



José Marques Botelho

Licenciado em Ciências da Engenharia Mecânica

ACV de membranas catalíticas porosas aplicadas a processos avançados de biorrefinaria

MESTRADO EM BIOENERGIA E TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS

Universidade NOVA de Lisboa
Setembro, 2025



ACV de membranas catalíticas porosas aplicadas a processos avançados de biorrefinaria

JOSÉ MARQUES BOTELHO

Licenciado em Ciências da Engenharia Mecânica

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa,
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientadores: Doutora Inês Alexandra Matos,
Investigadora Principal, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Margarida Gonçalves,
Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia | NOVA
FCT.

Arguentes: Professor Doutor José Eduardo Castanheiro,
Professor Associado com Agregação, Escola de Ciências e
Tecnologia - Universidade de Évora.

Orientadores: Professor Doutor Nuno Lapa,
Professor Auxiliar, NOVA FCT
Professora Doutora Inês Matos
Investigadora Principal, NOVA FCT

ACV de membranas catalíticas porosas aplicadas a processos avançados de biorrefinaria

Copyright © José Marques Botelho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Àquele que bem melhor do que eu, disse: “**τετελεσται**” (leia-se, Tetelestai).

AGRADECIMENTOS

Os meus maiores agradecimentos são para:

Os orientadores Professor Nuno Lapa e Doutora Inês Matos, sem os quais não teria encontrado satisfação no Mestrado por mim escolhido (a maioria das aulas que considero inesquecíveis foram lecionadas pelo Professor Nuno) nem sequer teria compreendido o “porquê” das atividades laboratoriais que presenciei (graças à Doutora Inês Matos caracterizo o meu trabalho como mais do que uma simples gestão de stock de reagentes- e consumo elétrico);

Ao projeto **Micat, ref 2022.05483.PTDC**, por **ter financiado** a presente dissertação, e ter confiado em mim para fazer um bom trabalho de investigação, com o intuito de unir esforços entre a força motriz que a engenharia química representa para o progresso científico e a engenharia do ambiente, que visa em última instância, garantir qualidade de vida para as futuras gerações que ainda hão de vir.

Ao Ricardo, que tanto me ajudou com a formatação deste documento, e que me tem mostrado que há sonhos que são possíveis de realizar para aqueles que destes não desistem. Ao Gabriel, que me deu um grande exemplo do que é perseverar nas dificuldades. Ao Dani G, que me provou que primeiras impressões não são tudo. Ao Lucas e Inês, para mim um grande exemplo de casal (como relação mais harmoniosa entre diversão e seriedade que conheço), que me deram abrigo quando precisei. À família que me acolheu logo desde o meu início cá na Terra, pelo suporte que sempre foi, e por me ensinar a procurar a realização dos meus sonhos, sempre em prol do coletivo (e não **apenas** do individual). Ao GBU Portugal, que me encaminhou até uma cosmovisão tão holística quanto possível, conciliando o mundo sensível e temporário, com a metafísica, que é permanentemente eterna. À Comunidade Cristã Vida em Abundância, porque não julga o conteúdo (interior) pela sua aparência (exterior). À Ana Sofia Figueiredo, minha amiga “**Gata Coruja**”, que me mostrou que está na minha identidade ser um veículo de esperança para futuros incertos (como todos são, até que se materializem), e que me levou a acreditar que nunca é tarde demais para corrigir os erros do passado.

Ao “Homem judeu que viu a sede que havia em mim”, porque contra a Sua vontade foi pendurado no madeiro, no meu lugar, pagou a dívida que eu tinha ao meu Criador, e deixou em mim a certeza de que quem se esforça, encontra um futuro sempre mais bonito que a sua história.

“Tudo o que fizeres, fá-lo bem, porque no mundo dos mortos, para onde acabarás por ir, não há realizações, nem planos para fazer, nem coisas para compreender e analisar.” (Eclesiastes 9:10, O Livro).

RESUMO

Este trabalho analisa a sustentabilidade ambiental do uso de carvão ativado com origem em biomassa lenhocelulósica, incorporado em membranas poliméricas, como catalisador heterogéneo em processos típicos de biorrefinaria, nomeadamente na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, com o objetivo de produzir Levulinato de Etilo (LE). O LE é um aditivo renovável para biocombustíveis. A motivação prende-se com a procura de alternativas mais sustentáveis e reutilizáveis aos catalisadores convencionais, como o ácido sulfúrico, para uso em biorrefinarias.

A metodologia baseia-se na Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), realizada com o software openLCA (v2.1.0) e a base de dados ecoinvent 3.9.1, com aplicação do método ReCiPe (H) 2016, ao nível de indicadores intermédios, para três categorias ambientais: Potencial de Aquecimento Global (PAG), Potencial de Eutrofização de Água Doce (PEA) e Potencial de Acidificação do Solo (PAS). A análise abrange o uso de dois catalisadores: uso de ácido sulfúrico (convencional), carvão ativado em dispersão ou suportado em membrana de álcool polivinílico (PVA).

Os resultados mostram que o uso de carvão ativado suportado em membranas de PVA, especialmente quando reutilizado em ciclos sucessivos, reduz significativamente os impactos ambientais comparativamente ao cenário convencional. O cenário mais favorável (membrana reutilizada por cinco ciclos) demonstrou reduções superiores a 50% em todas as categorias de impacto analisadas.

Conclui-se que o uso de membranas catalíticas com carvão ativado de biomassa local é uma estratégia viável e mais sustentável, com potencial para fortalecer a economia circular e reduzir o impacto ambiental de catalisadores e de biocombustíveis. O estudo sugere aprofundar a avaliação económica e explorar o *scale-up* desta tecnologia.

Palavas chave: Avaliação de ciclo de vida, Carvão ativado, Catalisador heterogéneo, Biorrefinarias, Resíduo de biomassa, Sustentabilidade

ABSTRACT

This work analyses the environmental sustainability of using activated carbon from lignocellulosic biomass, incorporated into polymeric membranes, as a heterogeneous catalyst in typical biorefinery processes, namely in the esterification reaction of levulinic acid with ethanol, with the aim of producing Ethyl Levulinate (EL). EL is a renewable additive for biofuels. The motivation is the search for more sustainable and reusable alternatives to conventional catalysts, such as sulphuric acid, for use in biorefineries.

The methodology is based on Life Cycle Assessment (LCA), carried out using the openLCA software (v2.1.0) and the ecoinvent 3.9.1 database, applying the ReCiPe (H) 2016 method, at the level of intermediate indicators, for three environmental categories: Global Warming Potential (GWP), Freshwater Eutrophication Potential (EAP) and Soil Acidification Potential (SEP). The analysis covers the use of two catalysts: the use of sulphuric acid (conventional), activated carbon in dispersion or supported on a polyvinyl alcohol (PVA) membrane.

The results show that the use of activated carbon supported on PVA membranes, especially when reused in successive cycles, significantly reduces environmental impacts compared to the conventional scenario. The most favourable scenario (membrane reused for five cycles) showed reductions of more than 50% in all the impact categories analysed.

It is concluded that the use of catalytic membranes with activated carbon from local biomass is a viable and more sustainable strategy, with the potential to strengthen the circular economy and reduce the environmental impact of catalysts and biofuels. The study suggests deepening the economic evaluation and exploring the scale-up of this technology.

Keywords: Activated Carbon, Biomass Waste, Biorefineries, Heterogeneous catalysts, Life Cycle Assessment, Sustainability

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Descrição do problema	2
1.2	Inovação da solução tecnológica	3
1.3	O que torna conversão de resíduos agrícolas em catalisadores heterogéneos única	3
1.4	Problema e objetivos	3
1.5	Modelação e base de dados	4
2	ENQUADRAMENTO TEÓRICO	5
2.1	Princípios básicos de Avaliação do Ciclo de Vida	5
2.1.1	Estrutura da Avaliação do Ciclo de Vida	5
2.1.2	Forças e fraquezas da Avaliação de Ciclo de Vida	10
2.2	Química Verde	11
2.2.1	Biorrefinaria	11
2.3	Catalisador	15
2.4	Membrana	16
2.5	Membranas catalíticas	16
3	OBJETIVO E ÂMBITO	19
3.1	Âmbito	19
3.1.1	Cenário Convencional	21
3.1.2	Cenário A	22

3.1.3	Cenário B	23
3.2	Objetivo.....	27
4	INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA	29
5	AVALIAÇÃO DE IMPACTES DE CICLO DE VIDA	33
5.1	Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida de cada Cenário.....	33
5.2	Principais contribuições para os impactes do ciclo de vida.....	35
	Cenário A vs Cenário B	35
5.3	Avaliação de impactes de Ciclo de Vida para os Cenários B a B5 relativamente ao Cenário A	40
5.4	Avaliação final.....	41
6	CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	43
7	REFERÊNCIAS	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de produto de carvão ativado (catalisador).....	20
Figura 2. Sistema de produto da esterificação de ácido levulínico com etanol e ácido sulfúrico como catalisador (Cenário Convencional).....	21
Figura 3. Sistema de produto de esterificação de ácido levulínico com etanol e carvão ativado como catalisador (Cenário A).....	22
Figura 4. Sistema de produto da esterificação de ácido levulínico com etanol e carvão ativado como catalisador impregnado em Membrana de PVA (Cenário B).....	23
Figura 5. PM 231	24
Figura 6 - Comparação dos Cenários Convencional, A e B.....	33
Figura 7 - Diagrama genérico de Esterificação para n ciclos consecutivos (em cada ciclo produz-se 1 g de LE).....	36
Figura 8 - Avaliação de impactes do ciclo de vida para os cenários alternativos a B5 em comparação com o Cenário A	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens do Catalisador de Membrana vs. Catalisador em Solução	17
Tabela 2 - Inventário para Cenário Convencional.....	29
Tabela 3 - Inventário para Cenário A	30
Tabela 4 - Inventário para Cenário B	31
Tabela 5 - Potencial de Aquecimento Global.....	35
Tabela 6 - Potencial de Acidificação do Solo.....	35
Tabela 7 - Potencial de Eutrofização de Água Doce	35
Tabela 8 - Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B2, com dois ciclos consecutivos	46
Tabela 9 - Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B3, com três ciclos consecutivos	47
Tabela 10 - Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B4, com quatro ciclos consecutivos.....	48
Tabela 11 - Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B5, com cinco ciclos consecutivos	49

ACRÓNIMOS

ACV- Análise de Ciclo de Vida

AICV- Análise de Inventário de Ciclo de Vida

GEEs- Gases com Efeito de Estufa

PAG- Potencial de Aquecimento Global

PAS- Potencial de Acidificação do Solo

PEA- Potencial de Eutrofização de Água Doce

PEAD- Polietileno de Alta Densidade

PET- Polietileno Tereftalato

PVA- Álcool Polivinílico

PVC- Cloreto Polivinílico

INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto MiCAT - “Membranas de porosidade intrínseca com propriedades catalíticas para aplicação em processos avançados de Biorrefinaria”. Uma vez que cada alteração no processo é avaliada e os impactos ambientais sofrem evolução com cada atualização do processo, quer na sua produção quer na sua utilização, isto constitui um desafio, quando o objetivo é tornar o uso da membrana tão sustentável quanto possível. O principal objetivo do projeto MICAT era o desenvolvimento de membranas poliméricas, nas quais eram incorporados diferentes catalisadores inovadores, com o propósito de se avaliar a sua eficiência como catalisadores heterogêneos, em comparação com a catálise convencional homogênea, para a reação de esterificação de ácido levulínico.

O ácido levulínico visa neste trabalho representar todas as moléculas provenientes da biomassa de elevado interesse económico segundo Q. Wang et al. (2019), dadas as suas inúmeras aplicações na indústria química (através da qual beneficiam os setores alimentar, petrolífero e farmacêutico. Moléculas como o Ácido Levulínico servem de base para diversos compostos empregues nestas indústrias, nomeadamente o éster levulínico (realça o sabor dos alimentos, melhora a combustão de biocombustíveis) e compostos furfurânicos (produção de ácido ascórbico, aditivos combustíveis e fragrâncias).

A engenharia química contribui para o setor alimentar quando produz intensificadores de sabor, enzimas, suplementos e até vitaminas que atuam como conservantes antioxidantes (caso do ácido ascórbico, vulgarmente conhecido como vitamina C). Serve a indústria da água quando produz agentes de tratamento de águas, para torná-las próprias para consumo humano (nomeadamente coagulantes, que facilitam o processo de tratamento de águas por agrupar muitas moléculas menores numa molécula de maior dimensão, a qual é retida no sistema de filtração, removendo turbidez). Na habitação, o isolamento térmico resulta da atividade da indústria petroquímica, embora as biorrefinarias tenham já desenvolvido soluções à base de fibras de celulose. No vestuário, as fibras sintéticas são sinónimo de durabilidade e conforto, garantidos pelo avanço da indústria têxtil a par da revolução química. Na área do sono, a indústria alimentar cruza-se com a indústria química para criar suplementos que induzam o sono, ou contribuam para que este comece. Desta forma, é possível verificar que a indústria química sobremaneira contribuiu para a qualidade de vida que atualmente é por muitos tomada como garantida.

1.1 Descrição do problema

A metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) tem como objetivo avaliar o grau de sustentabilidade ambiental (Bragança & Mateus, 2008; Environmental LCA - Life Cycle Initiative, n.d.; Life Cycle Assessment - GSA Sustainable Facilities Tool, n.d.) do processo em estudo. Em prol da ecologia, a ferramenta de ACV é útil a pesar os benefícios tecnológicos face aos custos ambientais associados a cada fase do processo.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto MiCAT – “Membranas de porosidade intrínseca com propriedades catalíticas para aplicação em processos avançados de biorrefinaria”. Uma vez que cada alteração no processo é avaliada e os impactes ambientais sofrem evolução com cada atualização do processo, quer na sua produção quer na sua utilização, isto constitui um desafio, quando o objetivo é tornar o processo tão sustentável quanto possível. O principal objetivo do projeto MiCAT era o desenvolvimento de membranas poliméricas, nas quais eram incorporados diferentes catalisadores inovadores, com o propósito de se avaliar a sua eficiência como catalisadores heterogêneos, em comparação com a catálise convencional homogênea, para a reação de esterificação de Ácido Levulínico.

De forma a evitar a competição entre a indústria química e a indústria alimentar, a comunidade científica sugere que moléculas derivadas da biomassa sejam obtidas de fontes de biomassa **não alimentar**, (Muscat et al., 2020) das quais se destaca a biomassa florestal e resíduos agrícolas. Optar por fontes de biomassa não alimentar tem duas vantagens económicas: prevenção do aumento do preço de produtos alimentares nos mercados nacional e internacional (o que poderia acontecer caso um determinado alimento fosse em simultâneo considerado como alimento e como reagente químico) e crescimento económico nacional devido à valorização de biorresíduos e biomassas nacionais, evitando a importação de produtos homólogos. Se a matéria-prima for um biorresíduo, há ainda a vantagem de se valorizar uma matéria sem qualquer valor acrescentado.

O furfural é proveniente da desidratação ácida das pentoses (monómeros de açúcares, com 5 carbonos, provenientes da hemicelulose), enquanto o ácido levulínico é obtido através de hidrólise ácida de celulose, seguida da desidratação da glucose, e posterior reidratação de hidroximetilfurfural (Meramo-Hurtado et al., 2019), o qual também pode ser obtido pela desidratação de hexoses, sobretudo frutose e inulina (Kuster, 1990), ou pela catálise ácida de álcool furfurílico (*Top Value Added Chemicals: The Biobased Economy 12... - ACS Community*, n.d.; R. Wang et al., 2021), obtido quando o furfural é hidrogenado (Cañon et al., 2022).

Tanto o ácido levulínico como o furfural são biomoléculas de alto valor acrescentado pela sua posterior valorização em diversos outros produtos, cuja aplicação é mais atrativa e, portanto, detêm maior valor económico (Werpy & Petersen, 2004). Além do mais, desenvolver processos economicamente viáveis para a valorização de subprodutos provenientes de biomassa é crucial para o crescimento da química verde e implementação de biorrefinarias.

Assim, o presente trabalho pretende dar resposta ao seguinte problema: resíduos agrícolas não valorizados economicamente, com capacidade catalítica em processos avançados de biorrefinaria.

1.2 Inovação da solução tecnológica

No projeto MiCAT, procedeu-se ao aperfeiçoamento das qualidades do carvão ativado de carolo de milho como catalisador da reação de esterificação de Ácido Levulínico, com o objetivo de se criar um catalisador heterogéneo. Um catalisador heterogéneo, na forma de uma membrana, permite que a sua reutilização seja possível sem processos adicionais de separação, uma vez que o catalisador está incorporado na membrana (um dispositivo no estado sólido), em vez de ser somente um sólido em dispersão na solução em reação. A presente solução tecnológica é também inovadora ao utilizar, na síntese do catalisador, uma biomassa que é um biorresíduo agrícola de origem nacional, o carolo de milho. A membrana, na qual o catalisador foi incorporado, inibe a sua mobilização para o meio reacional, além de permitir um modo de alimentação contínuo dos reagentes e de obtenção dos produtos.

1.3 O que torna conversão de resíduos agrícolas em catalisadores heterogéneos única

Dadas as circunstâncias mundiais atuais, a procura por bioenergias prende-se não apenas com a necessidade de redução das emissões de GEEs de origem fóssil, como também reflete a necessidade de independência energética de cada país, para aumentar a resiliência económica (Zhao et al., 2023). Como exemplo, relaciona-se a quebra no abastecimento europeu de gás natural proveniente da Rússia, com o enfraquecimento económico proporcional à menor produtividade industrial gerada.

Fatorizando a crescente necessidade de progresso das biorrefinarias, como medida promotora de resiliência económica (Solarte-Toro et al., 2023), o presente trabalho apresenta-se como solução genérica para fazer a ponte entre gestão de resíduos agrícolas e o desenvolvimento de catalisadores eficazes para produzir substitutos renováveis para compostos petroquímicos, como por exemplo combustíveis e biocombustíveis (aditivo para gasolina ou bio-gasolina).

1.4 Problema e objetivos

O problema em questão é o de se desenvolver uma membrana que se comporte como um catalisador heterogéneo alternativo ao catalisador convencionalmente usado na indústria química (ácido sulfúrico) para a produção de ésteres de ácido levulínico.

O objetivo do trabalho é avaliar a sustentabilidade ambiental, numa perspetiva de análise de ciclo de vida, da substituição de ácido sulfúrico por um catalisador de carvão ativado numa reação típica de biorrefinaria, em modo de alimentação contínua: a reação em questão é a esterificação de ácido levulínico, na presença de bioetanol (origem renovável).

1.5 Modelação e base de dados

Este trabalho foi realizado no software **openLCA 3.9.1**, com suporte da base de dados *ecoinvent 3.9.1*. Seguiu-se um modelo do tipo "Cradle-to-gate", definindo como relevante qualquer decisão significativa desde a extração da matéria-prima até ao momento em que o produto é gerado à escala laboratorial.

ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1 Princípios básicos de Avaliação do Ciclo de Vida

A ACV é definida pela *International Standard Organization (ISO)* como o processo de recolha e análise de dados relativos às entradas, saídas e efeitos ambientais de massas e energia num sistema de produto, processo ou serviços ao longo do seu ciclo de vida (*Life Cycle Assessment - an Overview / ScienceDirect Topics*, n.d.). Utilizando a ACV, é possível examinar o modo como o ciclo de vida de um produto afeta o ambiente em cada uma das suas fases, desde a extração de recursos e o fabrico até à utilização, manutenção e eliminação do produto (Pennington & Rydberg, 2005). A ACV aborda uma série de efeitos ambientais, incluindo as emissões de substâncias perigosas, a utilização dos solos e a extração de recursos. Tornou-se numa das principais metodologias para investigar a sustentabilidade de um produto ao longo de todo o seu ciclo de vida (Chang et al., 2014). A ACV procura compilar e avaliar os efeitos ambientais de um determinado cenário, mantendo constante as variáveis sociais, políticas e económicas. Abrange todos os aspetos das preocupações ambientais, incluindo a utilização de água doce, a ocupação do solo, a eutrofização de ambientes aquáticos, os efeitos nocivos para a saúde humana e para os ecossistemas naturais, bem como o esgotamento de recursos não renováveis. As aplicações da ACV incluem a identificação das causas dos impactes ambientais (pontos críticos), a comparação de cenários alternativos de melhoria e a seleção de sistemas ou bens semelhantes.

2.1.1 Estrutura da Avaliação do Ciclo de Vida

De maneira a normalizar a estrutura de uma ACV, para que seja possível comparar-se diferentes situações ou produtos numa forma justa, transparente e equitativa, a ISO 14040 define quatro fases para a sua realização, nomeadamente:

- **Objetivo e âmbito** — Fase em que se define o produto ou serviço em estudo, o sistema de produto e as razões para a realização do estudo.

- **Inventário do Ciclo de Vida (ICV)** — Fase em que se compilam os dados para cada entrada e saída relacionada com o sistema de produto em estudo.
- **Avaliação dos Impactes do Ciclo de Vida (AICV)** — Fase em que os resultados do inventário são avaliados para se quantificar as suas implicações ambientais relativas ao uso de recursos naturais e energéticos e ao efeito das emissões para o ambiente.
- **Interpretação dos resultados e recomendações** — Este é considerada como sendo a etapa crítica, em que se analisa todo o estudo e os seus resultados quanto à sua qualidade e capacidade de atingir os objetivos previamente definidos. Nesta fase podem ser estudados diferentes cenários alternativos para se reduzir os impactes mais significativos associados aos pontos críticos do sistema do produto.

A organização da ACV nestas etapas permite comparar diferentes cenários e avaliar sistemas de produto complexos.

2.1.1.1 Definição do Objetivo e Âmbito

O objetivo de uma ACV visa elucidar a razão de ser do estudo, ou seja, a razão pela qual o Ciclo de Vida é analisado. O Objetivo também contempla data inicial e final da atividade bem como as fronteiras geográficas que delimitam o sistema do Produto estudado.

Para melhor compreender o Objetivo da ACV, o Âmbito também se define para contextualizar o propósito do estudo. O Âmbito descreve o Produto estudado, bem como a sua função e o decorrente sistema de Produto considerado. Conforme a importância dada aos detalhes, a qualidade da definição do objetivo é proporcional à clareza e descrição com que o objetivo é enunciado, bem como à extensão de detalhes descritos que sejam aplicados ao âmbito. Estes detalhes contemplam todos os pressupostos e juízos de valor creditados pelos responsáveis pelo estudo de ACV, quando detalhadamente justificados de forma assertiva.

Uma boa medida para caracterizar a qualidade do objetivo para o qual se aplica a ACV, é definir o propósito para o qual se propõe a ACV. Resumindo, um Objetivo de ACV categoricamente satisfatório permite responder às perguntas levantadas pela equipa para quem o estudo está a ser realizado, e que compreendeu ser necessário elaborar uma ACV para a atividade em causa. Em conjunto com o Âmbito, constitui etapa essencial do processo.

No estudo em causa, o Objetivo contemplou a data de Março de 2025.

2.1.1.2 Inventário do Ciclo de Vida

No Inventário do Ciclo de Vida (ICV) determinam-se as quantidades materiais e energéticas necessárias para sustentar o Ciclo de Vida. No entanto, deve-se inspecionar a acurácia dos elementos que perfazem a lista de elementos do Inventário, para garantir que haja atenção ao mais ínfimo detalhe. Ainda que seja um processo demorado, a presença de um membro da equipa dedicado a Avaliação de Ciclos de Vida traduz-se em maior acurácia na Avaliação do Inventário de Ciclo de Vida. Este está focado em enumerar detalhadamente cada fluxo de entrada no sistema, enquanto os restantes elementos

da equipa focam a sua atenção apenas nos fluxos que fazem a performance do produto final evoluir. Assim, a ACV final será alvo de menor margem de erro, porque a incerteza dos resultados analisados também é menor.

Durante a fase de ICV, são recolhidos e quantificados os dados relevantes relativos a recursos, energia e entradas de materiais, bem como emissões, resíduos e outras saídas para um determinado fluxo. Este processo gera a lista de fluxos quantificados que integram o sistema de produto, os quais irão ser alvo da Avaliação de Impactes do Ciclo de Vida (AICV) na fase seguinte.

Uma das mais valias de ACV é a disponibilidade imediata de estimativas de Impacte de Ciclo de Vida, porém esta simplificação algébrica requer simplificação de resultados, baseando-se em dados normalizados conforme o cenário de origem. Em detrimento da simplicidade de leitura, os resultados da análise são apenas uma aproximação (considerou-se que os valores de impactes ambientais determinados na base de dados representam veridicamente os impactes ambientais reais do sistema de produto), e assim, justifica-se que a análise seja feita por forma a otimizar o processo de modo a que o sistema de produto seja mais sustentável. Respeitando a noção de sustentabilidade referida anteriormente, a ACV influencia a prática duma atividade. Ainda que se apresentem todos os fluxos de entrada (matéria e energia) e saída (matéria) para cada processo constante do Ciclo de Vida, tanto a produção de um determinado material como a geração de eletricidade dependem por si só de diversos fatores. Esta pluralidade de parâmetros a abordar (e modificar em prole do objetivo definido *à priori*) absorve bastante tempo de trabalho, estando o investigador à procura da melhor solução para o problema apresentado. Por outro lado, cada modificação feita no ICV demonstra ser valiosa para melhor interpretação dos resultados posteriormente, pois explicita o que se poderia esperar com cada modificação testada.

Escolha de modelo de ICV - O ICV visa cumprir a avaliação de impactes conforme os objetivos estabelecidos para o estudo, embora o tipo de abordagem tenha uma forte influência nos seus resultados. A abordagem será consequente (*consequential*), atributiva (*attributional*), ou uma combinação de ambas (abordagens mistas). Enquanto um ICV atributivo descreve os fluxos físicos ambientalmente relevantes entre um ciclo de vida e os seus subsistemas, um ICV consequente reflete a forma como os fluxos de um ciclo de vida relevantes para o ambiente podem vir a alterar-se em resposta a possíveis decisões. O que os distingue, portanto, é a correlação entre a capacidade de adaptação de um sistema ao meio circundante e a responsabilidade que o mesmo sistema tem sobre esse exato meio.

Agostini et al. (2020) afirmam que a abordagem atributiva define os impactes de um produto específico sem considerar os seus impactes noutros sectores da economia. É, portanto, apropriada para ser aplicada quando o estudo visa apoiar uma decisão em microescala..

A base de dados **ecoinvent_391_cutoff_lci**, usada neste trabalho, apresenta dados de ICV para sistemas de produto com base no modelo de corte por classificação (*cutoff*), o qual usa abordagens de afetação atributiva. Esta base de dados não oferece uma abordagem híbrida.

O modelo de abordagem *cutoff* atribui a produção de materiais ao seu utilizador primário, o que significa que os impactos positivos e negativos de um processo específico não afetam o processo seguinte.

Multifuncionalidade - Esta peculiaridade, mais notória nos produtos proveniente de biorrefinarias, aumenta o grau de complexidade do sistema. No caso, por exemplo, da abordagem *cutoff*, sabemos que cada material ou produto que exista no mercado tem uma lista de valores de impactos ambientais tabelada: uma vez que se constitui Unidade Funcional de um determinado sistema, e por isso recebe atribuição de um determinado valor de Impactos ambientais, seja qual for a aplicação que lhe seja atribuída posteriormente. Exemplifica-se o álcool etílico, que pode ser considerado tanto combustível quanto desinfetante, e estas duas aplicações têm cenários muito distintos. No entanto, partilham da mesma fábrica. As normas ISO 14040 propõem resolver este conflito de valores mediante duas vias: Alocação e expansão do sistema. A expansão do sistema só é possível mediante criação/identificação de outros fluxos materiais e energéticos que não tenham sido antes considerados (por desconhecimento ou porque não foram realizados pela mesma equipa) e requer mais atenção (pode efetivamente alterar o âmbito considerado na mesma ACV), enquanto a alocação é uma pergunta cuja resposta é de escolha múltipla: as possibilidades são finitas, o que torna esta decisão a tomar um problema com solução mais acessível. No caso da base de dados utilizada, os métodos de alocação possíveis são os seguintes: Causal, Económico, Definido pelo processo, Físico ou Sem método de alocação. No presente trabalho escolheu-se a opção "Sem método de alocação".

2.1.1.3 Avaliação do Impacte do Ciclo de Vida (AICV)

Na AICV procede-se à distribuição dos fluxos ICV pelos respetivos processos, de modo a conhecer a magnitude dos impactos ambientais através de modelos específicos.

As normas ISO 14040, segmentam a avaliação de impactos por cinco elementos, dos quais apenas os três primeiros são obrigatórios, nomeadamente: (i) a seleção das categorias de impacto, (ii) a classificação, (iii) a caracterização, (iv) a normalização e (v) a ponderação. As categorias de impacto selecionadas têm por base os parâmetros de avaliação escolhidos na definição do âmbito. A classificação dos fluxos elementares é feita atribuindo-os às respetivas categorias de impacto. A caracterização é realizada utilizando-se modelos ambientais para cada categoria de impacto, quantificando-se a magnitude de cada fluxo para impactar um determinado indicador de impacto ambiental. As categorias de impacto são identificadas relativamente a um conjunto padrão de impacto de referência (por exemplo, o caso do dióxido de carbono como o fluxo de referência para o impacto ambiental do Potencial de Aquecimento Global). A ponderação apoia a comparação entre as categorias de impacto, permitindo utilizar-se fatores de ponderação para cada categoria e dar um valor quantitativo da sua gravidade em comparação com outras categorias.

A norma ISO 14042 sublinha a importância de se selecionar categorias de impacto que reflitam as questões ambientais próprias do sistema de produção em estudo. Para evitar a transferência de impactos, todas as categorias de impacto devem ser consideradas ao avaliar os sistemas de produção de cada fluxo de entrada, nomeadamente o transporte, a produção de químicos e a eletricidade. A Avaliação de Inventário de Ciclo de Vida é tão exaustiva e descritiva quanto assim se defina. ACV é uma ferramenta bastante flexível tanto a nível de fluxos de entrada como de saída (nos quais se incluem os indicadores de impacto), dando resposta a uma diversidade de sistemas de produto. Relativamente às categorias de impacto, pode seguir-se uma abordagem de ponto médio (*Midpoint*) ou ponto final (*Endpoint*). Estas diferem no número de categorias de impacto ambiental analisadas. Neste trabalho assumiu-se a abordagem de ponto médio.

Possíveis abordagens na caracterização - A seleção do modelo de AICV deve ir de encontro aos objetivos do estudo e do âmbito para determinar a abordagem mais adequada. A caracterização ao nível intermédio, como as metodologias CML e EDIP, limita a modelação às fases iniciais da cadeia causa-efeito, centrando-se nas emissões/consumo de recursos e nos níveis dos parâmetros. A caracterização ao nível do ponto final, como o Eco-indicador 99 e o ponto final do método ReCiPe, modela a cadeia causa-efeito até às categorias de pontos finais. Uma abordagem de ponto médio agrega as emissões sem considerar os potenciais danos ambientais, como o potencial de aquecimento global. No entanto, as alterações antropogénicas, como o aumento das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), podem representar danos para as Áreas de Proteção, como os ecossistemas naturais, a saúde humana e ultimamente, condicionar a disponibilidade de recursos. Por exemplo, a exploração intensiva dum floresta de eucaliptos para produção de pasta de papel pode resultar na extinção de alguma espécie animal que fez do eucaliptal o seu *habitat* (Wilson & Peter, 1988). Uma abordagem de ponto final, ou método orientado para os danos, pode fornecer indicadores dos danos reais causados pelos impactos, como o cancro da pele causado pela destruição do ozono estratosférico. Agostini et al. (2020) argumentam que os indicadores de parâmetros fornecem resultados agregados, simplificando a interpretação, mas podendo perder informação. Por exemplo, podem-se agregar todos os impactos na saúde humana num único indicador, como os anos de vida ajustados por incapacidade (DALY), mas perde-se informação sobre as emissões para o ar ou para a água. Jolliet et al. (2003) argumentam que os resultados dos indicadores de danos são um modelo simplificado de uma realidade complexa. Em suma, ambas as metodologias são válidas e aceites na medida em que permitam atingir os objetivos do estudo. Para decidir qual a abordagem a aplicar, é útil compreender-se que os pontos finais podem ser mais úteis para comparar produtos alternativos, enquanto os pontos médios podem ser mais úteis para identificar onde os impactos são gerados ao longo da cadeia de produção (Agostini et al., 2020; Jolliet et al., 2003).

Neste âmbito, o estudo de definição da Iniciativa do Ciclo de Vida do PNUA/SETAC (Sonne-mann e Vigon, 2011) sugeriu a combinação de ambas as abordagens (ponto médio e ponto final) numa nova metodologia, que foi posteriormente aplicada em metodologias LCIA mais recentes, como a ReCiPe e a Impact 2002+.

2.1.1.4 Interpretação da AICV

A fase de interpretação de uma AICV envolve a análise dos resultados das fases de Inventário e de Avaliação de Ciclo de Vida, tendo em conta as incertezas e os pressupostos (Baiochi & Silva, 2021). A interpretação deve ser realizada dentro dos limites da definição do âmbito, respeitando as intenções do objetivo e o propósito da unidade funcional. A fase de interpretação apresenta as razões para a realização do estudo, sendo uma etapa fundamental para garantir qualidade e consistência da análise geral (*Gestão Ambiental - Análise de Ciclo de Vida*, n.d.). Os resultados devem ser interpretados como uma simulação indicativa dos prós e contras de diferentes caminhos, em vez de previsões precisas. Deste ponto de vista, a Interpretação da AICV vem confirmar que esta ferramenta tem como principal objetivo simular cenários homólogos, e não evidenciar os futuros resultados ambientais condicionados pela atividade estudada no Ciclo de Vida (Pires & Hespagnol, 2005).

A análise da sensibilidade e da incerteza é um procedimento iterativo utilizado na fase de interpretação para determinar quais os fatores mais importantes que devem ser alterados na avaliação, a fim de compreender a forma como afetam os resultados do estudo (Humberto et al., 2004). Pode ser efetuada quer como uma análise de dominância, em que se classifica os processos de acordo com a sua quota-parte relativa nos resultados, quer como uma análise de contribuição, em que se quantifica a contribuição de cada processo para os resultados totais. Esta fase determina tópicos para investigação adicional para suportar as conclusões do estudo e avaliar os resultados, conclusões e sugestões quanto à sua robustez e fiabilidade (Silva et al., 2017). Ao restringir-se as conclusões e sugestões aos condicionalismos do estudo, mitiga-se a dificuldade em manter a coerência perante resultados voláteis devido a condições diferenciadas.

2.1.2 Forças e fraquezas da Avaliação de Ciclo de Vida

Uma das vantagens notáveis da ACV é a sua capacidade de abranger uma vasta gama de questões ambientais numa perspetiva de ciclo de vida. Isto permite a comparação de sistemas de produção com múltiplos processos, utilização variável de recursos e emissões que ocorram em diferentes momentos e locais. No entanto, uma vez que requer a simplificação e generalização de certas características para atingir a amplitude de todo o ciclo de vida de um produto, estudar o ciclo de vida como um todo pode ser tanto a sua principal força como uma desvantagem, uma vez que os impactes em estudo não são normalmente específicos no tempo nem no espaço, e estão normalmente associados a uma função apenas. São, assim, frequentemente referidos como impactes potenciais e não como consequências reais. Esta simplificação é o que impede a ACV de calcular os impactes ambientais reais.

Ao realizar-se uma ACV, só se pode determinar qual o produto que é melhor para o ambiente; nunca se pode dizer com isto que escolher “o produto com melhor resultado” é “mais que suficiente”. Os autores (Finnveden, 2000) salientam que confiar apenas numa ACV que indique que um produto tem um impacte ambiental menor do que outro seria incorreto para determinar que o produto é completamente sustentável. Do mesmo modo, sublinham a natureza da ACV como ferramenta analítica, uma

vez que oferece dados para apoiar decisões e não para substituir o processo coletivo de tomada final de decisões.

Apesar de ser um instrumento científico, a ACV exige uma série de pressupostos técnicos. Para limitar a arbitrariedade ao mínimo possível, criou-se um conjunto de normas intituladas de ISO 14040. No entanto, estas pressuposições continuam a ter a capacidade de invalidar as conclusões do estudo, pelo que tornar estes pressupostos tão explícitos quanto possível é um objetivo crucial ao realizar-se uma ACV (Costa et al., 2019). Algumas outras limitações da ACV incluem o aspeto temporal, uma vez que se trata de uma abordagem em estado estacionário e não dinâmica, e a disponibilidade dos dados, uma vez que estes são frequentemente obsoletos, incomparáveis ou de qualidade desconhecida.

2.2 Química Verde

A Química Verde, assim batizada por Paul Anastas e John Warner em 1998 (ECOSChem, 2023), toma como preocupações as matérias-primas, solventes e reagentes a utilizar em qualquer atividade química, tendo em conta a síntese global de um composto. Como objetivo geral, pretende reduzir o consumo de recursos, bem como de poluentes gerados. Os procedimentos recomendados incluem a execução das reações à temperatura ambiente (evitar aquecimento do meio poupa uma elevada percentagem de energia a adicionar ao sistema), reciclar materiais (para reduzir despesas de aquisição de materiais e reduzir quantidade de resíduos), substituir, sempre que possível, substâncias tóxicas e preferir reações com sistemas de base aquosa (para evitar o uso de solventes orgânicos). O resultado da implementação das técnicas da Química Verde (Searchinger et al., 2008) insiste num menor custo energético e de materiais, o que significa, duma perspetiva industrial, elevada vantagem ambiental e capacidade económica para margens de lucro positivas. Desenvolveu-se a lista de 12 princípios a seguir do ponto de vista da Química Verde, segundo Paul Anastas e John Warner. Estes princípios visam minimizar riscos de toxicidade, conservação de energia, redução de gestão e resíduos, considerações sobre o ciclo de vida, bem como o uso de matérias-primas renováveis e sustentáveis.

2.2.1 Biorrefinaria

Uma biorrefinaria (Espinoza-Vázquez et al., 2023), como unidade industrial, diferencia-se duma refinaria convencional por adotar biomassa como matéria-prima, em vez do petróleo, criando desta forma substitutos de cariz renovável para os produtos historicamente produzidos em refinarias petrolíferas (sejam combustíveis, derivados, plásticos, entre muitos outros produtos). Apesar da diferença entre produtos gerados, ambos os tipos de refinarias satisfazem as mesmas necessidades que o consumidor possa ter. Além do mais, a biorrefinaria é compatível com a Química Verde (Morais & Bogel-Lukasik, 2013), considerando que o sucesso económico duma biorrefinaria exige a valorização de todos os componentes extraídos da biomassa, regularmente cria como resíduo sólido somente cinzas, as quais também podem ser valorizadas se vendidas à indústria cimenteira, por exemplo. As cinzas têm sido testadas em materiais de construção civil para se reduzir a exploração de materiais inertes naturais (granulados com

diferentes granulometrias) (Couto et al., 2018; Machado, 2014). Tal como expectável, o valor económico das cinzas é extremamente reduzido (Chandra Paul et al. 2019; Martínez-García et al. 2022) (a percentagem de cinzas incorporadas em cimento não ultrapassa 15% em peso se a fonte for RSU (Guimarães, 2022), embora seja igualmente possível utilizar cinza proveniente de biomassa (Teixeira et al., 2016b, 2019; Teker Ercan, Andreas, et al., 2023; Thomas et al., 2021)), porém melhora a resistência do cimento após a cura (Malaiškienė & Vaičienė, 2024; Teker Ercan, Cwirzen, et al., 2023). Desta forma é valorizado como produto e não como resíduo (Bülbül & Courard, 2025).

2.1.1.2 Objetivos e Benefícios duma biorrefinaria

As biorrefinarias têm o propósito de maximizar a utilização da biomassa para obter múltiplos produtos, reduzindo desperdícios e aumentando a rentabilidade.

Os principais objetivos duma biorrefinaria incluem: redução da dependência de combustíveis fósseis; desenvolvimento de uma economia circular e sustentável; redução da emissão de gases de efeito estufa. Como benefícios, identifica-se o aproveitamento de resíduos industriais e agrícolas e consequente valorização económica, redução da emissão de GEE e geração de empregos e crescimento económico.

Impacte Ambiental Positivo das Biorrefinarias

As biorrefinarias ajudam a preservar o ambiente de várias formas.

- a) reduzem a Pegada de Carbono: Processos mais limpos e renováveis diminuem a emissão de CO₂, mitigando o aquecimento global;
- b) menos Resíduos produzidos e Poluição (reaproveitamento de resíduos agrícolas, urbanos e industriais reduz a acumulação de lixo e a consequente contaminação do solo e da água, bem como uso de Fontes Renováveis)
- c) a biomassa utilizada pode ser regenerada constantemente, evitando a extração excessiva de recursos naturais;
- d) recuperação de Solos e Ecossistemas – culturas energéticas podem ser plantadas em áreas degradadas, promovendo sua recuperação.

As biorrefinarias são economicamente viáveis e podem impulsionar o desenvolvimento nacional ao:

- Criar novos produtos (bioplásticos, bioquímicos e combustíveis sustentáveis abre novas oportunidades de negócio);
- Gerar empregos (desde o cultivo da biomassa até a operação das BR, há um grande potencial para criação de empregos diretos e indiretos);
- Reduzir a importação de combustíveis e outros produtos de origem fóssil (produção nacional de biocombustíveis e biopolímeros diminui a dependência de petróleo estrangeiro, economizando recursos);

- Aproveitar subprodutos (muitos resíduos antes descartados podem ser convertidos em produtos valiosos, como fertilizantes, biocombustíveis de 2ª e 3ª geração, bem como precursores químicos e rações animais).

As biorrefinarias são um pilar essencial para a transição energética e sustentável, promovendo lucros financeiros sem comprometer os recursos naturais. A sua implementação em larga escala pode transformar o setor industrial, reduzindo impactos ambientais enquanto fortalece a economia nacional.

2.2.1.1 Biocombustível

Biocombustível é a família de combustíveis que tem origem biológica (ao invés de fóssil) e gera calor quando oxida por via térmica. Este calor pode ser convertido noutra forma de energia, como trabalho ou eletricidade. Por esta razão, biocombustíveis são também apelidados de vetores energéticos. Um vetor energético pode ser descrito como uma fonte de energia secundária, também chamada de intermediária (Orecchini, 2006). Com esta definição, qualquer biocombustível gerado numa biorrefinaria é considerado um vetor energético. No entanto, o que torna os biocombustíveis verdadeiramente interessantes é a sua aplicabilidade a tecnologias que evoluíram em detrimento da disponibilidade quase inquestionável dos combustíveis fósseis: desde caldeiras de *pellets* a motores a jato, há uma grande variedade de máquinas térmicas em que utilizar é possível usar biocombustíveis para substituir combustível fóssil (Barke et al., 2022).

Quando a necessidade em causa é a eletricidade, os biocombustíveis passaram a ser alternativas indispensáveis, à partida sustentáveis, à queima de combustíveis fósseis ou minerais quando as fontes de eletricidade renovável entraram no mercado (Lindstad et al., 2023). Por esta razão, aliado ao facto de que a eletricidade tem custo menor que a mesma quantidade de energia na forma de combustível, observou-se um *boom* de produção de veículos ligeiros de motor elétrico. Uma vantagem notória é a redução de custos de manutenção bem como de utilização do veículo. A condicionante do peso de baterias, por outro lado, limita as aplicações possíveis para locomoção elétrica: tanto veículos pesados como veículos aéreos e náuticos exigem uma plataforma mecânica tão leve quanto possível, considerando que um dos propósitos neste tipo de transportes é a capacidade de enviar elevadas cargas de mercadoria para diferentes partes (distantes entre si) do mundo. Por esta razão, esta classe de família de veículos (de elevada carga) será a última a eletrificar-se: dependerá do avanço que se observe nas próximas décadas relativamente à densidade energética dos sistemas de armazenamento de energia elétrica, sejam baterias ultraleves, sejam *fuelcells* de biocombustíveis. Por esta razão, produzir aditivos para biocombustíveis que lhes confirmem performance idêntica ao combustível fóssil é crucial para neutralizar as emissões de GEEs assumidas pelo consumo fóssil (Brynnolf et al., 2022; Lindstad et al., 2021).

Uma biorrefinaria que produza biocombustíveis (Kalghatgi et al., 2018) e respetivos aditivos terá elevada segurança e maior estabilidade económica relativamente a biorrefinaria que não comercializem biocombustíveis, uma vez que os biocombustíveis são uma peça central no paradigma do ROADMAP

2050 para a descarbonização massiva do sistema de transportes pois os biocombustíveis são potencialmente neutros em emissões de carbono para a atmosfera (Achten et al., 2008). Este argumento fundamenta-se no facto de que grande parte da economia mundial depende de transações internacionais de bens materiais: 25% da energia total gasta no mundo está compreendida no setor da transportação (Lindstad et al., 2023). O seu transporte tem sempre um valor de energia necessário a ser consumido (Khalili et al., 2019) para satisfazer a deslocação da massa compreendida na matéria transportada e na massa do veículo de transporte. Refletindo sobre a dificuldade tecnológica em eletrificar transportes pesados, adaptá-los para abastecimento de biocombustíveis como substituto dos combustíveis fósseis convencionais será da maior importância para não prejudicar o avanço no progresso da estratégia ROADMAP 2050.

Neste contexto, este trabalho foca-se na ACV de membranas catalíticas, de base biológica, que são usadas na produção de um aditivo de origem renovável para o biodiesel, Levulinato de Etilo, o qual melhora o comportamento reológico deste biocombustível, ou seja, corrige a sua viscosidade.

2.2.1.2 Biopolímeros

Biopolímeros são as cadeias de monómeros provenientes de biomassa, potenciais substitutos dos polímeros de idêntica aplicação, de origem fóssil.

Os polímeros são abundantes na natureza, dos quais a celulose é exemplo. Desde 1869 que são criados polímeros sintéticos utilizando substâncias naturais e matérias fósseis. Esta atividade foi iniciada por John Wesley Hyatt, que criou um polímero sintético para substituir marfim, que era antieticamente extraído de elefantes selvagens. Alcançou este feito tratando fibras de algodão com cânfora (*Bakelite® First Synthetic Plastic - National Historic Chemical Landmark - American Chemical Society*, n.d.).

As longas cadeias de monómeros tornam os polímeros fortes, leves e flexíveis, e fizeram-se essenciais no dia-a-dia, particularmente nos últimos 50 anos, como resultado da 3ª Revolução Industrial, também apelidada de Revolução Técnico-científica. Devido à sua baixa densidade e rigidez estrutural moderada, polímeros como PET, PVC e PEAD conquistaram diversos setores pelas suas capacidades características: o PET é quimicamente resistente e, na sua forma translúcida, permite a identificação do nível de fluido presente numa embalagem; o PVC é o polímero de eleição para a maioria de condutas de transporte hidráulico por ser mais leve que metal e porque não sofre corrosão como ocorre com aço não inoxidável; o PEAD tem alta resistência ao impacto, durabilidade e resistência à corrosão, sendo capaz de armazenar ácidos ou álcoois a longo prazo.

A estabilidade química do polímero não somente é um ponto positivo para a sua utilização como também é um ponto extremamente negativo quando o polímero se torna um resíduo. Sendo uma molécula de cadeia longa de monómeros, é resistente à maioria dos processos de decomposição orgânica. Para solucionar este problema apresentaram-se duas possíveis soluções: (i) Praticar um uso consciente de todo e qualquer material polimérico, recorrendo à devida reciclagem no seu fim de vida, ou (ii) criar biopolímeros que, satisfazendo a as propriedades do polímero convencional que vêm substituir, possam ser degradados em tempo útil quando atingem o fim de vida e são enviados para sistemas de tratamento

de Resíduos Sólidos Urbanos ou Industriais. Neste contexto, a solução de biopolímeros biodegradáveis aparenta ser a mais eficaz. Um exemplo de biopolímeros passível de ser produzido a partir de biomassa e que é considerado biodegradável é o álcool polivinílico (PVA), o qual foi usado neste trabalho como agente estruturante da membrana. Normalmente, o acetato de polivinilo, que também é produzido a partir do carvão ou do petróleo, é hidrolisado para formar PVA. No entanto, a investigação está atualmente a estudar formas de fermentar açúcares derivados da biomassa e de outras matérias-primas renováveis para criar PVA (Kuraray Achieves a New Milestone with Reduced CO₂ Footprint, n.d.; Mori, 2023; Xie et al., 2023), o qual é considerado biodegradável (Byrne et al., 2021; Menzies et al., 2023).

2.2.1.3 Resíduo de Biomassa

Os resíduos de biomassa, apesar do seu baixo valor comercial, contêm ainda um elevado teor de carbono, e que pode ser convertido noutras formas de matéria. Exemplos convencionais são péletes de madeira, para alimentar salamandras domésticas ou caldeiras industriais, ou por exemplo etanol de segunda geração, onde a matéria-prima não é alimentar, e por esse motivo não enfrenta impedimentos políticos na perspetiva europeia de acordo com a diretiva RED-III (Sorda et al., 2010).

No presente trabalho foi utilizado um possível produto de biorrefinaria gerado a partir de biorresíduos: biocarvão ativado.

2.3 Catalisador

Como referido anteriormente, a Química Verde pretende diminuir os impactes ambientais esperados da maioria das reações químicas realizadas à escala industrial, e o catalisador é uma ferramenta indispensável: o catalisador apropriado à reação em causa permite um menor consumo energético, evita a utilização de materiais tóxicos e reduz a produção de resíduos. Todas estas consequências trazem resultados positivos para a análise de impactes ambientais da reação química.

Um catalisador é uma substância capaz de acelerar uma reação sem ser consumido durante a mesma. Além disso, pode maximizar os produtos de uma de várias reações simultaneamente possíveis, tornando-se seletivo, possibilitando a geração de um produto específico em maior quantidade que outros, razão pela qual se justifica a utilização de catalisadores na indústria química. Espera-se que a massa de catalisador seja estável, como resultado de não ser consumido durante a reação. No entanto os catalisadores perdem eficiência com o número de reações que catalisam, e que devem ser reativados, ou substituídos. Esta condição agrava-se quando o catalisador é homogéneo (disperso na mesma fase dos reagentes) em vez de heterogéneo (numa fase diferente da fase em que os reagentes se encontram), uma vez que é mais difícil recuperar o catalisador quando este é homogéneo.

O catalisador utilizado no presente trabalho foi um biocarvão ativado. Por algumas razões, de seguida mencionadas:

- Foi produzido a partir de resíduos de biomassa (carolo de milho);
- Tem múltiplas aplicações, facilitando a sua comercialização para outras aplicações;

- Tem uma elevada percentagem de carbono fixo com reduzida contaminação (percentagem mássica de Carbono fixo superior a 65% para carvão ativado caracterizado como de boa qualidade);
- Testes laboratoriais previamente confirmaram elevada capacidade catalítica do biocarvão ativado proveniente de carolo de milho a esterificar ácidos orgânicos proveniente de biomassa.

2.4 Membrana

A membrana é uma peça fundamental como solução para o problema da separação de reagentes e produtos, sobretudo quando a fonte de carbono a transformar é proveniente de biomassa, cuja complexidade molecular é relativamente elevada. Assim, a membrana tem como funções principais (i) otimizar a separação entre reagentes e produtos da reação, e quando possível, (ii) isolar o catalisador da fase de reação, sem prejudicar a sua performance.

Neste trabalho utilizou-se PVA, por ser solúvel e estável em água desionizada (evitando aquisição e consumo de solventes de produção menos sustentável) e porque tem biomassa como possível fonte renovável.

2.5 Membranas catalíticas

Um catalisador de membrana é um sistema catalítico onde uma membrana atua como suporte para o catalisador, permitindo a separação seletiva dos reagentes e produtos durante a reação química. Essas membranas podem ser feitas de polímeros, cerâmicas ou metais, e podem ter diferentes porosidades e funcionalidades para otimizar a eficiência da reação.

As aplicações das Membranas catalíticas são muito diversas, entre as quais se encontram as seguintes:

- a) Produção de biocombustíveis – Acelera a conversão de óleos vegetais em biodiesel, facilitando a separação do glicerol;
- b) Processos farmacêuticos – Aumenta a seletividade na produção de fármacos, reduzindo impurezas, aumentando assim o seu valor comercial;
- c) Tratamento de efluentes – Remove contaminantes e promove reações de degradação de poluentes;
- d) Síntese de hidrogénio – Utilizado em reformadores de hidrocarbonetos para obtenção de hidrogénio puro.

As Membranas catalíticas representam uma evolução nos processos catalíticos, proporcionando maior eficiência, menor impacto ambiental e custos reduzidos. São uma alternativa promissora para tornar diversas indústrias mais sustentáveis e economicamente viáveis.

Na **Tabela 1** apresentam-se as vantagens das Membranas catalíticas comparativamente aos catalisadores em solução.

Tabela 1. Comparação de Membranas catalíticas com Catalisadores em Solução

Característica	Catalisador heterogéneo (Membrana)	Catalisador homogéneo (em Solução)
Eficiência Catalítica	Pode aumentar a seletividade e conversão da reação ao controlar a passagem de reagentes/ produtos.	Pode ter altas taxas de reação, mas sem controlo de seletividade.
Recuperação e Reutilização	Facilmente separável e reutilizável, reduzindo custos operacionais.	Pode ter altas taxas de reação, mas sem controlo de seletividade.
Separação Contínua	Permite a separação <i>in situ</i> de produtos e subprodutos, evitando reações secundárias indesejadas.	Produtos e catalisador misturam-se, exigindo processos adicionais de purificação.
Menor Consumo de Energia	Reduz a necessidade de destilação ou filtração posterior.	Pode necessitar de processos energeticamente intensivos para recuperação do catalisador.
Estabilidade e Durabilidade	Pode ser mais estável e resistente a condições extremas.	Alguns catalisadores em solução degradam-se rapidamente.
Redução de Resíduos Químicos	Minimiza subprodutos e necessidade de solventes tóxicos.	Maior geração de resíduos devido à recuperação ineficiente do catalisador.

Um catalisador de membrana foi a solução estudada neste trabalho para resolver o problema da eficácia de separação de reagentes e produtos típica de catálise homogénea, bem como a recuperação ou prevenção da perda de massa de catalisador.

OBJETIVO E ÂMBITO

Este capítulo apresenta os detalhes da metodologia de ACV, com base nas normas ISO 14040.

3.1 Âmbito

No âmbito desta ACV definem-se as seguintes condições de fronteira:

a) Carolo de milho é proveniente da Quinta da Cholda, que se encontra localizada na Golegã (Santarém). O carolo é triturado na própria quinta, a qual dispõe de potência elétrica suficiente produzida *in loco* pelos painéis solares, para alimentar o sistema de rega do milho, com um excedente que é exportado para a rede elétrica. Apesar de ser, por enquanto, um cenário hipotético, é uma simulação válida uma vez que geograficamente a quinta está a uma distância inferior a 150 km do campus da NOVA FCT, onde o catalisador (biocarvão ativado obtido a partir do carolo de milho) e a membrana foram produzidos e utilizados. Considerou-se o transporte por camião com categoria do tipo EURO 6, para o transporte do carolo de milho da Quinta da Cholda para o Monte de Caparica.

b) Energia elétrica gasta em todos os processos laboratoriais é 60% renovável, conforme relatório publicado pelo fornecedor de eletricidade da NOVA FCT (*edp*).

c) Perdas mássicas de biomassa são negligenciáveis e perdas de humidade são irrelevantes na produção de biocarvão ativado uma vez que o carolo de milho é utilizado seco, após secagem ao ar.

d) A maior utilização de água ocorre na lavagem final do biocarvão ativado, para reduzir a sua acidez.

e) Todos os reagentes consumidos durante a transformação do carolo de milho foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, com pureza laboratorial. Foram considerados os valores médios apresentados na base de dados **ecoinvent 3.9.1 cutoff lci** como a melhor aproximação aos impactos do ciclo de vida dos reagentes usados.

f) Devido à falta de dados na base de dados mencionada acima, quanto à análise dos impactos do ciclo de vida associados à produção de PVA, elemento estruturante polimérico da membrana, o PVA foi substituído, no inventário, por carboximetilcelulose, por duas razões: este polímero está presente na base de dados, tem a mesma função reológica (resistência do fluido ao movimento) e hidráulica que o PVA (fundamentalmente, aumenta a viscosidade do fluido no qual está solubilizado e funciona como elemento ligante da solução), com a vantagem teórica de poder ser produzido a partir de biomassa, aumentando o potencial fator de sustentabilidade associado ao processo.

g) Pela mesma razão anterior (falta de dados na base dados), foi necessário considerar-se o ácido acético como substituto do ácido levulínico, dado que este último tem sido mais usado apenas recentemente.

h) Considerou-se que o biocarvão ativado, produzido a partir de carolo de milho, funciona como um substituto eficaz de carvão ativado de origem mineral, proveniente das minas de El Cerrejón (Colômbia). Por esta razão, assume-se que há redução de carvão ativado que é transportado da Colômbia para a Europa em igual quantidade do carvão ativado produzido pelo MiCAT. Quanto ao trajeto percorrido pelo carvão ativado proveniente da Colômbia, assume-se que era transportado por meios marítimos até Sines (porto mercantil mais próximo do laboratório), e a conclusão do trajeto, de Sines até à FCT, é realizada por camião, também de categoria EURO 6.

A **Figura 1** representa o sistema de produto necessário para se produzir o carvão ativado (catalisador).

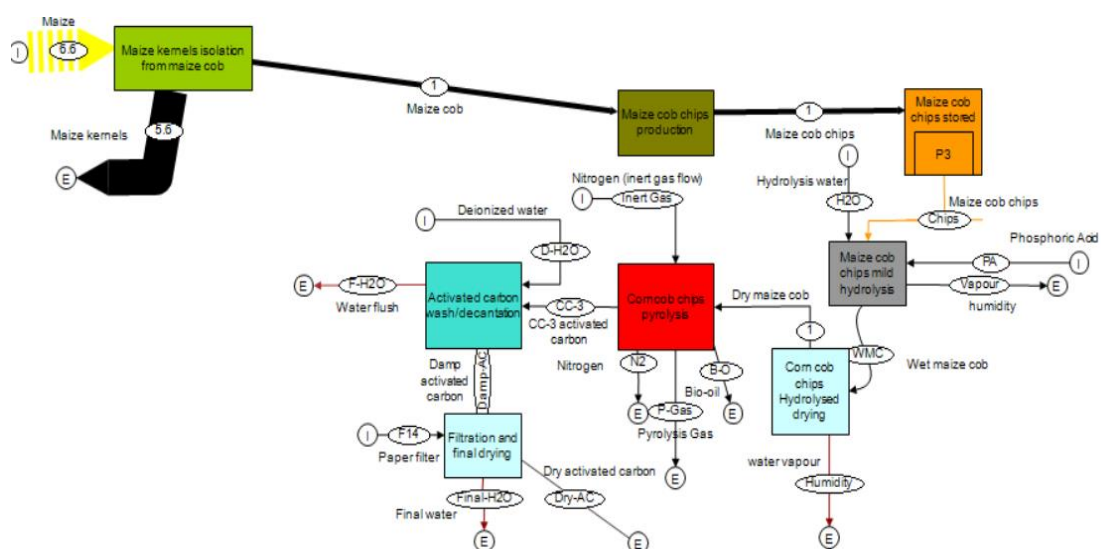


Figura 1. Sistema de produto de carvão ativado (catalisador)

Nas secções seguintes apresentam-se os três cenários analisados de produção do Levulinato de Etilo: Cenário Convencional (esterificação com ácido sulfúrico como catalisador), Cenário A (Substituição de ácido sulfúrico por carvão ativado em solução) e Cenário B (Substituição de ácido sulfúrico por membrana de PVA com Carvão ativado impregnado).

A função do sistema estudado é produzir Levulinato de Alquila (éster gerado na reação entre Ácido Levulínico e álcoois - neste estudo foi usado Etanol). A Unidade Funcional escolhida é de 1 quilograma de Levulinato de Etilo produzido.

3.1.1 Cenário Convencional

Na **Figura 2** apresenta-se o sistema de produto do cenário convencional.

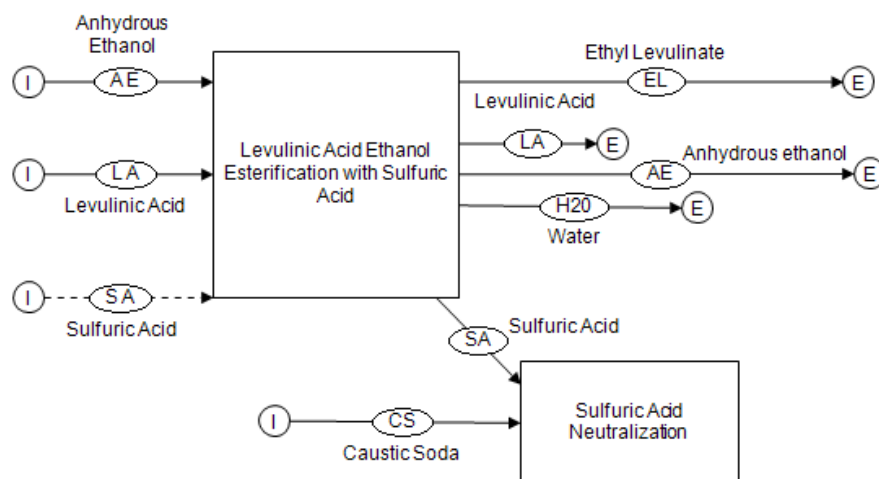


Figura 2. Sistema de produto da esterificação de ácido levulínico com etanol e ácido sulfúrico como catalisador (Cenário Convencional)

Neste diagrama, estão por enunciar as quantidades de cada fluxo mássico. Este Cenário tem em conta a produção de 1,226 g de Levulinato de Etilo, para a qual é necessária a utilização de etanol anidro (7,9 g), ácido levulínico (1,995 g) e ácido sulfúrico (0,2 g). No final da reação obtém-se 0,769 g de ácido levulínico, 0,2 g de ácido sulfúrico e 3,046 g de etanol dissolvido em 4,854 g de água. A reação ocorre à temperatura de 200 °C. Para neutralizar a acidez causada pela presença do ácido sulfúrico, é necessário usar-se 0,269 g de hidróxido de sódio. A taxa de conversão molecular observada foi 49.5% (devido à massa de catalisador usada ser inferior à quantidade ótima).

3.1.2 Cenário A

Na **Figura 3** apresenta-se o sistema de produto do cenário A.

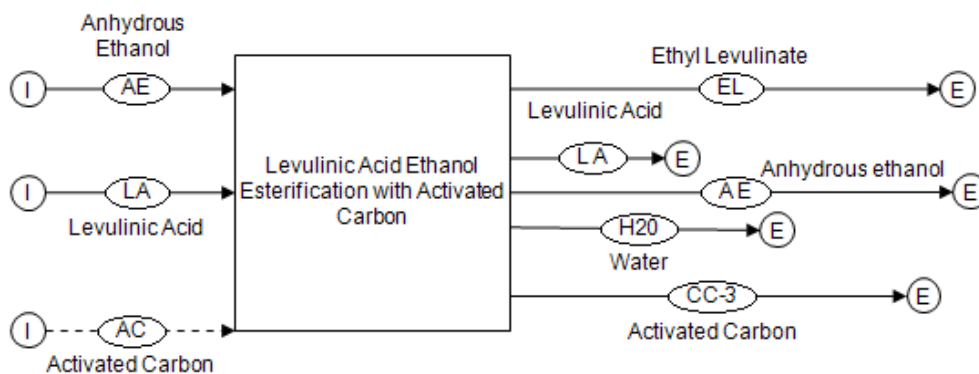


Figura 3. Sistema de produto de esterificação de ácido levulínico com etanol e carvão ativado como catalisador (Cenário A)

O Cenário A, à semelhança do Cenário Convencional, tem em conta a produção de Levulinato de Etilo (porém em quantidade superior, 1,35 g) para a qual é necessário a utilização de etanol anidro (7,9 g), ácido levulínico (1,995 g) e carvão ativado (0,2 g). No final da reação obtém-se 0,91 g de ácido levulínico, 0,2 g de carvão ativado e 3,61 g de etanol dissolvido em 4,03 g de água. Para recuperar a massa de carvão ativado, é necessário realizar uma filtração a vácuo, porém este processo não foi considerado. O tratamento dos efluentes gerados no Cenário A não foi considerado. A taxa de conversão molecular observada foi 54.3%.

Para produzir o biocarvão ativado, realizou-se o seguinte procedimento:

- Fase 1 - Adicionou-se 1.8 mL de H_3PO_4 e 3 mL H_2O por grama de biomassa (carolo de milho), a 50 °C durante 2 h. Após as 2 h, aumentou-se a temperatura para 120 °C, durante cerca de 2 h.
- Fase 2 - O material da fase 1 foi seco na estufa a 100 °C, durante cerca de 16 h.
- Fase 3 - A conversão do material da Fase 2 foi carbonizado e ativado por pirólise. Num reator de quartzo, o material foi submetido a um caudal de azoto (120 mL/min) e ao aquecimento a uma taxa de 5 °C/min até se atingir a temperatura de 500 °C (100 minutos de rampa de aquecimento). Esta temperatura foi mantida por 2 h. O ciclo completo de pirólise demorou cerca de 5 h.
- Fase 4 - Após a pirólise e ativação, o biocarvão foi lavado com água desionizada (cerca de 2 x 600 mL/por dia, durante 7 dias).

3.1.3 Cenário B

Na **Figura 4** apresenta-se o sistema de produto do cenário B.

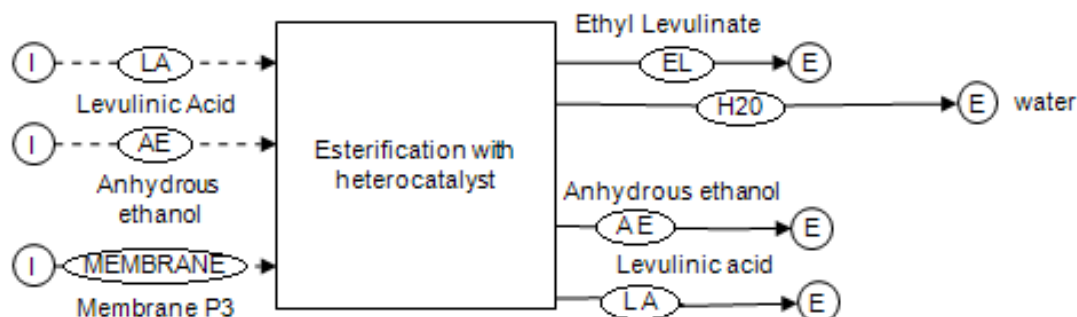


Figura 4. Sistema de produto da esterificação de ácido levulínico com etanol e carvão ativado como catalisador impregnado em Membrana de PVA (Cenário B)

O diagrama acima descreve o Cenário B. À semelhança do Cenário Convencional, bem como do Cenário A, tem em conta a produção de Levulinato de Etilo (na quantidade de 1,187 g), para a qual é necessário a utilização de etanol anidro (7,9 g), ácido levulínico (1,995 g) e Membrana com biocarvão ativado (6,42 g). No final da reação obtém-se 1,039 g de ácido levulínico, 6,42 g de Membrana com carvão ativado e 4,115 g de etanol dissolvido em 3,554 g de água. O tratamento dos efluentes gerados no Cenário B não foi considerado. A taxa de conversão molecular observada foi 47,9%.

Para a produção da membrana, com catalisador (biocarvão ativado), dissolveu-se Álcool Polivinílico em água desionizada (2 g por cada 22.6 mL). Simultaneamente, incorporou-se biocarvão ativado, a 5% da massa de Álcool Polivinílico (0.44 g de carvão ativado por cada 100 mL de água desionizada e 8.85g de PVA). Esta dissolução ocorreu a 80 °C, durante 35 min. Seguiu-se a secagem na estufa, a 100 °C, durante a noite (cerca de 12 h).

Recolha de informação

A informação relativa ao consumo energético (eletricidade) foi adquirida pela leitura do medidor de potência, tensão e consumos elétricos PM 231 (**Figura 5**).



Figura 5. PM 231

Todos os fluxos de entrada no sistema de produto, sejam materiais (expressos em unidade de massa e identificados em balança de laboratório) ou energéticos (expresso em unidade de energia, quantificados pelo PM 231), foram contabilizados, com o objetivo de se quantificar o impacto ambiental da produção de Levulinato de Etilo.

A produção de membranas poliméricas catalíticas com biocarvão ativado foi realizada em paralelo com a produção de biocarvão ativado a partir de carolo de milho. O propósito das membranas é o de permitir que a reação funcione em contínuo, permitindo simultaneamente a separação entre reagentes e produtos, para obtenção de éster altamente concentrado, sem perdas de atividade catalítica, e maior taxa de produção.

Com esta perspetiva, fez-se a análise de dois ciclos de vida homólogos:

- a) Uma reação de esterificação de ácido levulínico com etanol catalisada por biocarvão ativado disperso no meio líquido, produzido a partir de carolo de milho;
- b) A mesma reação referida na alínea anterior, porém catalisada pelo carvão ativado, produzido do mesmo modo e disperso numa membrana de PVA.

O Ciclo de Vida foi modelado no software **openLCA** versão **2.1.0** (Greendelta, Alemanha). A ACV foi realizada com base na recolha direta de informação durante os trabalhos experimentais realizados no âmbito do projeto **MiCAT**, mas também através da utilização da base de dados **ecoinvent** (versão 3.9.1) para obtenção de informação sobre os sistemas auxiliares de fornecimento de matérias-primas e energia.

A AICV foi realizada com base na metodologia **ReCiPe 2016 v1.03, midpoint (H), cutoff**. Esta escolha deve-se ao facto de que múltiplos outros artigos de ACV de sistemas de membranas catalíticas heterogéneas optarem por este mesmo método, o que permitirá comparar os resultados obtidos nesta dissertação com dados existentes na literatura. Adicionalmente, o método ReCiPe 2016 é um dos mais recentes de quantificação de impactes; o nível **midpoint (H)** fornece uma análise detalhada dos impactes ambientais antes de uma agregação em apenas três danos finais (endpoint), o que torna a avaliação mais

objetiva, sendo a perspectiva Hierárquica (H) a mais usada, pois reflete o consenso científico médio sobre o tempo de permanência no Ambiente e impacte dos poluentes; no modelo **cutoff**, os benefícios da reciclagem são atribuídos ao sistema que usa o material reciclado e não ao sistema que gera o resíduo, embora o sistema de produto estudado na presente dissertação não contemple o processamento dos resíduos que possam surgir do fabrico do LE.

Embora a metodologia ReCiPe englobe 18 categorias ambientais específicas, a ACV desenvolvida no presente trabalho incluiu as seguintes três categorias de impacte ambiental: **Potencial de Aquecimento Global** a 100 anos (PAG-100), **Potencial de Eutrofização de Água Doce** (PEA) e **Potencial de Acidificação do Solo** (PAS). As razões para a seleção destas três categorias de impacte ambiental são as seguintes:

Potencial de Aquecimento Global (PAG-100): A produção do LE envolve o consumo considerável de energia em vários processos do sistema de produto, com as consequentes emissões de GEEs. Adicionalmente, a principal aplicação do LE, tida em consideração no presente trabalho, foi a sua utilização como aditivo para diesel. Assim, as emissões de GEEs estão também associadas à principal utilização do LE.

Potencial de Eutrofização de Água Doce (PEA): As emissões de gases e emissão de nutrientes provenientes de fertilizantes utilizados na cultura de milho não são consideradas nesta categoria de impacte ambiental uma vez que a produção de milho (o qual fornece o carolo neste âmbito utilizado) é independente do contexto aqui considerado, porque será sempre produzido milho independentemente da conversão de carolo em carvão ativado. A utilização de ácido fosfórico (agente responsável pela ativação do carvão durante a pirólise) afeta o PEA. A energia requerida em várias etapas do processo de produção de 1 kg de LE, sendo suportada por um *mix* energético de fontes renováveis e fósseis, contribui também para a emissão de gases eutrofizantes.

Potencial de Acidificação do Solo (PAS): O potencial de acidificação do solo é considerado, pois o crescimento duma cultura é afetado pelo grau de acidez do solo. Exemplos de culturas pouco tolerantes a solos de alta acidez incluem o algodão, a soja, o feijão e o milho. À semelhança do PEA, o PAS está associado às emissões associadas à produção de energia necessária ao produto de sistema, mas neste caso sendo devidas às emissões de gases acidificantes.

O consumo elétrico de cada aparelho alimentado por eletricidade (à exceção da destroçadora responsável pela redução de granulometria do carolo de milho) foi quantificado em laboratório com o aparelho PM 231 (Figura 5), mediante a diferença de kWh apresentada no visor do aparelho, no momento inicial e final de cada operação (seja secagem na estufa, seja regulação da temperatura na placa de aquecimento, aquecimento do reator de pirólise ou agitador da reação). Esta diferença de consumo elétrico traduz-se na necessidade total de eletricidade para cada operação. Quanto à massa de entrada de cada

reagente, foram consideradas as massas indicadas anteriormente, as quais correspondem a medições diretas durante a realização dos trabalhos laboratoriais.

3.1.3.1 Pressupostos assumidos

O resíduo de carolo de milho, sendo proveniente da Quinta da Cholda (que está localizada a 115 km da NOVA FCT), é transportado por camião de categoria EURO 6.

Dado o carácter inovador da quinta em questão no que concerne à sua sustentabilidade ambiental e económica, o qual se traduz, como aspeto relevante para este trabalho, pela potência elétrica gerada por painéis fotovoltaicos superior às necessidades elétricas da quinta, assumiu-se também que a Quinta da Cholda processa o resíduo de carolo de milho, triturando-o com um destroçador com potência máxima de 3 kW, alimentado a eletricidade, gerada na quinta, sem perdas mássicas de biomassa.

Presume-se que a perda de biocarvão ativado é insignificante, e por desconhecimento da quantidade de ácido fosfórico perdido, quer durante a pirólise quer durante a lavagem do biocarvão ativado, considera-se que permanece na totalidade adsorvido no biocarvão ativado.

Visto que já existe no mercado carvão ativado, porém de origem não renovável, pressupõe-se que o biocarvão ativado produzido a partir de carolo de milho permite evitar a produção de carvão ativado de origem fóssil.

É desconhecido o local de produção de produtos adquiridos a partir da Sigma-Aldrich, ou quaisquer outras empresas fornecedoras de reagentes químicos.

O ácido levulínico não se encontra disponível na base de dados *ecoinvent 3.9.1*. Para ultrapassar esta limitação, utilizou-se o ácido acético glacial (pureza de 98%) como substância-modelo. Semelhantemente, não foi encontrado na base de dados *ecoinvent* o processo de produção de PVA, o qual foi substituído pela mesma massa de carboximetilcelulose, porque é também um composto frequentemente utilizado na produção de membranas.

Por fim, a eletricidade consumida no sistema de produto é proveniente do *mix* nacional, que é referido na base de dados *ecoinvent 3.9.1*, sendo de 60% energia renovável e 40% energia fóssil.

Das diversas unidades possíveis de ler com este medidor, decidiu-se ler somente a energia consumida (kWh) por ser a única variável a estudar em contexto de ACV. Visto que o número apresentado no visor tem a precisão de cinco centésimas, a incerteza associada são 0.05 kWh para cada leitura. Para minimizar os erros associados à leitura, documentou-se o valor inicial e final de cada processo, à exceção da pirólise, na qual se fez não apenas a leitura imediata no início da rampa de aquecimento e fim de pirólise, como também o ponto intermédio, quando a temperatura de pirólise e ativação do carvão (temperatura do patamar) foi alcançada.

Para posterior experimentação e normalização de resultados, num ficheiro Excel procedeu-se à definição da equação (1) que descreve o consumo energético em cada processo, para cada temperatura definida pelo termopar, que previsse com acurácia o consumo da placa de aquecimento para diferentes pontos de temperatura, conforme a duração pré-definida para esse processo:

$$Cp = 0,44 \times \sqrt{T/120} \quad (1)$$

Em que Cp representa o Consumo de energia elétrica durante o processo (kWh), T corresponde à temperatura da placa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}$), 0,44 corresponde ao consumo de energia elétrica para a temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$.

Quando a duração de algum processo se alterou, considerámos que o consumo elétrico é proporcional à duração, dado que a potência de consumo é constante para igual temperatura.

Para o processo de secagem assistido pela estufa presente no laboratório, considerou-se que a capacidade da mesma é aproximadamente 1 kg, ou seja, 200 amostras de 5 g. Esta consideração teve em conta as dimensões internas da estufa presente no laboratório.

No que toca à medição das massas de cada reagente introduzidos no sistema, a balança analítica (precisão: $\pm 0,001$ g), disponível no laboratório, foi o equipamento de medição usado. A medição da quantidade de água utilizada na fase de lavagem de carvão foi realizada pela leitura do seu volume através do nível do menisco no *gobelet*, no instante em que o pH da solução atingiu o valor da neutralidade. Considerou-se que a água tinha uma massa volúmica de 1 dm^3/kg .

3.1.3.2 Limitações

Nenhuma distância percorrida pelos reagentes (desde o seu local de fabrico até ao laboratório onde foram consumidos) foi contabilizada.

3.2 Objetivo

O presente estudo tem como principal objetivo avaliar o desempenho ambiental da produção e utilização de carvão ativado obtido a partir de carolo de milho, proveniente da Quinta da Cholda, com aplicação como catalisador heterogéneo na reação de esterificação do ácido levulínico, para a produção LE. Esta abordagem visa substituir catalisadores convencionais, frequentemente mais perigosos ou energeticamente exigentes, por uma solução mais sustentável e local, alinhada com os princípios da química verde e da economia circular.

O carvão ativado é posteriormente incorporado numa membrana polimérica, com o intuito de facilitar a sua separação após a reação, permitir a reutilização ao longo de vários ciclos reacionais consecutivos (simulando um regime contínuo de produção, como acontece em contexto industrial) e reduzir os custos energéticos e operacionais associados à recuperação do catalisador.

INVENTÁRIO DE CICLO DE VIDA

O Inventário de Ciclo de Vida apresenta os dados dos fluxos de entrada e saída de cada fase do Ciclo de Vida. Para tal, apresentam-se de seguida as Tabelas que indicam as quantidades consumidas de cada fluxo, para a Unidade Funcional de 1 kg de LE produzido (**Tabela 2**, **Tabela 3** e **Tabela 4**). Nas Tabelas 2 a 4 apresentam-se os fluxos mais significativos, em termos quantitativos, de entradas e saídas de cada cenário analisado de produção de LE.

Tabela 2. Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário Convencional, relativo à produção de 1 kg de LE (UF)

Entradas	Saídas
Etanol Anidro 8.271 kg	Água 4.020 kg
Ácido Levulínico 2.089 kg	Etanol Anidro 3.177 kg
Hidróxido de Sódio 0.281 kg	Levulinato de Etilo 1 kg
Ácido Sulfúrico 0.209 kg	Ácido Levulínico 0.802 kg
Eletricidade 532 MJ	Sulfato de Sódio 0.303 kg
	Hidróxido de Sódio 0.111 kg
Emissões para o ar	
Dióxido de Carbono	
Fóssil 5.147 kg CO ₂	
Proveniente de solo ou biomassa 3.651 kg CO ₂	
Dióxido de Enxofre 0.609 kg SO ₂	
Amónia 0.026 kg NH ₄	
Emissões para a água	
Fosfato 7.79x10 ⁻³ kg PO ₄	
Fósforo 1.42x10 ⁻³ kg P	

Tabela 3. Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário A, relativo à produção de 1 kg de LE (UF)

Entradas	Saídas
Água 6.776 m ³	Azoto 24.340 kg
Azoto 24.340 kg	Água 2.985 kg
Ácido Fosfórico 7.037 kg	Etanol Anidro 2.674 kg
Etanol Anidro 5.852 kg	Carvão Ativado 1.481 kg
Carvão Ativado 1.481 kg	Levulinato de Etilo 1 kg
Ácido Levulínico 1.474 kg	Ácido Levulínico 0.674 kg
Eletricidade 92.825 MJ	
Ton.km 64.646	
Emissões para o ar	
Dióxido de Carbono Fóssil 3.599 kg CO ₂ Proveniente de solo ou biomassa 2.592 kg CO ₂ Dióxido de Enxofre 0.234 kg SO ₂ Amónia 0.018 kg NH ₄	
Emissões para a água	
Fosfato 3.54x10 ⁻³ kg PO ₄ Fósforo 1.0x10 ⁻³ kg P	

Tabela 4. Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B, relativo à produção de 1 kg de LE (UF)

Entradas	Saídas
Ácido Levulínico 1.681 kg	Etanol Anidro 3.454 kg
Etanol Anidro 6.656 kg	Levulinato de Etilo 1 kg
PVA (Carboximetilcelulose) 0.366 kg	Ácido Levulínico 0.874 kg
Carvão Ativado 0.169 kg	Água 0.167 kg
Água 4.875 kg	
Eletricidade 516.679 MJ	
Emissões para o ar	
Dióxido de Carbono	
Fóssil 5.810 kg CO ₂	
Proveniente de solo ou biomassa 2.944 kg CO ₂	
Dióxido de Enxofre 0.637 kg SO ₂	
Amónia 0.021 kg NH ₄	
Emissões para a água	
Fosfato 8.43x10 ⁻³ kg PO ₄	
Fósforo 7.19x10 ⁻³ kg P	

AVALIAÇÃO DE IMPACTES DE CICLO DE VIDA

5.1 Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida de cada Cenário

Na Figura 6 apresenta-se a comparação dos três cenários iniciais quanto à AICV para os indicadores de impacte **PAS**, **PEA** e **PAG**.

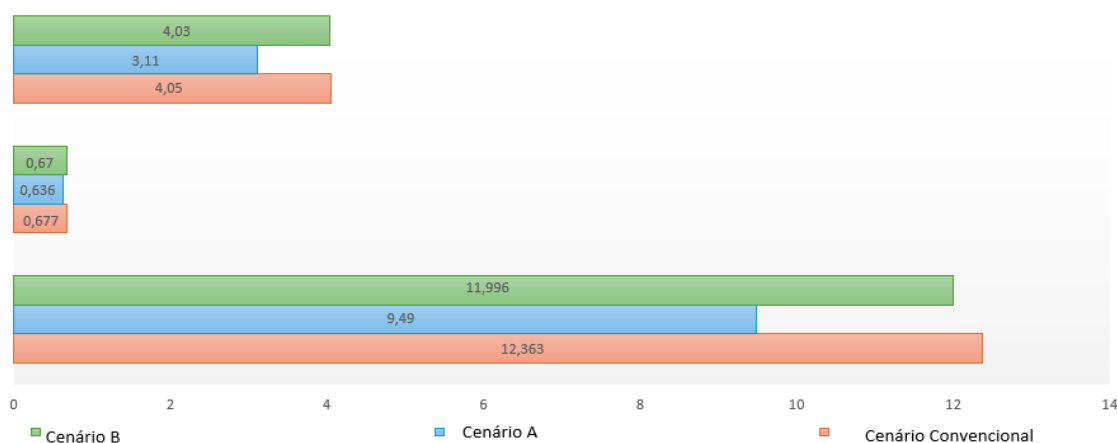


Figura 6 - Comparação dos Cenários Convencional, A e B

A Figura 6 evidencia que, para o contexto laboratorial, quer o Carvão Ativado em solução (Cenário A), quer disperso na Membrana polimérica (Cenário B), são alternativas ao ácido sulfúrico (Cenário Convencional), mais benéficas para o ambiente, segundo a avaliação realizada para os três impactos ambientais (no topo Potencial de Acidificação dos Solos, em kg SO₂-eq, no centro Potencial de Eutrofização de Água doce, em g P-eq e na base, Potencial de Aquecimento Global em kg CO₂-eq), apresentando os melhores resultados para o Cenário de Carvão Ativado em solução (PAS de 3,11 kg SO₂-eq, PEA de 0,636 g P-eq e PAG de 9,49kg CO₂-eq).

O PEA é reduzido nos três cenários. Mais relevante ainda é que nos cenários A e B, os valores são ainda inferiores ao Cenário Convencional, apesar da utilização de Ácido Fosfórico para funcionalizar o Carvão Ativado.

A diferença entre o Cenário Convencional e o Cenário A, para PAS, é inferior a 6,1%, o que significa cerca de 0,04 kg de SO₂-eq.

Quanto ao PAG, destaca-se o Cenário A, que é cerca de 3 kg CO₂-eq/kg LE inferior ao Cenário Convencional e 20,9% inferior ao Cenário B.

No entanto, o propósito do Projeto do **MiCAT** tem em consideração a otimização de membranas de catalisador intrínseco. Portanto, serão avaliadas alterações ao âmbito, que mitigam os pontos críticos para cada cenário (A e B), que mais contribuem para cada processo, por forma a poder sugerir alterações. Para tal será necessário identificar os pontos críticos para cada processo. A comparação será feita para as três categorias de impacto ambiental, porém dando-se destaque ao PAG, a par de Iniciativas políticas das quais é exemplo o Mercado de Créditos de Carbono.

5.2 Principais contribuições para os impactos do ciclo de vida

As Tabelas 5 a 7 identificam os maiores contribuidores para cada categoria de impacto.

Cenário A vs Cenário B

Tabela 5. Principais processos que contribuem para o PAG

Cenário A: 9.490 kg CO ₂ -eq	Cenário B: 11.996 kg CO ₂ -eq
Produção de Etanol anidro: 5.76 kg CO ₂ -eq	Produção de Etanol anidro: 6.53 kg CO ₂ -eq
Produção de Ácido levulínico: 2.62 kg CO ₂ -eq	Produção de Ácido levulínico: 2.97 kg CO ₂ -eq
Produção de Ácido fosfórico: 0.59 kg CO ₂ -eq	Produção da membrana de PVA: 1.26 kg CO ₂ -eq
Produção de Energia elétrica: 0.49 kg CO ₂ -eq	Produção de Ácido fosfórico: 0.67 kg CO ₂ -eq

Tabela 6. Principais processos que contribuem para o PAS

Cenário A: 0.636 kg SO ₂ -eq	Cenário B: 0.690 kg SO ₂ -eq
0.36 kg SO ₂ -eq pirólise	0.40 kg SO ₂ -eq Pirólise
0.08 kg SO ₂ -eq hidrólise	0.09 kg SO ₂ -eq Hidrólise
0.06 kg SO ₂ -eq eletricidade	0.07 kg SO ₂ -eq Prod. de membrana
0.05 kg SO ₂ -eq etanol	0.05 kg SO ₂ -eq etanol

Tabela 7. Principais processos que contribuem para o PEA

Cenário A: 3.109 g P-eq	Cenário B: 0.400 g P-eq
1.71 g P-eq etanol	1.94 g P-eq etanol anidro
1.16 g P-eq ácido levulínico	1.32 g P-eq ácido levulínico
0.17 g P-eq ácido fosfórico	0.5 g P-eq PVA
0.11 kg P-eq água	0.19 kg P-eq ácido fosfórico

À exceção de PVA, polímero que compõe a Membrana estudada no Cenário B, os três maiores contribuidores para o Potencial de Aquecimento Global, para ambos os cenários, são reagentes necessários adquirir: tanto o etanol quanto o ácido levulínico são essenciais a nível molecular para que se gere o produto neste Ciclo de Vida.

Os valores unitários para os reagentes de etanol anidro e ácido levulínico são superiores no Cenário B relativamente ao Cenário A devido à taxa de conversão inferior (47.9% em vez de 54.3%). Para reduzir a quantidade necessária a consumir destes reagentes, a única forma viável será proceder à alimentação da reação em contínuo. Esta medida irá, simultaneamente, rentabilizar a massa de PVA e, consequentemente, as respetivas emissões associadas à sua produção, num maior número de ciclos de

utilização do catalisador, bem como permitir a reutilização da massa de reagentes em excesso. Quanto ao ácido fosfórico, uma vez que é responsável pela funcionalização do carvão ativado, reduzir a sua quantidade pode prejudicar significativamente a taxa de conversão da reação.

Por esta razão, não foi possível simular quaisquer tipos de adaptações ao âmbito do Cenário A. No entanto, o Cenário B reflete a possibilidade de se realizar a reação de esterificação com alimentação em contínuo, e gerar múltiplos ciclos consecutivos de produtos da reação. Com esse propósito, explorou-se, por simulação em openLCA, a capacidade da membrana em catalisar a esterificação de ácido levulínico para o máximo de 5 ciclos consecutivos de reagentes.

A **Figura 7** apresenta o âmbito dos sistemas de produto criados para os Cenários alternativos, generalizado para ***n* ciclos consecutivos** de reagentes alimentados ao sistema. O excesso de reagentes necessário para que a reação mantenha a taxa de esterificação apresentada no Cenário B é garantido pela recirculação de reagentes não consumidos durante o ciclo anterior. Portanto, do ciclo $n=2$ até o ciclo $n=5$ a quantidade de reagentes adicionada ao reator é idêntica à diferença entre a quantidade inicial e quantidade final do primeiro ciclo, uma vez que para se manter a taxa de conversão constante do primeiro ao último ciclo, suportado pela Membrana, se deve assumir que a quantidade de reagentes consumidos no primeiro ciclo é igualmente constante em cada um dos ciclos seguintes.

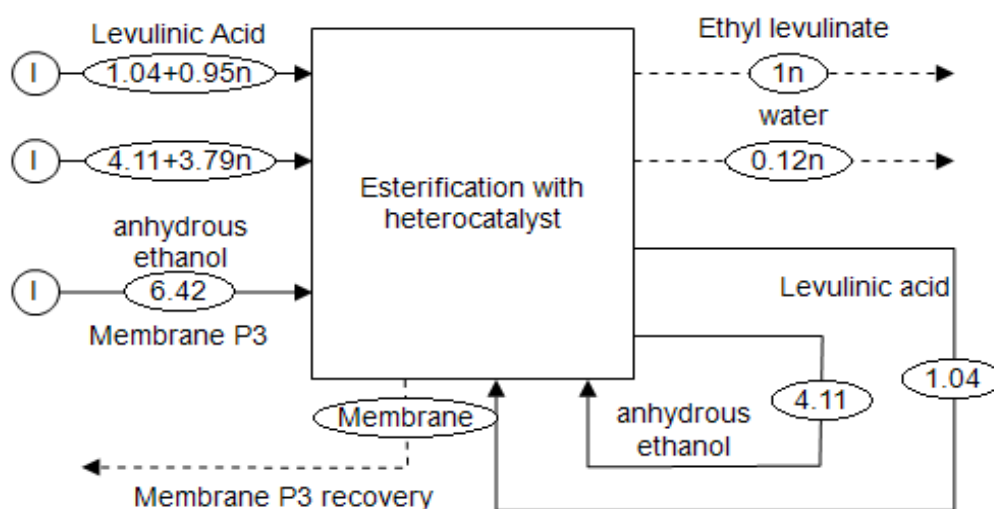


Figura 7 - Diagrama genérico de Esterificação para n ciclos consecutivos (em cada ciclo produz-se 1 g de LE)

A redução significativa em reagentes consumidos ao longo do processo justifica as reduções em impacto de ciclo de vida assinaladas nas três categorias consideradas.

Cenários alternativos

Para cenários alternativos, apresentam-se as seguintes situações:

- Cenário B2 (Cenário B com quantidades de reagentes alteradas para dois ciclos consecutivos)
- Cenário B3 (Cenário B com quantidades de reagentes alteradas para três ciclos consecutivos)
- Cenário B4 (Cenário B com quantidades de reagentes alteradas para quatro ciclos consecutivos)
- Cenário B5 (Cenário B com quantidades de reagentes alteradas para cinco ciclos consecutivos)

Quanto aos reagentes para cada cenário, os ciclos 2 a 5 poupam a quantidade dos reagentes que está em excesso no final do ciclo prévio que não foi convertida em produto, mantendo igual quantidade em excesso conforme o primeiro ciclo.

As Tabelas 8 a 11 resumem o inventário e apresentam a poupança em reagentes de acordo com os cenários propostos.

Tabela 8. -Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B2, com dois ciclos consecutivos de produção de LE

Entradas	Saídas
Ácido Levulínico 1.243 kg	Etanol Anidro 3.454 kg
Etanol Anidro 4.922 kg	Levulinato de Etilo 1 kg
PVA (Carboximetilcelulose) 0.183 kg	Ácido Levulínico 0.874 kg
Carvão Ativado 0.084 kg	Água 0.167 kg
Água 2.437 kg	
Eletricidade 516.679 MJ	
Emissões para o ar	
Dióxido de Carbono	
Fóssil 3.264 kg CO ₂	
Proveniente de solo ou biomassa 2.176 kg CO ₂	
Dióxido de Enxofre 0.326 kg SO ₂	
Amônia 0.015 kg NH ₄	
Emissões para a água	
Fosfato 5.72x10 ⁻³ kg PO ₄	
Fósforo 0.90x10 ⁻³ kg P	

Tabela 9-Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B3, com três ciclos consecutivos de produção de LE

Entradas	Saídas
Ácido Levulínico 1.097 kg	Etanol Anidro 3.454 kg
Etanol Anidro 4.344 kg	Levulinato de Etilo 1 kg
PVA (Carboximetilcelulose) 0.122 kg	Ácido Levulínico 0.874 kg
Carvão Ativado 0.056 kg	Água 0.167 kg
Água 1.625 kg	
Eletricidade 516.679 MJ	
Emissões para o ar Dióxido de Carbono Fóssil 3.265 kg CO ₂ Proveniente de solo ou biomassa 1.918 kg CO ₂ Dióxido de Enxofre 0.222 kg SO ₂ Amónia 0.014 kg NH ₄	
Emissões para a água Fosfato 4.8x10 ⁻³ kg PO ₄ Fósforo 0.79x10 ⁻³ kg P	

Tabela 10. Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B4, com quatro ciclos consecutivos de produção de LE

Entradas	Saídas
Ácido Levulínico 1.024 kg	Etanol Anidro 3.454 kg
Etanol Anidro 4.056 kg	Levulinato de Etilo 1 kg
PVA (Carboximetilcelulose) 0.092 kg	Ácido Levulínico 0.874 kg
Carvão Ativado 0.042 kg	Água 0.167 kg
Água 1.219 kg	
Eletricidade 516.679 MJ	
Emissões para o ar Dióxido de Carbono Fóssil 2.943 kg CO ₂ Proveniente de solo ou biomassa 1.792 kg CO ₂ Dióxido de Enxofre 0.170 kg SO ₂ Amónia 0.013 kg NH ₄	
Emissões para a água Fosfato 4.36x10 ⁻³ kg PO ₄ Fósforo 0.736x10 ⁻³ kg P	

Tabela 11. Inventário de Ciclo de Vida para o Cenário B5, com cinco ciclos consecutivos de produção de LE

Entradas	Saídas
Ácido Levulínico 0.980 kg	Etanol Anidro 3.454 kg
Etanol Anidro 3.8822 kg	Levulinato de Etilo 1 kg
PVA (Carboximetilcelulose) 0.073 kg	Ácido Levulínico 0.874 kg
Carvão Ativado 0.034 kg	Água 0.167 kg
Água 0.975 kg	
Eletricidade 516.679 MJ	
Emissões para o ar Dióxido de Carbono Fóssil 2.750 kg CO ₂ Proveniente de solo ou biomassa 1.715 kg CO ₂ Dióxido de Enxofre 0.139 kg SO ₂ Amónia 0.012 kg NH ₄	
Emissões para a água Fosfato 4.08x10 ⁻³ kg PO ₄ Fósforo 0.71x10 ⁻³ kg P	

As tabelas 8 a 11 demonstram que a poupança em reagentes consumidos apresenta melhorias pela reutilização de reagentes não consumidos no ciclo prévio, além de evitar produzir mais membrana para os ciclos 2 a 5. Por esta razão, a mesma quantidade de reagentes consumida permite produzir maior quantidade de LE, o que reduz o respetivo Impacte Ambiental, para todas as categorias de impacte. Este fenómeno está de acordo com os princípios genéricos de Reduzir (reagentes consumidos), Reutilizar (a massa da membrana por dois a cinco ciclos consecutivos) e Reciclar (a quantidade em excesso de reagentes necessária para promover a produção do éster Levulinato de Etilo).

5.3 Avaliação de impactes de Ciclo de Vida para os Cenários B a B5 relativamente ao Cenário A

Na Figura 8 apresenta-se a AICV para as três categorias de Impacte estudadas, para os Cenários A, B, B2, B3, B4 e B5.

No primeiro conjunto de barras da Figura 8, observa-se o resultado da Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida para o PEA (em g P-eq), no segundo conjunto o resultado para o PAS (em kg SO₂-eq), e no último conjunto de barras, observa-se o resultado da Avaliação de Impacte Ambiental para o PAG (em kg CO₂-eq).

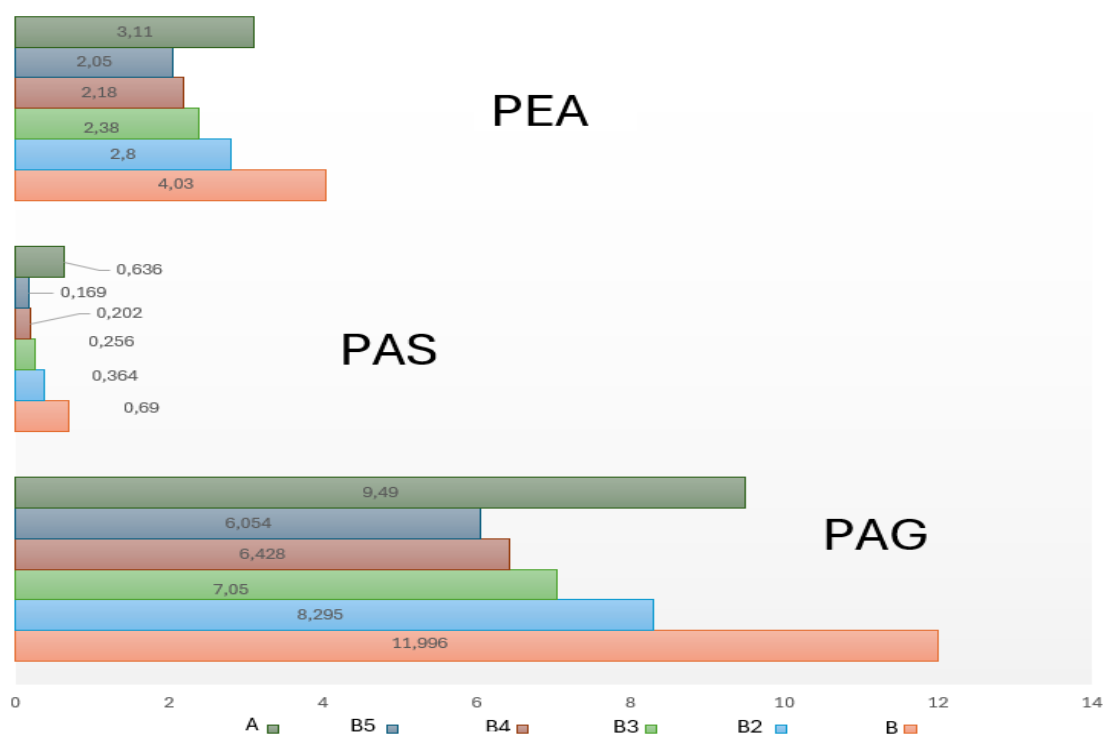


Figura 8 - Avaliação de impactes do ciclo de vida para os cenários alternativos a B5 em comparação com o Cenário A

A Figura 8 evidencia que, para o contexto laboratorial, todos os cenários, à exceção do Cenário B (Membrana com carvão ativado, com único ciclo de reação), apresentam melhor avaliação de impactes ambientais em relação ao Cenário A (Carvão Ativado em solução), o que confirma a hipótese de que o Carvão Ativado suportado pela Membrana polimérica, como catalisador heterogéneo, é a melhor alternativa, sob o ponto de vista ambiental, ao método convencional com ácido sulfúrico, dado que possibilita a reação em contínuo com poupança de recursos (reagentes, catalisador e membrana). A

avaliação de impactes ambientais sofre melhorias progressivas à medida que o número de ciclos consecutivos de utilização da membrana aumenta.

Este trabalho confirmou a importância do desenvolvimento e melhorias das características técnicas das membranas catalíticas, uma vez que se apresentam como alternativas mais benéficas para o ambiente em relação ao Cenário Convencional, segundo a avaliação realizada para as três categorias de impacte (PAG, PEA e PAS). Os melhores resultados que foram identificados são válidos para o Cenário B5.

Em comparação com os três Cenários originais - Convencional, A e B (com o respetivo catalisador: ácido sulfúrico, carvão ativado livre em solução e carvão ativado suportado por membrana), o Cenário B2 já apresenta melhorias na Avaliação de Impactes.

O Potencial de Eutrofização de Água Doce reduziu-se em 49% do Cenário B (4,03 g P-eq) para o Cenário B5 (2,05 g P-eq), e de 31% em relação ao Cenário B2 (2,8 g P-eq).

O Potencial de Acidificação dos Solos, teve uma redução significativa de 75,5% do Cenário B para o Cenário B5, porém apenas 47% face ao Cenário B2 (0,36 kg de SO₂-eq).

Quanto ao Potencial de Aquecimento Global, destaca-se a avaliação de impacte de ciclo de vida para o Cenário B5, com o menor valor de todos os cenários, de cerca de 6 kg CO₂-eq, embora o valor estimado para o Cenário B2 já fosse inferior ao Cenário A (cerca de 8,3 kg CO₂-eq em vez de 9,49). Isto é, caso não seja possível utilizar a mesma membrana por cinco ciclos consecutivos, o Cenário B2, que permite esterificar em dois ciclos consecutivos, já apresenta melhorias na emissão de CO₂-eq relativamente ao Cenário A.

5.4 Avaliação final

A Tabela 12 demonstra a evolução de impactes ambientais para as três categorias de impacte, entre os diferentes cenários estudados, do pior ao melhor cenário analisado.

Tabela 12 - Evolução de impactes ambientais

<u>Catalisador\Categoria de Im-</u> <u>pacte</u>	PAG (kg CO ₂ -eq)	PAS (kg SO ₂ -eq)	PEA (g P-eq)
EsÁcido Sulfúrico	12,363	0,677	4,05
Membrana (1 Ciclo)	11,996	0,670	4,03
Carvão Ativado em Solução	9,490	0,636	3,11
Membrana (2 Ciclos)	8,295	0,364	2,80
Membrana (3 Ciclos)	7,050	0,256	2,38
Membrana (4 Ciclos)	6,428	0,202	2,18
Membrana (5 Ciclos)	6,054	0,169	2,05

A redução de Impactes Ambientais observada entre o Cenário Convencional (com ácido sulfúrico) e o Cenário como Membrana em 1 ciclo de utilização (Cenário B) deve-se, sobretudo, à diferença de temperaturas de reação (menor temperatura necessária à reação significa menor energia consumida durante a mesma); O Carvão ativado em solução apresenta menores impactes ambientais que a Membrana de 1 ciclo, sobretudo devido à massa inferior de matérias-primas presentes na massa de catalisador; os resultados contemplados nos Cenários de Membrana para B2 a B5 justificam-se pela mesma razão: a quantidade de matéria-prima presente no catalisador é compensada por quantidades crescentes de produto gerado, o que cumulativamente reduz o impacto ambiental por kg de LE produzido.

CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

A membrana de PVA com Carvão Ativado (de carolo de milho) incorporado age como um catalisador heterogéneo eficaz para a esterificação de Ácido Levulínico.

Este trabalho veio confirmar a hipótese inicial de que as membranas de polímero concebidas pelo MiCAT são alternativas mais sustentáveis aos catalisadores convencionais, segundo as Categorias de Impacte Ambiental escolhidas (Potencial de Eutrofização de Água Doce, Potencial de Acidificação do Solo e Potencial de Aquecimento Global).

A Membrana apresenta resultados de impactes ambientais inferiores ao Ácido Sulfúrico sobretudo pelo menor consumo energético durante a esterificação.

A Membrana usada num único ciclo de reação apresenta valores superiores de impactes ambientais em relação ao Carvão Ativado em Solução, dado o impacte mais elevado de reagentes consumidos na produção de catalisador. No entanto, a Membrana apresenta impactes ambientais menores do que o Carvão Ativado em Solução, a partir do segundo ciclo consecutivo de utilização. Quanto maior o número de ciclos consecutivos de reutilização da membrana, menores serão os impactes de ciclo de vida da membrana.

De todos os Cenários estudados, o Cenário B5, que corresponde à utilização da membrana com carvão ativado ao longo de cinco ciclos consecutivos de reação, foi aquele que apresentou os menores valores nas três categorias ambientais, sendo, portanto, considerado o mais sustentável:

- PAG-100: ~6 kg CO₂-eq (redução significativa em relação ao Cenário Convencional e ao Cenário A)
- PAS: ~0.17 kg SO₂-eq (redução de 75,5% face ao cenário B)
- PEA: ~2.08 g P-eq (redução de 49% em relação ao cenário B)

Este trabalho abriu novas perspetivas de investigação, ao evidenciar a necessidade em aprofundar o estudo sobre reutilização de catalisadores (quer na forma homogénea, quer na forma heterogénea). Uma vez que este trabalho confirmou maior aptidão para membranas catalíticas para produzir ésteres numa forma mais sustentável, em relação ao catalisador mais convencional (ácido sulfúrico), há maior interesse em testar o número máximo de ciclos de reagentes catalisados pela membrana, bem como adicionar uma perspetiva económica à avaliação do Ciclo de Vida. Seria particularmente pertinente avaliar o seu desempenho em maior escala, como passo intermédio (até que seja viável desenvolver um "scale-up" para o nível industrial deste sistema de produto).

O tratamento de Carvão Ativado e da Membrana no seu fim de vida, é outra preocupação a ter em conta, da qual surgem questões tais como: É possível reativar a massa de Carvão Ativado de alguma forma como é o caso dos zeólitos que são sujeitos a calcinação com esse propósito?; Assumir uma quantidade de excesso de reagentes superior à atual pode mitigar sucessivas reduções na taxa de conversão devido ao número crescente de ciclos consecutivos de esterificação?; É possível gerar carvão ativado a partir da Membrana em fim de vida, submetendo-a ao processo de pirólise? Chegar ao fim de vida como catalisador heterogéneo para a esterificação de ácido levulínico implica que o uso da membrana em reações de esterificação de outros ácidos orgânicos tornou-se inviável? E, por fim, Que outras aplicações beneficiariam da utilização da Membrana e/ou carvão ativado em fim de vida (apesar da sua inviabilidade para continuar a catalisar a esterificação de ácidos orgânicos), seja como elemento de agente filtrante, ou aditivo para produção de cosméticos, visto que PVA tem funções de espessante, agente tensor, e estabilizador de emulsões?. O tratamento dos efluentes da preparação do catalisador (como o ácido fosfórico) será outro fator a considerar para a recuperação de matérias-primas, além de reduzir eletricidade consumida na pirólise mediante combustão dos subprodutos de momento não valorizados, como bio-óleo e gases de pirólise.

REFERÊNCIAS

- 12 Principles of Green Engineering - American Chemical Society.* (n.d.). Retrieved March 19, 2025, from <https://www.acs.org/green-chemistry-sustainability/principles/12-design-principles-of-green-engineering.html>
- Achten, W. M. J., Verchot, L., Franken, Y. J., Mathijs, E., Singh, V. P., Aerts, R., & Muys, B. (2008). Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*, 32(12), 1063–1084. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2008.03.003>
- Baiochi, A. G., & Silva, V. G. da. (2021). Análise de incerteza de parâmetros com base em processos críticos em avaliação do ciclo de vida de edificações. *PARC: Pesquisa Em Arquitetura e Construção*, 12, e021027–e021027. <https://doi.org/10.20396/PARC.V12I00.8661478>
- Bakelite® First Synthetic Plastic - National Historic Chemical Landmark - American Chemical Society.* (n.d.). Retrieved June 26, 2025, from https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/bakelite.html?utm_source=chatgpt.com
- Barke, A., Bley, T., Thies, C., Weckenborg, C., & Spengler, T. S. (2022). Are Sustainable Aviation Fuels a Viable Option for Decarbonizing Air Transport in Europe? An Environmental and Economic Sustainability Assessment. *Applied Sciences (Switzerland)*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/APP12020597>
- Bragança, L., & Mateus, R. (2008). *Global methodology for sustainability assessment : integration of environmental LCA in rating systems.* <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/13068>
- Brynnolf, S., Hansson, J., Anderson, J. E., Skov, I. R., Wallington, T. J., Grahn, M., Korberg, A. D., Malmgren, E., & Taljegård, M. (2022). Review of electrofuel feasibility - Prospects for road, ocean, and air transport. *Progress in Energy*, 4(4). <https://doi.org/10.1088/2516-1083/AC8097>
- Bülbül, F., & Courard, L. (2025). Turning Waste into Greener Cementitious Building Material: Treatment Methods for Biomass Ashes—A Review. *Materials*, 18(4), 834. <https://doi.org/10.3390/MA18040834>

- Byrne, D., Boeije, G., Croft, I., Hüttmann, G., Luijkx, G., Meier, F., Parulekar, Y., & Stijntjes, G. (2021). Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. *Tenside, Surfactants, Detergents*, 58(2), 88–96. <https://doi.org/10.1515/TSD-2020-2326/HTML>
- Cañon, C., Sanchez, N., & Cobo, M. (2022). Sustainable production of ethyl levulinate by levulinic acid esterification obtained from Colombian rice straw. *Journal of Cleaner Production*, 377, 134276. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.134276>
- Chandra Paul, S., Mbewe, P. B. K., Kong, S. Y., & Šavija, B. (2019). Agricultural Solid Waste as Source of Supplementary Cementitious Materials in Developing Countries. *Materials (Basel, Switzerland)*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/ma12071112>
- Chang, D., Lee, C. K. M., & Chen, C. H. (2014). Review of life cycle assessment towards sustainable product development. *Journal of Cleaner Production*, 83, 48–60. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.07.050>
- Costa, D., Quinteiro, P., & Dias, A. C. (2019). A systematic review of life cycle sustainability assessment: Current state, methodological challenges, and implementation issues. *Science of The Total Environment*, 686, 774–787. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.05.435>
- Couto, Á. F. do, Schwantes-Cezario, N., Morales, G., & Toralles, B. M. (2018). Efeitos da substituição parcial do agregado miúdo por cinza de madeira de eucalipto nas propriedades das argamassas. *Revista de Engenharia Civil IMED*, 5(2), 84–98. <https://doi.org/10.18256/2358-6508.2018.V5I2.2571>
- ECOSChem. (2023). Definition and criteria for Sustainable Chemistry. *Created by the Expert Committee on Sustainable Chemistry*. <https://global.oup.com/academic/product/green-chemistry-9780198506980>
- Environmental LCA - Life Cycle Initiative*. (n.d.). Retrieved March 5, 2025, from <https://www.lifecycleinitiative.org/starting-life-cycle-thinking/life-cycle-approaches/environmental-lca/>
- Espinoza-Vázquez, Y. M., Gómez-Castro, F. I., Sánchez-Ramírez, E., & Romero-Izquierdo, A. G. (2023). Development and assessment of intensification alternatives on the lignocellulosic bioethanol production process. *Computer Aided Chemical Engineering*, 52, 2735–2740. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15274-0.50435-2>
- Finnveden, G. (2000). On the limitations of life cycle assessment and environmental systems analysis tools in general. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 5(4), 229–238. <https://doi.org/10.1007/BF02979365/METRICS>
- Guimarães, G. M. (2022). *Valorização de resíduos em eco cimentos*. <https://ria.ua.pt/handle/10773/38146>
- Humberto, J., Xavier², V., & Caldeira-Pires³, A. (2004). USO POTENCIAL DA METODOLOGIA DE ANÁLISE DE CICLO DE VIDA (ACV) PARA A CARACTERIZAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS NA AGRICULTURA. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, 21(2), 311–341. <https://doi.org/10.35977/0104-1096.CCT2004.V21.8714>

- Kalghatgi, G., Levinsky, H., & Colket, M. (2018). Future transportation fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, *69*, 103–105. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.06.003>
- Khalili, S., Rantanen, E., Bogdanov, D., & Breyer, C. (2019). Global transportation demand development with impacts on the energy demand and greenhouse gas emissions in a climate-constrained world. *Energies*, *12*(20). <https://doi.org/10.3390/EN12203870>
- Kuraray Achieves a New Milestone with Reduced CO₂ Footprint*. (n.d.). Retrieved June 26, 2025, from https://www.kuraray-poival.com/further-news/bio-ethylene-integration-kurarays-co2-footprint-new-milestone?utm_source=chatgpt.com
- Kuster, B. F. M. (1990). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch - Stärke*, *42*(8), 314–321. <https://doi.org/10.1002/STAR.19900420808>
- Life Cycle Assessment - an overview | ScienceDirect Topics*. (n.d.). Retrieved March 14, 2025, from <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/life-cycle-assessment>
- Life Cycle Assessment - GSA Sustainable Facilities Tool*. (n.d.). Retrieved March 5, 2025, from <https://sftool.gov/plan/400/life-cycle-assessment>
- Lindstad, E., Ask, T. Ø., Cariou, P., Eskeland, G. S., & Riialand, A. (2023). Wise use of renewable energy in transport. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, *119*, 103713. <https://doi.org/10.1016/J.TRD.2023.103713>
- Lindstad, E., Lagemann, B., Riialand, A., Gamlem, G. M., & Valland, A. (2021). Reduction of maritime GHG emissions and the potential role of E-fuels. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, *101*. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.103075>
- Liu, P., Si, Z., Lv, W., Wu, X., Ran, R., Weng, D., & Kang, F. (2019). Synthesizing multilayer graphene from amorphous activated carbon via ammonia-assisted hydrothermal method. *Carbon*, *152*, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.082>
- Machado, S. F. A. (2014). *Influência de agregados provenientes de RCD e cinzas volantes não-conformes no desempenho de argamassas de cimento*. <https://run.unl.pt/handle/10362/13036>
- Malaiškienė, J., & Vaičienė, M. (2024). The Influence of Silica Fly Ash and Wood Bottom Ash on Cement Hydration and Durability of Concrete. *Materials (Basel, Switzerland)*, *17*(16). <https://doi.org/10.3390/ma17164031>
- Martínez-García, R., Jagadesh, P., Zaid, O., Şerbănoiu, A. A., Fraile-Fernández, F. J., de Prado-Gil, J., Qaidi, S. M. A., & Grădinaru, C. M. (2022). The Present State of the Use of Waste Wood Ash as an Eco-Efficient Construction Material: A Review. *Materials (Basel, Switzerland)*, *15*(15). <https://doi.org/10.3390/ma15155349>
- Menzies, J., Wilcox, A., Casteel, K., & McDonough, K. (2023). Water soluble polymer biodegradation evaluation using standard and experimental methods. *Science of the Total Environment*, *858*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160006>

- Meramo-Hurtado, S. I., Ojeda, K. A., & Sanchez-Tuiran, E. (2019). Environmental and Safety Assessments of Industrial Production of Levulinic Acid via Acid-Catalyzed Dehydration. *ACS Omega*, 4(27), 22302–22312. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02231>
- Morais, A. R., & Bogel-Lukasik, R. (2013). Green chemistry and the biorefinery concept. *Sustainable Chemical Processes 2013 1:1*, 1(1), 1–3. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-18>
- Mori, R. (2023). Replacing all petroleum-based chemical products with natural biomass-based chemical products: a tutorial review. *RSC Sustainability*, 1(2), 179–212. <https://doi.org/10.1039/D2SU00014H>
- Muscat, A., de Olde, E. M., de Boer, I. J. M., & Ripoll-Bosch, R. (2020). The battle for biomass: A systematic review of food-feed-fuel competition. *Global Food Security*, 25, 100330. <https://doi.org/10.1016/J.GFS.2019.100330>
- (PDF) *Gestão Ambiental - Análise de Ciclo de Vida*. (n.d.). Retrieved March 18, 2025, from https://www.researchgate.net/publication/279922800_Gestao_Ambiental_-_Analise_de_Ciclo_de_Vida
- Pennington, D. W., & Rydberg, T. (2005). Life Cycle Assessment. *Encyclopedia of Toxicology*, 715–719. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00558-5>
- Pires, L. C., & Hespanhol, I. (2005). *Análise de Ciclo de Vida como ferramenta para a identificação de impactos ambientais na cadeia produtiva da cerveja*. <https://repositorio.usp.br/item/001464536>
- Searchinger, T., Heimlich, R., Houghton, R. A., Dong, F., Elobeid, A., Fabiosa, J., Tokgoz, S., Hayes, D., & Yu, T. H. (2008). Use of U.S. croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science*, 319(5867), 1238–1240. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1151861>
- Silva, E. N. da, Silva, M. T., & Pereira, M. G. (2017). Incerteza em estudos de avaliação econômica. *Epidemiologia e Serviços de Saúde*, 26(1), 211–213. <https://doi.org/10.5123/S1679-49742017000100022>
- Solarte-Toro, J. C., Ortiz-Sanchez, M., & Cardona Alzate, C. A. (2023). Sustainability analysis of biorefineries based on country socio-economic and environmental context: A step-by-step way for the integral analysis of biomass upgrading processes. *Renewable Energy*, 206, 1147–1157. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2023.02.065>
- Sorda, G., Banse, M., & Kemfert, C. (2010). An overview of biofuel policies across the world. *Energy Policy*, 38(11), 6977–6988. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2010.06.066>
- Teixeira, E. R., Camões, A., & Branco, F. G. (2019). Valorisation of wood fly ash on concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 145, 292–310. <https://doi.org/10.1016/J.RESCON-REC.2019.02.028>
- Teixeira, E. R., Mateus, R., Camões, A. F., Bragança, L., & Branco, F. G. (2016a). Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement

- replacement material. *Journal of Cleaner Production*, 112, 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.09.124>
- Teixeira, E. R., Mateus, R., Camões, A. F., Bragança, L., & Branco, F. G. (2016b). Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement replacement material. *Journal of Cleaner Production*, 112, 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.09.124>
- Teker Ercan, E. E., Andreas, L., Cwirzen, A., & Habermehl-Cwirzen, K. (2023). Wood Ash as Sustainable Alternative Raw Material for the Production of Concrete-A Review. *Materials (Basel, Switzerland)*, 16(7). <https://doi.org/10.3390/MA16072557>
- Teker Ercan, E. E., Cwirzen, A., & Habermehl-Cwirzen, K. (2023). The Effects of Partial Replacement of Ground Granulated Blast Furnace Slag by Ground Wood Ash on Alkali-Activated Binder Systems. *Materials (Basel, Switzerland)*, 16(15). <https://doi.org/10.3390/ma16155347>
- Thomas, B. S., Yang, J., Mo, K. H., Abdalla, J. A., Hawileh, R. A., & Ariyachandra, E. (2021). Biomass ashes from agricultural wastes as supplementary cementitious materials or aggregate replacement in cement/geopolymer concrete: A comprehensive review. *Journal of Building Engineering*, 40. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2021.102332>
- Top Value Added Chemicals: The Biobased Economy 12... - ACS Community*. (n.d.). Retrieved March 5, 2025, from <https://communities.acs.org/t5/GCI-Nexus-Blog/Top-Value-Added-Chemicals-The-Biobased-Economy-12-Years-Later/ba-p/15759>
- Wang, Q., Qi, W., Wang, W., Zhang, Y., Leksawasdi, N., Zhuang, X., Yu, Q., & Yuan, Z. (2019). Production of furfural with high yields from corncob under extremely low water/solid ratios. *Renewable Energy*, 144, 139–146. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.07.095>
- Wang, R., Shen, F., Tang, Y., Guo, H., Lee Smith, R., & Qi, X. (2021). Selective conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid by SO₃H-containing silica nanoflower in GVL/H₂O system. *Renewable Energy*, 171, 124–132. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.02.064>
- Werpy, T., & Petersen, G. (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. *Us Nrel*, Medium: ED; Size: 76 pp. pages. <https://doi.org/10.2172/15008859>
- Wilson, E. O., & Peter, F. M. (1988). *Tropical Forests and Their Species Going, Going ... ?* <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK219303/>
- Xie, Y., Gao, S., Zhang, D., Wang, C., & Chu, F. (2023). Bio-based polymeric materials synthesized from renewable resources: A mini-review. *Resources Chemicals and Materials*, 2(3), 223–230. <https://doi.org/10.1016/J.RECM.2023.05.001>
- Zhao, D., Yuan, J., Fu, S., Song, Y., Wang, Y., Liu, Y., & Zhang, J. (2023). Does economic growth stimulate energy consumption? New evidence from national and regional levels in China. *Chinese Journal of Population, Resources and Environment*, 21(2), 60–70. <https://doi.org/10.1016/J.CJPRE.2023.06.003>



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA



2025

José Botelho

ACV de membranas catalíticas porosas aplicadas a processos avançados de
biorrefinaria