabe-se que existem diversos compostos que se poderão formar quer por reações secundárias que ocorrem no presente método de obtenção de furfural quer pela própria degradação deste composto, nomeadamente, o anidrido maleico ($C_4H_2O_3$) e o álcool furfúrico ($C_5H_6O_2$), uma vez que têm uma massa molecular de 98 g/mol.

Considerou-se, então, que o pico 99 não corresponderia ao furfural com uma das ligações duplas protonada, mas sim a um dos compostos supramencionados. Assim, conclui-se que, no ensaio 33 realizado em descontinuo, o furfural não se encontra presente, ou pelo menos o seu pico não tem intensidade suficiente para se distinguir da linha de base. Este facto está em linha com os valores de concentração muito baixos determinados pela outra técnica.

Considerando os picos 118 e 129 pode-se admitir que estes pertencem ao ácido maleico ($C_4H_4O_4$) e a hidroxometilfurfural (HMF, $C_6H_6O_3$), respetivamente, isto se se considerar que em ambos os casos a dupla se encontra protonada. É de notar que se indicam estes dois compostos uma vez que no caso do ácido maleico a formação deste composto ocorre devido à oxidação do furfural em meio ácido ao passo que o HMF se pode formar partindo de substratos orgânicos como matéria-prima e fazendo um ataque ácido, como o método usado no presente trabalho [70].

Tendo em conta os picos 201 e 203 admite-se que estes possam corresponder a compostos formados devido a resinificação do furfural que pode ocorrer em meio ácido ou sob diversas condições como atmosfera inerte ou na presença de oxigénio e mesmo em meio aquoso ou anidro, tal como referido anteriormente no presente capítulo [67].

5- Resultados e discussão dos ensaios de extração de sílica

Tal como mencionado anteriormente, o presente trabalho teve como objetivo a valorização de compostos orgânicos, nomeadamente, a casca de arroz, através da produção de furfural e posterior extração de sílica. Apresenta-se, de seguida, o conjunto de resultados obtidos no passo da extração de sílica, cujo único substrato utilizado foi a casca de arroz processada ou original e com ou sem tratamento térmico prévio.

Como descrito anteriormente no capítulo do procedimento experimental (Capítulo 3) a extração da sílica da casca de arroz em meio básico foi levada a cabo à temperatura de ebulição da mistura, à pressão atmosférica, sob agitação e utilizou-se uma solução aquosa de NaOH, 1 M, sendo o volume desta constante em todos os ensaios e igual a 60 mL. Estes parâmetros foram os únicos que se mantiveram inalterados ao longo de todos os ensaios uma vez que se variou quer o substrato utilizado quer a massa deste, bem como o volume de titulante. Além disso, em alguns dos ensaios realizados utilizou-se ainda um tratamento com etanol.

As condições experimentais utilizadas em cada um dos ensaios realizados encontram-se esquematizadas na Tabela 34.

Tabela 34- Condições experimentais dos ensaios para extração de sílica.

Ensaio	Substrato	$m_{\text{substrato}}$ (g)	Filtração	Titulante (2M)	$V_{\text{titulante}}$ (mL)	
					Quente	Frio
1	Resíduo				50	
2	Casca de arroz				15	
3	Resíduo	8,00	Frio	H ₂ SO ₄	11,3	
4	Casca de arroz				10,6	
5			9,3			
6		4,64	17,6			
7	Cinza de casca de arroz	8,00	5,5 3,5			
8	Cinza de resíduo	3,41	6,0 8,0			
9	Resíduo	8,00	5,0 5,0			
10			Quente	HCl	2,5	
11	Casca de arroz	16,0			7,5 14,2	
12		7,25	6,4 5,7			
13	Cinza de resíduo	7,43	4,1 8,0			
14		6,68		H ₂ SO ₄	6,3	5,4

Nestes ensaios foi usado como substrato para a extração de sílica, o resíduo sólido que permaneceu no reator após o processo de produção de furfural partindo da casca de arroz como matéria-prima.

Com base no procedimento experimental descrito no capítulo anterior calculou-se o rendimento dos diversos ensaios realizados. Na Tabela 35 apresentam-se os resultados obtidos unicamente para os ensaios cujo procedimento experimental deu origem a sílica-gel, uma vez que nos restantes ensaios o filtrado permaneceu na forma de solução, ou seja, não formando nenhum gel.

Tabela 35- Resultados obtidos para a massa e para o rendimento do tratamento com NaOH em sílica.

Ensaio	Substaracto	$m_{\text{sílica}}$ (g)	η (%)
7	Cinza de casca de arroz	5,68	71
8	Cinza de resíduo	2,11	62
9	Resíduo	0,02	0,3
10	Casca de arroz	2,14	13
12		6,15	85
13	Cinza de resíduo	7,15	96
14		6,40	96

Com base nos resultados apresentados anteriormente, é possível verificar que o rendimento é bastante elevado para os ensaios cujo material de partida é cinza, isto é, casca ou resíduo depois de submetido a elevadas temperaturas na mufla. As diferenças nos valores de rendimento podem estar relacionadas com perdas de sólido na filtração, ou seja, sólido que poderá ter ficado no papel de filtro aquando do passo de lavagem quer do gel quer da sílica depois de seca.

Considerando apenas os ensaios cuja matéria-prima não foi previamente levada à mufla (ensaios 9 e 10) verifica-se que o gel obtido (Figura 25 (a) e (c)) apresenta um aspeto diferente ao gel obtido a partir da mesma matéria-prima quando esta foi previamente levada à mufla (Figura 25 (b) e (d)). Esta diferença é devida à presença de compostos orgânicos aos quais a sílica se encontra ligada formando complexos orgânicos, o que está de acordo com os resultados apresentados na literatura [71].

Quanto ao ensaio cuja matéria-prima utilizada foi o resíduo sólido obtido após a produção de furfural (ensaio 9) verifica-se que o valor do rendimento do tratamento com NaOH é muito baixo. Tal facto, tendo em conta o baixo pH do resíduo, é possivelmente devido à solução de NaOH adicionada não ter sido suficiente para neutralizar a acidez do resíduo e realizar o ataque básico ao substrato.

É importante notar que no caso em que se usou o resíduo como matéria-prima na extração da sílica a formação do gel não ocorreu de imediato, isto é, não se formou gel no dia em que se fez a titulação com H_2SO_4 , tendo surgido uns dias depois.

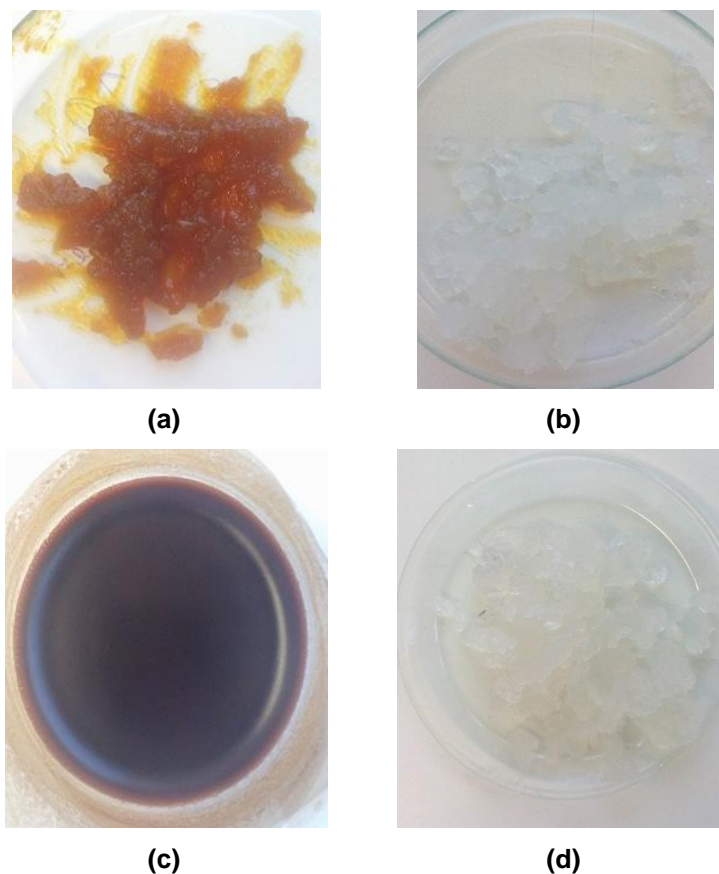


Figura 25- Sílica gel obtida em dois ensaios onde se usou: **(a)** casca de arroz, **(b)** cinza de casca de arroz, **(c)** resíduo após extração de furfural e **(d)** cinza de resíduo.

Através dos resultados apresentados anteriormente, conclui-se que é possível extrair sílica partindo de qualquer um dos quatro substratos como matéria-prima. No entanto, o valor do rendimento para obtenção deste sólido é mais elevado quando se parte da cinza como matéria-prima.

5.1 Difração de raio-X

Realizaram-se análises de difração de raio-X às diferentes amostras finais e aos sólidos obtidos após o tratamento da mufla quer da casca de arroz quer do resíduo sólido resultante do processo de produção de furfural.

Verificou-se que em todas as amostras à exceção de duas, que serão identificadas de seguida, a sua composição era composta exclusivamente por sílica (SiO_2).

Apresenta-se na Figura 26 a título de exemplo, um difratograma de raio-X realizado a uma das amostras sólidas obtidas.

Através do difratograma representado na figura seguinte verifica-se que este pertence a uma substância não cristalina ou amorfa, uma vez que não apresenta picos definidos, o que também pode ser corroborado pelo facto do difratograma apresentar um pico com largura ampla entre os ângulos de difração (2θ) 20° e 30° [72].

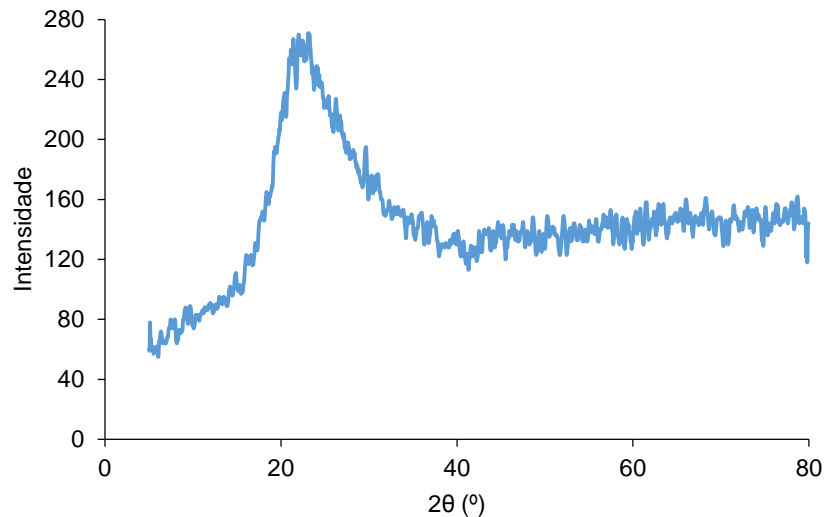


Figura 26- Exemplo de difratograma de raio-X obtido.

5.1.1 Tratamento com NaOH

Na Figura 27 apresenta-se a fotografia obtida ao microscópio do produto resultante do tratamento com NaOH para extração de sílica partindo da casca de arroz como matéria-prima.

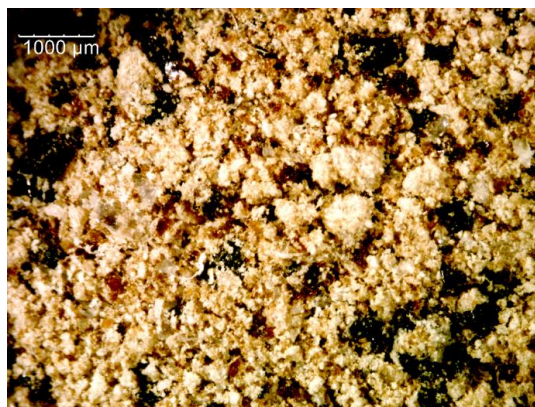


Figura 27- Sólido obtido após tratamento com NaOH (1 M) e posterior titulação com HCl (2 M) partindo da casca de arroz.

Com base na figura apresentada anteriormente é possível verificar que a sílica obtida apresenta uma coloração amarela e as partículas sólidas encontram-se aglomeradas, sendo que este aspeto está relacionado com o facto da sílica se encontrar ligada a compostos orgânicos, tal como previamente explicado.

Por outro lado, e após a realização da análise de difração de raio-X feita à amostra supramencionada verificou-se que esta possuía NaCl juntamente com SiO₂ na sua composição. O difratograma encontra-se no Anexo VI.

O resultado obtido ocorre devido a uma lavagem de sólido que não foi feita corretamente, sendo que a formação deste sal ocorre devido à adição de uma certa quantidade de ácido a uma solução aquosa de silicato de sódio (Na_2SiO_3), onde ocorre, posteriormente, a formação de um gel de sílica que contém aprisionado na sua rede o sal que se forma aquando desta titulação. Assim, e uma vez que no presente ensaio se utilizou HCl 2 M ocorreu precipitação de NaCl aquando da formação do gel.

5.1.2 Tratamento com mufla

Na Figura 28 apresentam-se as fotografias ao microscópio dos sólidos obtidos após serem levados à mufla, utilizando o programa de temperaturas mencionado anteriormente no Capítulo 3 do presente trabalho, quer para a casca de arroz quer para o resíduo sólido obtido após produção de furfural.

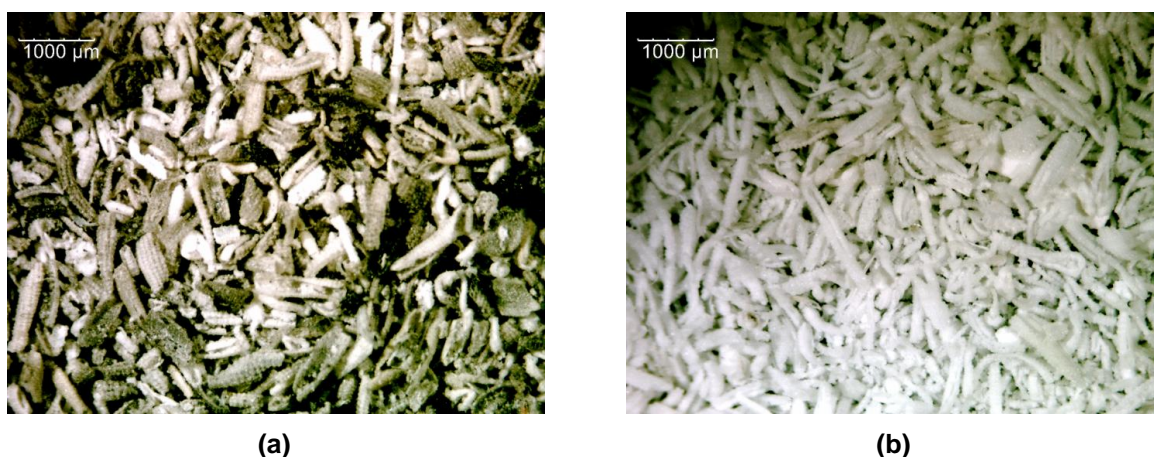


Figura 28-Sólido obtido após mufla: **(a)** casca de arroz e **(b)** resíduo sólido após extração de furfural.

Considerando as fotografias apresentadas na figura anterior verifica-se que a aparência do sólido obtido é bastante semelhante em ambos os casos, ou seja, são ambos, alongados e estreitos. No entanto, o sólido obtido a partir da casca de arroz apresenta algumas partes mais escuras ao passo que o sólido obtido a partir do resíduo é maioritariamente branco.

Este facto está relacionado com o tratamento feito anteriormente ao resíduo, isto é, enquanto a casca de arroz foi levada diretamente à mufla o resíduo sólido sofreu um ataque ácido para produção de furfural, sendo que este passo eliminou as impurezas presentes na casca de arroz, como por exemplo o potássio, que quando sujeitas a altas temperaturas formam partículas escura [73].

5.1.3 Tratamento com mufla e com NaOH

A Figura 29 mostra o sólido obtido quando o substrato (casca de arroz ou resíduo sólido) foi previamente tratado na mufla e posteriormente sujeito ao tratamento com NaOH para extração da sílica.

Considerando os resultados apresentados na figura seguinte é possível verificar que o sólido obtido é semelhante em ambos os casos não tendo, portanto, influência o tipo de substrato utilizado após a ida à mufla, sendo que a única diferença encontrada nos dois ensaios esquematizados corresponde ao rendimento em furfural, estando a razão explicada anteriormente no presente trabalho.

Comparando os casos anteriores com o sólido presente na Figura 29 verifica-se que após o tratamento na mufla e o tratamento com NaOH o sólido obtido apresenta não só um tamanho de grão maior como também alguns destes têm um aspeto vítreo o que pode ser devido a conterem água no seu interior, isto porque a moagem após a primeira secagem, tal como descrito previamente no capítulo do Procedimento experimental do presente trabalho, não ter sido eficiente.

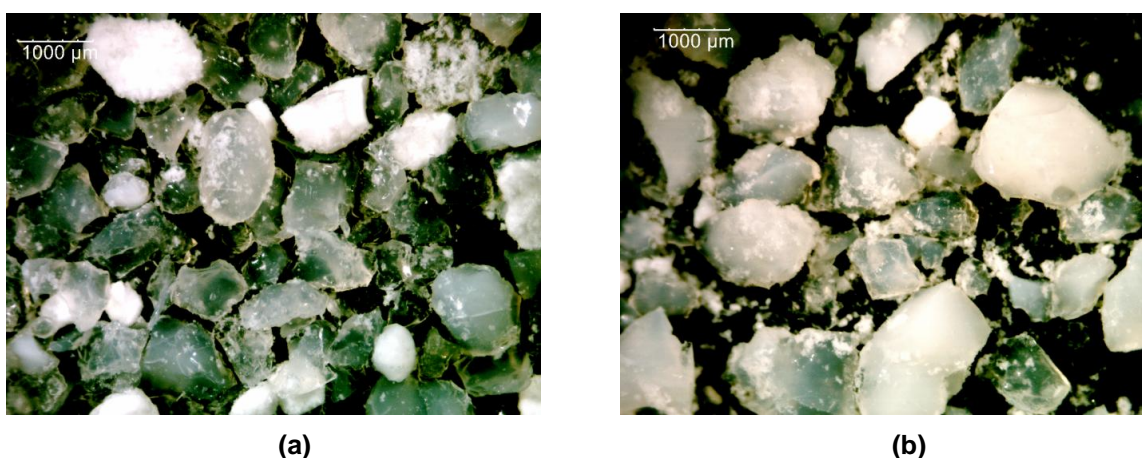
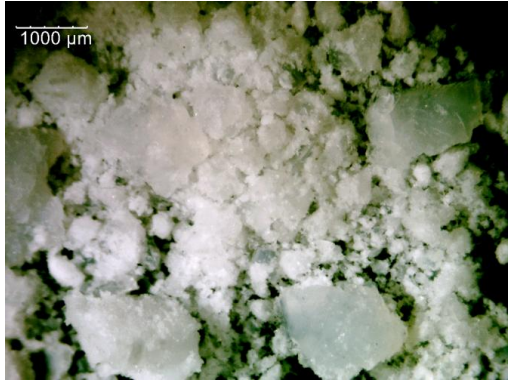


Figura 29- Sólido obtido após mufla e tratamento com NaOH: **(a)** casca de arroz e **(b)** resíduo sólido após extração de furfural.

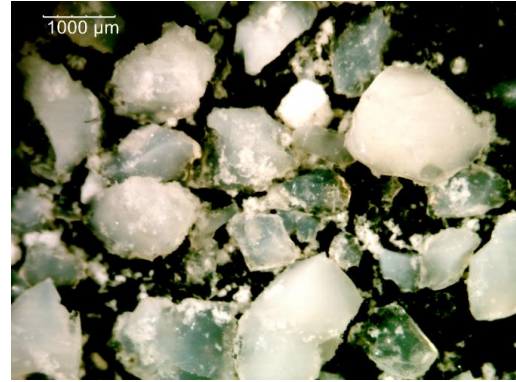
Estudo da influência do tipo de catalisador utilizado

Considerando apenas o resíduo sólido após extração de furfural, estudou-se a influência do tipo de catalisador utilizado na produção deste composto nesta fase do trabalho, e conclui-se através dos difratogramas de raio-X realizados, que não existiria qualquer tipo de diferença nos compostos formados entre os resultados obtidos para os diferentes ensaios. Assim, a única diferença observada encontra-se explicitada na Figura 30.

Através da figura seguinte é visível que o tamanho de grão é diferente em ambos os casos, sendo que se atribuí este facto não ao tipo de catalisador utilizado aquando da produção de furfural, mas sim à deficiente moagem de sólido após secagem parcial do gel, sendo que estas diferenças de moagem ocorreram devido ao tempo de secagem inicial, isto é, quanto mais tempo se deixar o gel de sílica a secar sem que seja retirado da estufa e moído mais água este vai conter nos grãos formados e, portanto, apresentar um aspeto próximo da imagem presente na Figura 30 (b) e não um aspeto de pó tal como está explicitado na Figura 30 (a).



(a)



(b)

Figura 30- Sólido obtido após mufla e tratamento com NaOH onde, na produção de furfural, se utilizou: **(a)** $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e **(b)** NaCl.

6- Conclusões e perspectiva de trabalho futuro

Neste trabalho estudou-se o uso da casca de arroz, num processo integrado para produção de furfural e sílica. Como matéria-prima na produção de furfural foram estudados outros substratos, nomeadamente a folha de videira, a relva e a serradura.

Dos ensaios realizados referentes à produção de furfural, usando como matéria-prima a casca de arroz concluiu-se que as condições que maximizavam a produção deste composto (rendimento de 9,1 %), correspondiam ao uso de 25 g de NaCl (dissolvido) como catalisador e a uma concentração total de HCl igual a 5,4 M, adicionado gota-a-gota ao meio reacional. No entanto, concluiu-se, ainda, que este modo de adição de ácido não era o mais fiável, uma vez que o gotejamento da solução aquosa de HCl não era uniforme ao longo da reação.

Estudou-se ainda a formação de furfural ao longo do ensaio, ou seja, foi-se recolhendo o destilado em frações e analisando separadamente esses volumes de amostra. Os resultados obtidos permitiram concluir que, as primeiras duas amostras recolhidas apresentavam uma concentração em furfural mais elevada face às restantes frações recolhidas, ou seja, em geral a maior produção de furfural ocorria nos instantes iniciais da reação.

Com base nestes resultados concluiu-se que a coloração que as amostras recolhidas apresentavam era devido à presença de furfural. No entanto, nos ensaios onde se utilizaram cloretos metálicos como catalisadores, a coloração devido à presença do furfural ficou disfarçada pela cor de outro composto que se formou e que conferiu às amostras um tom mais escuro. No caso do ensaio com $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a primeira amostra apresenta uma coloração semelhante à correspondente amostra quando se usa qualquer um dos outros catalisadores mencionados, no entanto, o valor de rendimento em furfural é bastante inferior.

Nos ensaios realizados em descontínuo concluiu-se que os baixos valores de rendimento obtidos ocorrem devido a reações secundárias que promovem a destruição do furfural, por exemplo resinificação. Por outro lado, estes resultados negativos também podem ser explicados pela possibilidade da reação de formação do furfural ser controlada pelo equilíbrio. Esta segunda hipótese também justificaria os rendimentos iguais obtidos para os ensaios cujo tempo de reação variou.

Comparando os resultados dos ensaios realizados em contínuo e em descontínuo concluiu-se que o furfural deve ser produzido em contínuo, uma vez que este composto vai sendo retirado do meio reacional. Quanto aos ensaios realizados em contínuo pode concluir-se que, no método utilizado no presente trabalho, o tempo de reação não está relacionado com a produção de furfural.

Tendo em conta todos os substratos utilizados na produção de furfural concluiu-se que a utilização da relva permite a obtenção de uma maior quantidade deste composto, o que está de acordo com a literatura, uma vez que é o substrato que possui uma maior percentagem de hemicelulose na sua composição.

Considerando os resultados obtidos para a produção de sílica, verificou-se que a extração deste composto é maximizada quando se eliminam os orgânicos do substrato utilizado levando-o a uma mufla. Concluiu-se ainda, que após eliminação dos orgânicos quer se faça tratamento com NaOH ou não, a pureza da sílica é praticamente idêntica, diferindo no aspecto microscópico que esta apresenta. Assim, concluiu-se que esta diferença no aspecto da sílica obtida ocorre devido ao tratamento com NaOH que destrói a matriz da casca de arroz, o que não acontece com o tratamento na mufla. Além disso, realizou-se o tratamento com NaOH, porque este promove a eliminação dos metais presentes na cinza utilizada como matéria-prima, uma vez que a maior parte destes tem tendência a precipitar ficando retidos no papel de filtro aquando da filtração do conteúdo reacional após o ataque básico.

Dos ensaios efetuados verificou-se que o processo integrado de produção de furfural e de sílica permite obter 2,3 g de furfural e 6,4 g de sílica a partir de 25 g de casca de arroz.

No seguimento do trabalho realizado e como trabalho futuro seria interessante neutralizar o resíduo sólido obtido após produção de furfural e tentar obter a sílica a partir do substrato sólido sem tratamento na mufla para eliminação dos orgânicos. Seria também interessante poder explorar outras técnicas para identificação e quantificação do furfural e de outros compostos orgânicos formados no processo.

7- Referências bibliográficas

- [1] Zemnukhova, L. A. *et al.*, «Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw», *Inorg. Mater.*, vol. 50, n. 1, pp. 75–81, 2014.
- [2] Mansilla, H. D., Baeza, J., Urzúa, S., Maturana, G., Villasefior, J. e Durfin, N., «Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production», *Bioresour. Technol.*, vol. 66, pp. 189–193, 1998.
- [3] Zemnukhova, L. A., Babushkina, T. A., Klimova, T. P., Ziatdinov, A. M. e Kholomeiydik, A. N., «Structural Features of Amorphous Silica from Plants», *Appl. Magn. Reson.*, vol. 42, n. 4, pp. 577–584, 2012.
- [4] Zemnukhova, L. A., Egorov, A. G., Fedorishcheva, G. A., Barinov, N. N., Sokol'nitskaya, T. A. e Botsul, A. I., «Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste», *Inorg. Mater.*, vol. 42, n. 1, pp. 24–29, 2006.
- [5] Rong, C. *et al.*, «Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts», *Carbohydr. Res.*, vol. 350, pp. 77–80, 2012.
- [6] «Rice - Statistics & Facts». Disponível em: <https://www.statista.com/topics/1443/rice/>. [Acedido: 29-Abr-2018].
- [7] Nogueira, C. A. e Margarido, F., «Production and Characterisation of Amorphous Silica», 2012.
- [8] Todkar, B. S., Deorukhkar, O. A. e Deshmukh, S. M., «Extraction of Silica from Rice Husk», *Int. J. Eng. Res. Dev.*, vol. 12, n. 3, pp. 2278–67, 2016.
- [9] Miranda, M. S. D. E., «SÍNTESE DE CIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA CASCA DE ARROZ», 2007.
- [10] Ali, M. *et al.*, «Effect of leaching with 5-6 N H₂SO₄ on thermal kinetics of rice husk during pure silica recovery», *J. Adv. Res.*, vol. 7, n. 1, pp. 47–51, 2016.
- [11] Bogeshwaran, K., Kalaivani, R., Ashraf, S., Manikandan, G. N. e Prabhu, G. E., «Production of silica from rice husk», *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 6, n. 9, pp. 4337–4345, 2014.
- [12] Singh, D., Kumar, R., Kumar, A. e Rai, K. N., «Synthesis and characterization of rice husk silica, silica-carbon composite and H₃PO₄ activated silica», *Ceramica*, vol. 54, n. 330, pp. 203–212, 2008.
- [13] Bakar, R. A., Yahya, R. e Gan, S. N., «Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk», *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 189–195, 2016.
- [14] Ribeiro, P. R., Carvalho, J. ., Geris, R., Queiroz, V. e Fascio, M., «Furfural- da biomassa ao laboratório de química orgânica», vol. 34, n. 8, pp. 1–12, 2017.
- [15] Danon, B., Marcotullio, G. e De Jong, W., «Mechanistic and kinetic aspects of pentose

- dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis», *Green Chem.*, vol. 16, n. 1, pp. 39–54, 2014.
- [16] Stenhouse, J., «On the Oils Produced by the Action of Sulphuric Acid upon Various Classes of Vegetables.», pp. 467–480, 1850.
- [17] Brownlee, H. J. e Miner, C. S., «Industrial Development of Furfural», *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, n. 2, pp. 201–204, 1948.
- [18] Montané, D., Salvadó, J., Torras, C. e Farriol, X., «High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production», *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, n. 4, pp. 295–304, 2002.
- [19] Eseyin, A. E. e Steele, P. H., «An overview of the applications of furfural and its derivatives», *Int. J. Adv. Chem.*, vol. 3, n. 2, p. 42, 2015.
- [20] Yang, W., Li, P., Bo, D. e Chang, H., «The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production», *Carbohydr. Res.*, vol. 357, pp. 53–61, 2012.
- [21] Bhaumik, P. e Dhepe, P. L., «Exceptionally high yields of furfural from assorted raw biomass over solid acids», *RSC Adv.*, vol. 4, n. 50, pp. 26215–26221, 2014.
- [22] Rahman, S. H. A., Choudhury, J. P. e Ahmad, A. L., «Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid», *Biochem. Eng. J.*, vol. 30, n. 1, pp. 97–103, 2006.
- [23] Lavarack, B. P., Griffin, G. J. e Rodman, D., «The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products», *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, n. 5, pp. 367–380, 2002.
- [24] Herrera, A., Téllez-Luis, S. J., Ramírez, J. A. e Vázquez, M., «Production of xylose from sorghum straw using hydrochloric acid», *J. Cereal Sci.*, vol. 37, n. 3, pp. 267–274, 2003.
- [25] Rodríguez-Chong, A., Ramírez, J. A., Garrote, G. e Vázquez, M., «Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: A kinetic assessment», *J. Food Eng.*, vol. 61, n. 2, pp. 143–152, 2004.
- [26] Vázquez, M., Oliva, M., Téllez-Luis, S. J. e Ramírez, J. A., «Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production», *Bioresour. Technol.*, vol. 98, n. 16, pp. 3053–3060, 2007.
- [27] Campos Molina, M. J., Mariscal, R., Ojeda, M. e López Granados, M., «Cyclopentyl methyl ether: A green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural», *Bioresour. Technol.*, vol. 126, pp. 321–327, 2012.
- [28] Gürbüz, E. I., Wettstein, S. G. e Dumesic, J. A., «Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents», *ChemSusChem*, vol. 5, n. 2, pp. 383–387, 2012.
- [29] Yang, Y., Hu, C. W. e Abu-Omar, M. M., «Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass

- using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in biphasic media via xylose isomerization to xylulose», *ChemSusChem*, vol. 5, n. 2, pp. 405–410, 2012.
- [30] Weingarten, R., Tompsett, G. A., Conner, W. C. e Huber, G. W., «Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites», *J. Catal.*, vol. 279, n. 1, pp. 174–182, 2011.
- [31] Hua, D. *et al.*, «Preparation of solid acid catalyst packing AAO/SBA-15-SO₃H and application for dehydration of xylose to furfural», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, n. 4, pp. 1395–1399, 2013.
- [32] Tao, F., Song, H. e Chou, L., «Efficient process for the conversion of xylose to furfural with acidic ionic liquid», *Can. J. Chem.*, vol. 89, n. 1, pp. 83–87, 2011.
- [33] Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A. e Laosiripojana, N., «Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO₂, ZrO₂ and mixed-oxide TiO₂-ZrO₂ under hot compressed water (HCW) condition», *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n. 11, pp. 4179–4186, 2010.
- [34] Ahola, J. e Tanskanen, J., «Kinetics of Xylose Dehydration into Furfural in Formic Acid Kaisa Lamminpa a», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n. 18, pp. 6297–6303, 2012.
- [35] Yang, W., Li, P., Bo, D., Chang, H., Wang, X. e Zhu, T., «Optimization of furfural production from d-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system», *Bioresour. Technol.*, vol. 133, pp. 361–369, 2013.
- [36] Binder, J. B., Blank, J. J., Cefali, A. V. e Raines, R. T., «Synthesis of furfural from xylose and xylan», *ChemSusChem*, vol. 3, n. 11, pp. 1268–1272, 2010.
- [37] Vomstein, T., Grande, P. M., Leitner, W. e Domínguezdemaría, P., «Iron-catalyzed furfural production in biobased biphasic systems: From pure sugars to direct use of crude xylose effluents as feedstock», *ChemSusChem*, vol. 4, n. 11, pp. 1592–1594, 2011.
- [38] Huber, G. W., Chheda, J. N., Barrett, C. J. e Dumesic, J. A., «Chemistry: Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates», *Science (80-.)*, vol. 308, n. 5727, pp. 1446–1450, 2005.
- [39] Mamman, A. S. *et al.*, «Furfural: Hemicellulose/xylose- derived biochemical», *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, pp. 438–454, 2008.
- [40] Chun'ai, D., Bo, L., Girisuta, B. e Heeres, H. J., «Research Progress on Furfural Residues Recycling: A Literature Review», em *Paper presented at the International Conference on Environmental Engineering and Applications (ICEEA)*., 2010.
- [41] Zemnukhova, L. A., Babushkina, T. A., Ziatdinov, A. M. e Kholomeidik, A. N., «Impurity paramagnetic Fe(III) and Mn(II) centers in samples of amorphous silica of different origin», *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 85, n. 7, pp. 1011–1016, 2012.

- [42] Fernandes, I. J. *et al.*, «Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods», *Mater. Res.*, vol. 20, n. suppl 2, pp. 512–518, 2017.
- [43] Prudêncio Jr, L. ., Santos, S. e Dafico, D. A., «Cinza da Casca de Arroz», em *Utilização de Resíduos na Construção Habitacional*, vol. 4, 2003, pp. 248–261.
- [44] Kalapathy, U., Proctor, A. e Shultz, J., «A simple method for production of pure silica from rice hull ash», *Fuel Energy Abstr.*, vol. 42, n. 1, p. 45, 2001.
- [45] Haq, I. U., Akhtar, K. e Malik, A., «Effect of experimental variables on the extraction of silica from the rice husk ash», *J.Chem.Soc.Pak*, vol. 36, n. 3, pp. 382–387, 2014.
- [46] Mittal, D., «Silica from ash», *Resonance*, vol. 2, n. 7, pp. 64–66, 1997.
- [47] Liu, N., Huo, K., McDowell, M. T., Zhao, J. e Cui, Y., «Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes», *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–7, 2013.
- [48] Cui, Y. e Lieber, C. M., «Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks», *Science (80-)*, vol. 291, n. 5505, pp. 851–853, 2001.
- [49] Priolo, F. *et al.*, «Optical gain in silicon nanocrystals.», *Nature*, vol. 408, n. 6811, pp. 440–4, 2000.
- [50] Lin, V. S. Y., Motesharei, K., Dancil, K. P. S., Sailor, M. J. e Ghadiri, M. R., «A porous silicon-based optical interferometric biosensor», *Science (80-)*, vol. 278, n. 5339, pp. 840–843, 1997.
- [51] Tian, B. *et al.*, «Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources», *Nature*, vol. 449, n. 7164, pp. 885–889, 2007.
- [52] Chan, C. K. *et al.*, «High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n. 1, pp. 31–35, 2008.
- [53] Hatchard, T. D. e Dahn, J. R., «In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n. 6, p. A838, 2004.
- [54] Madrid, R., Nogueira, C. A. e Margarido, F., «Production and Characterisation of Amorphous Silica from Rice Husk Waste», *4th Int. Conf. Eng. Waste Biomass Valoris.*, pp. 10–12, 2012.
- [55] Babaso, P. N. e Sharanagouda, H., «Rice Husk and Its Applications: Review», *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, vol. 6, n. 10, pp. 1144–1156, 2017.
- [56] Binder, J. B., Blankc, J. J., Cefalid, A. V. e Ronald, T. R., «Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan», vol. 3, n. 11, pp. 1268–1272, 2015.
- [57] Ong, H. K. e Sashikala, M., «Identification of furfural synthesized from pentosan in rice husk», *J. Trop. Agric. food Sci.*, vol. 35, n. 2, pp. 305–312, 2007.

- [58] Foley, W. M., Sanford, G. E. e McKennis, H., «The Mechanism of the Reaction of Aniline with Furfural in the Presence of Acid», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, n. 21, pp. 5489–5491, 1952.
- [59] Stillings, R. A. e Browning, B. L., «Photocolorimetric Determination of Furfural», *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.*, vol. 12, n. 9, pp. 499–502, 1940.
- [60] Youngburg, G. e Pucher, G., «A colorimetric method for estimation of furfural», *J. Biol. Chem.*, vol. 61, pp. 741–746, 1924.
- [61] Nascimento, R. F., Cerroni, J. L., Cardoso, D. R., Lima Neto, B. S. e Franco, D. W., «Comparação dos métodos oficiais de análise e cromatográficos para a determinação dos teores de aldeídos e ácidos em bebidas alcoólicas», *Ciênc. Tecnol. Aliment. vol. 18 n. 3 Campinas*, pp. 350–356, 1998.
- [62] Ariffin, A. A., Soom, R. M., Boo, H., Loi, C., Chai, Y. e Abdulkarim, S. M., «Detection and determination of furfural in crude palm oil», *J. Food, Agric. Environ.*, vol. 7, n. April, p. 136–138., 2009.
- [63] Urban, P. L., «Quantitative mass spectrometry: an overview», *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 374, n. 2079, p. 20150382, 2016.
- [64] Madrid, M. del R., «Estudo das características físico-químicas da casca de arroz e cinzas de casca de arroz. Casos de aplicação», 2009.
- [65] Ivanov, P., Pashev, P., Hristov, Y., Bogdanov, B. I. e Raykova, R., «Syntesis of silica xerogel», *Sci. Work Russ. Univ.*, vol. 52, n. 10.1, pp. 65–68, 2013.
- [66] «Geochemical Instrumentation and Analysis». [Em linha]. Disponível em: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. [Acedido: 15-Out-2018].
- [67] Gandini, A. e Belgacem, M. N., «Furans in polymer chemistry», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, n. 6, pp. 1203–1379, 1997.
- [68] Saini, J. K., Saini, R. e Tewari, L., «Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments», *3 Biotech*, vol. 5, n. 4, pp. 337–353, 2015.
- [69] Aigbomian, E. P., «Development of Wood-Crete from Hardwood and Softwood Sawdust», *Open Constr. Build. Technol. J.*, vol. 7, n. 1, pp. 108–117, 2013.
- [70] Ferreira, J. C., «Análise técnica dos processos de uma etapa e parametrização do processo de duas etapas de produção de furfural», FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA – FAENQUIL, 2002.
- [71] Arefieva, O. D., Zemnukhova, L. A., Kovshun, A. A. e Kovekhova, A. V., «Processing Methods of Alkaline Hydrolysate from Rice Husk», *Rice Sci.*, vol. 24, n. 4, pp. 235–240, 2017.

- [72] Kamath, S. R. e Proctor, A., «Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization», *Cereal Chem.*, vol. 75, n. 4, pp. 484–487, 1998.
- [73] Battezzore, D., Bocchini, S., Alongi, J. e Frache, A., «Rice husk as bio-source of silica: Preparation and characterization of PLA-silica bio-composites», *RSC Adv.*, vol. 4, n. 97, pp. 54703–54712, 2014.

Anexos:

Anexo I — Espectro: resultado obtido na análise por EDS à casca de arroz

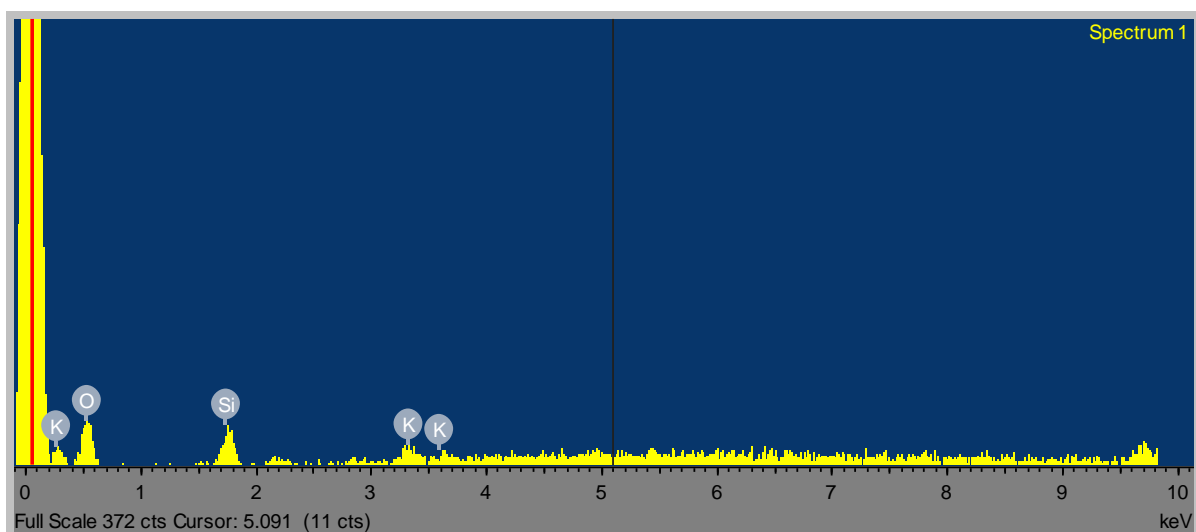


Figura 31- Espectro obtido na análise feita à casca de arroz.

Anexo II — Construção da reta de calibração para determinação da concentração de furfural em cada ensaio, pelo método C da espectrofotometria

Reta de calibração

Tabela 36- Absorvância obtida para cada um dos padrões.

Padrão	Concentração (g/L)	Absorvância	Reta de calibração
P1	8,2	1,165	$Abs=1,4 \times 10^{-1} C_{\text{furfural}} + 2,1 \times 10^{-2}$ $R^2=0,9923$
P2	6,0	0,825	
P3	3,7	0,604	
P4	1,2	0,180	
P5	0	0	

Massa pesada da solução mãe para preparação dos padrões

Tabela 37- Massa pesada da solução-mãe e respectiva massa de furfural para preparação dos padrões.

Padrão	$m_{\text{solução-mãe}} \text{ (g)}$	$m_{\text{furfural}} \text{ (g)}$
P1	0,6923	$4,1 \times 10^{-2}$
P2	0,5047	$3,0 \times 10^{-2}$
P3	0,3107	$1,9 \times 10^{-2}$
P4	0,1039	$6,2 \times 10^{-3}$
P5	0	0

Anexo III — Estudo da produção de furfural ao longo do tempo

Ensaio 43

Tabela 38- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.

Amostra	$\text{pH}_{\text{destilado}}$	$\text{pH}_{\text{amostra}}$	$V_{\text{amostra}} \text{ (mL)}$	$m_{\text{furfural}} \text{ (g)}$	Tempo decorrido (min)
1º	-0,51	0,98	25	5,0	24
2º	-0,78	1,00	25	8,6	18
3º	-1,09	0,99	25	0,1	18
4º	-1,31	1,13	25	0,1	20
5º	-1,4	1,12	25	0,1	20
6º	-1,42	0,98	25	0,0	20

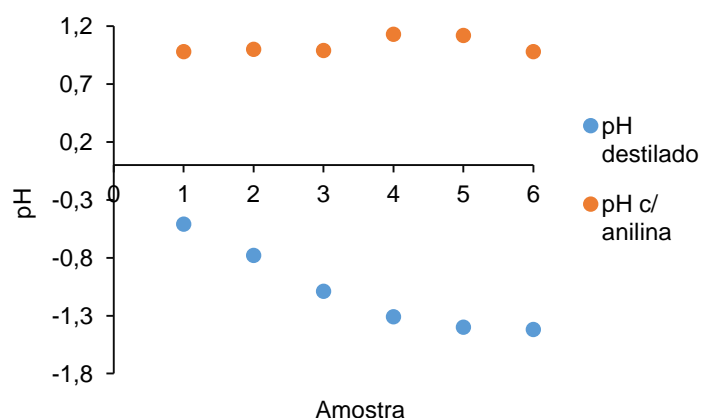


Figura 32- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz e o ácido foi HCl a 5,4 M.

Ensaio 48

Tabela 39- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida (em mL), da massa de furfural (em g), e do tempo decorrido (em min).

Amostra	pH _{destilado}	pH _{amostra}	V _{amostra} (mL)	m _{furfural} (g)	Tempo decorrido (min)
1 ^o	-1,12	1,01	25	0,8	33
2 ^o	-1,19	0,97	27	0,1	29
3 ^o	-1,25	0,99	25	0,1	29
4 ^o	-1,22	1,03	26	0,0	29
5 ^o	-1,21	1,08	25	0,0	30
6 ^o	-0,84	1,01	26	0,0	35

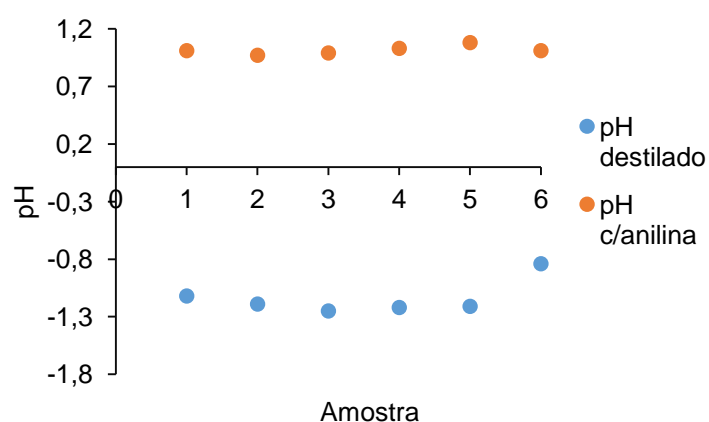


Figura 33- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como catalisador.

Ensaio 53

Tabela 40- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural e do tempo decorrido.

Amostra	pH _{destilado}	pH _{amostra}	V _{amostra} (mL)	m _{furfural} (g)	Tempo decorrido (min)
1 ^o	-0,58	0,99	25	0,8	25
2 ^o	-0,61	1,16	27	0,1	19
3 ^o	-0,63	0,98	25	0,1	16
4 ^o	-0,65	1,04	25	0,1	16
5 ^o	-0,75	0,93	25	0,0	17
6 ^o	-0,51	1,00	25	0,0	19

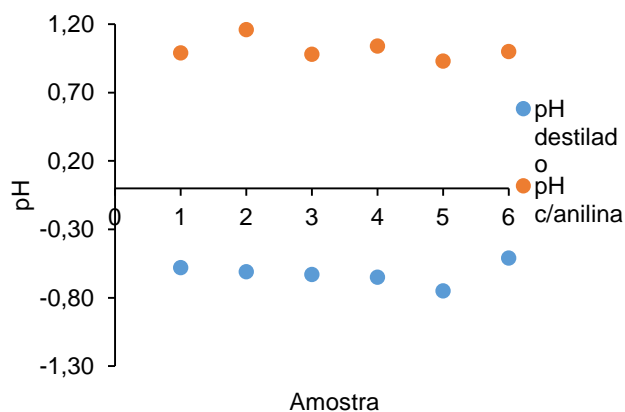


Figura 34- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou NaCl como catalisador.

Ensaio 54

Tabela 41- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.

Amostra	pH _{destilado}	pH _{amostra}	V _{amostra} (mL)	m _{furfural} (g)	Tempo decorrido (min)
1º	-0,98	1,07	25	0,1	26
2º	-0,82	1,08	27	0,1	19
3º	-1,01	1,12	25	0,1	20
4º	-0,82	1,12	25	0,0	20
5º	-0,92	1,08	25	0,0	20
6º	-0,74	1,11	25	0,0	21

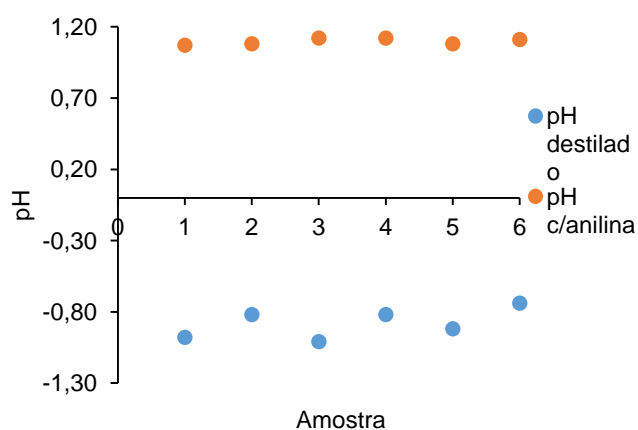


Figura 35- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz e o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ como catalisador.

Anexo IV — Estudo da produção de furfural ao longo do tempo- Coloração das amostras de destilado

Ensaio 43



(a)



(b)



(c)



(d)



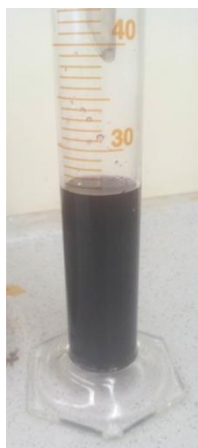
(e)



(f)

Figura 36- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz e o ácido foi HCl a 5,4 M: 1º amostra (a), 2º amostra (b), 3º amostra (c), 4º amostra (d), 5º amostra (e) e 6º amostra (f).

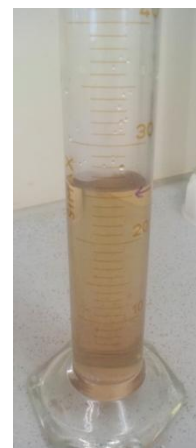
Ensaio 48



(a)



(b)



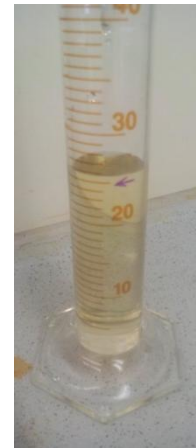
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 37- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como catalisador: 1º amostra (a), 2º amostra (b), 3º amostra (c), 4º amostra (d), 5º amostra (e) e 6º amostra (f).

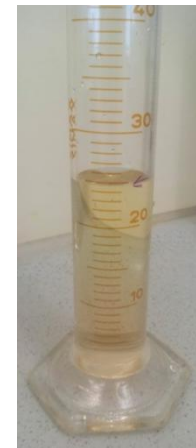
Ensaio 53



(a)



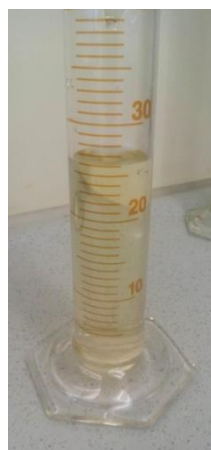
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 38- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou NaCl como catalisador: 1º amostra (a), 2º amostra (b), 3º amostra (c), 4º amostra (d), 5º amostra (e) e 6º amostra (f).

Ensaio 54

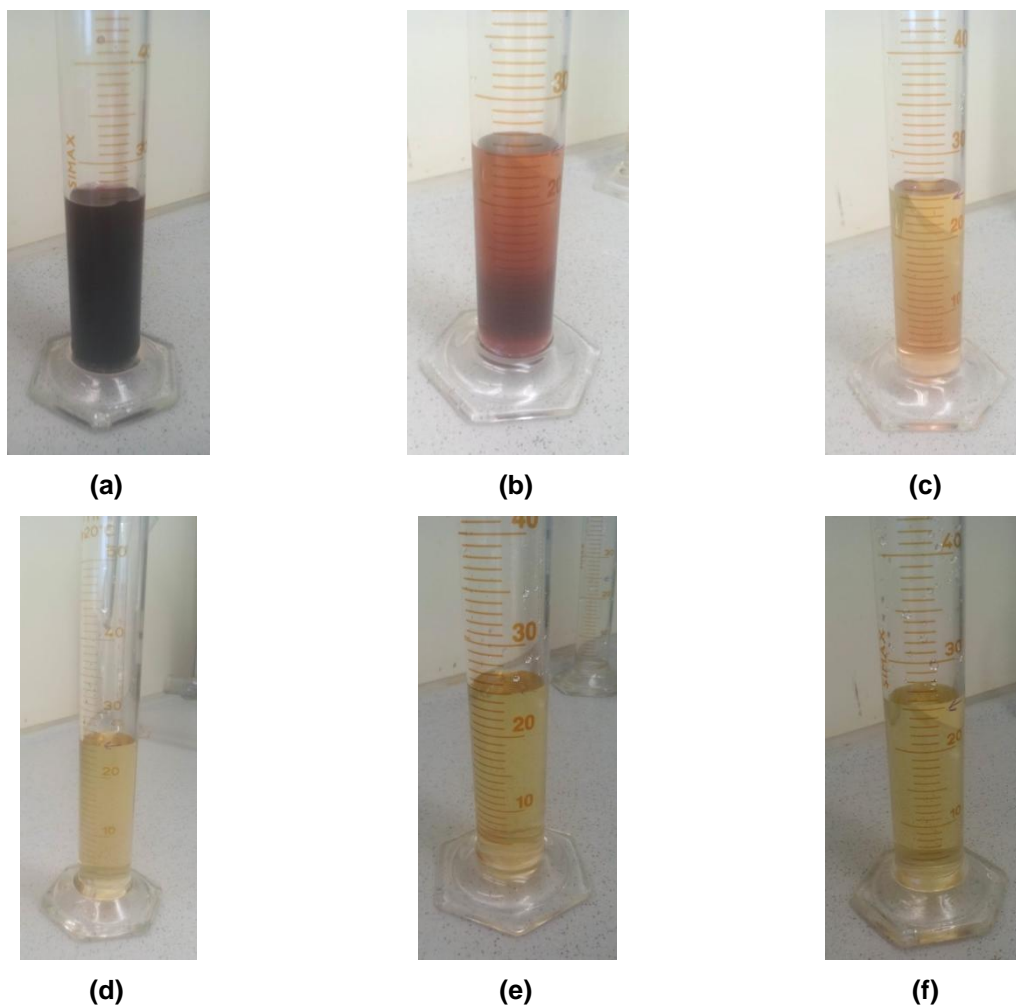


Figura 39- Amostras recolhidas do destilado do ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 5,4 M e se usou $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como catalisador: 1^o amostra (a), 2^o amostra (b), 3^o amostra (c), 4^o amostra (d), 5^o amostra (e) e 6^o amostra (f).

Anexo V— Influência do uso de outros ácidos

Ensaio 55

Tabela 42- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.

Amostra	pH _{destilado}	pH _{amostra}	V _{amostra} (mL)	m _{furfural} (g)	Tempo decorrido (min)
1 ^o	2,90	0,97	25	0,01	25
2 ^o	2,93	0,99	25	0,2	21
3 ^o	2,87	0,95	25	0,3	25
4 ^o	2,64	0,97	25	0,7	32
5 ^o	2,41	0,93	9	0,1	19

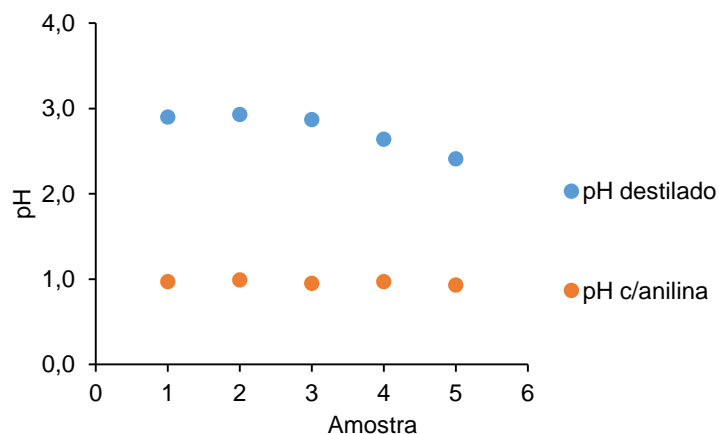


Figura 40- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi H_3PO_4 a 6 M.

Ensaio 56

Tabela 43- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.

Amostra	pH _{destilado}	pH _{amostra}	V _{amostra} (mL)	m _{furfural} (g)	Tempo decorrido (min)
1º	3,05	0,96	26	0,1	20
2º	3,00	0,95	25	0,1	16
3º	2,93	0,98	25	0,1	18
4º	2,83	0,98	25	0,3	18
5º	2,69	0,96	25	0,3	19
6º	2,43	0,97	25	1,0	24

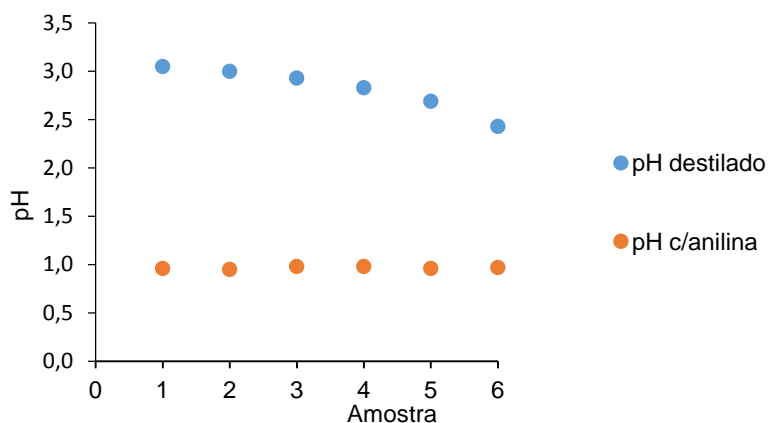


Figura 41- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi H_2SO_4 a 2 M..

Ensaio 57

Tabela 44- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.

Amostra	pH _{destilado}	pH _{amostra}	V _{amostra} (mL)	m _{furfural} (g)	Tempo decorrido (min)
1 ^o	1,72	0,98	25	0,02	15
2 ^o	1,22	0,95	25	0,03	12
3 ^o	1,00	0,94	25	0,1	11
4 ^o	0,81	1,11	25	0,3	11
5 ^o	0,30	1	25	0,3	12
6 ^o	-0,46	1	25	0,8	13

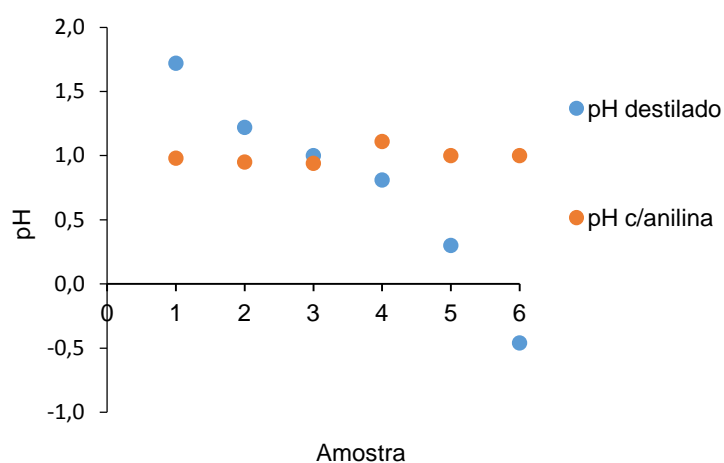


Figura 42- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi HCl a 2 M.

Ensaio 58

Tabela 45- Resultados obtidos para o pH do destilado e da amostra analisada, do volume de amostra recolhida, da massa de furfural, e do tempo decorrido.

Amostra	pH _{destilado}	pH _{amostra}	V _{amostra} (mL)	m _{furfural} (g)	Tempo decorrido (min)
1 ^o	2,13	0,97	25	0,02	16
2 ^o	3,11	0,98	25	0,01	12
3 ^o	3,08	0,97	25	0,02	11
4 ^o	3,00	0,96	25	0,02	12
5 ^o	2,91	0,97	25	0,04	11
6 ^o	2,76	0,98	25	0,2	14

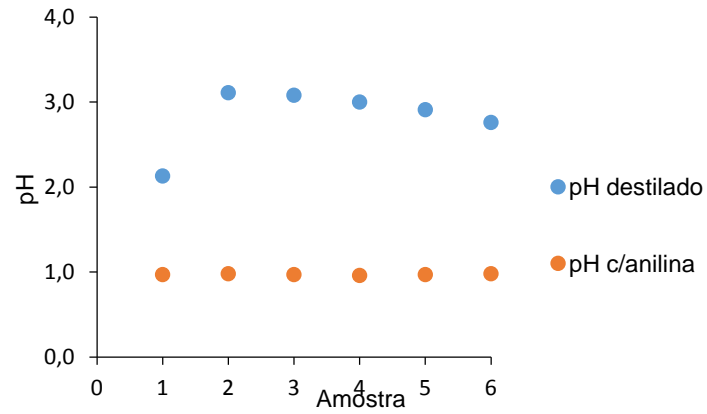


Figura 43- pH de cada amostra do destilado e da amostra com anilina em função de cada amostra de destilado recolhido para o ensaio cuja matéria-prima utilizada foi a casca de arroz, o ácido foi H_3PO_4 a 2 M.

Anexo VI — Difratoograma: casca de arroz depois de tratamento com NaOH

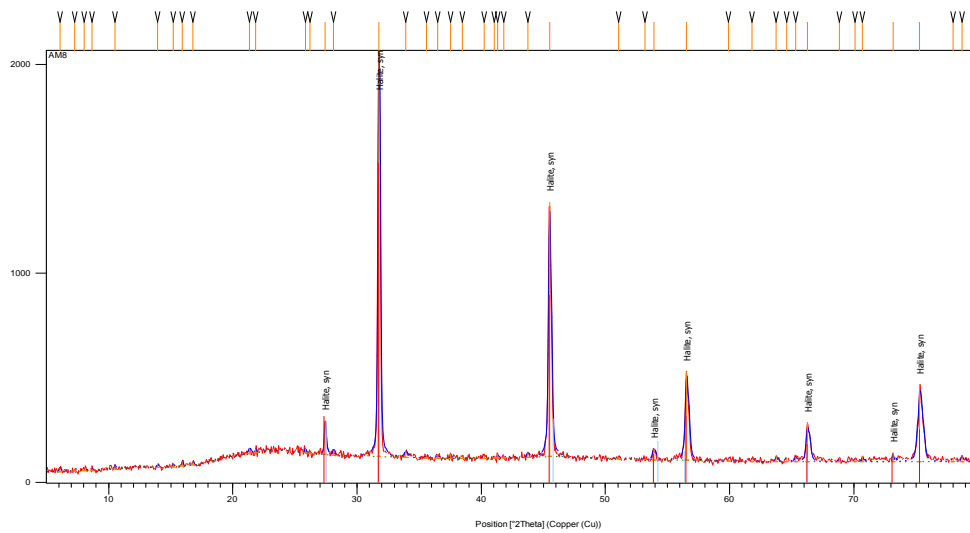


Figura 44- Difratoograma obtido para a casca de arroz após a extração de sílica com tratamento com NaOH.

Anexo VII — Sílica observada ao microscópio com ampliação de 500 μ m

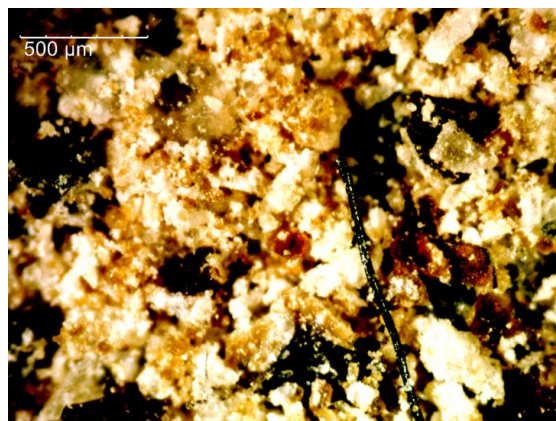


Figura 45- Ampliação do sólido obtido após tratamento com NaOH partindo da casca de arroz como substrato.



Figura 46- Ampliação do sólido obtido após tratamento na mufla partindo da casca de arroz como substrato.

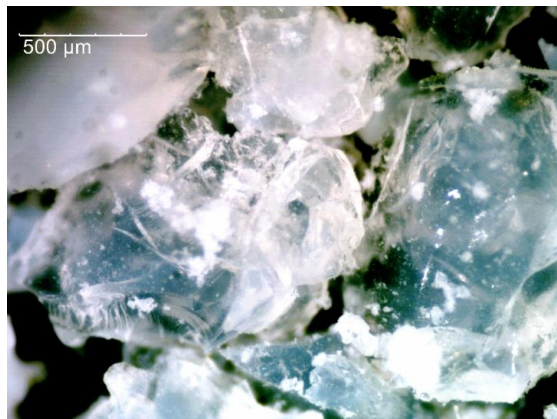


Figura 47- Ampliação do sólido obtido após tratamento na mufla e tratamento com NaOH partindo do resíduo sólido após produção de furfural como substrato.