



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BRUNA FIGUEIREDO DO NASCIMENTO

ADSORÇÃO DE FURFURAL EM CARVÃO ATIVADO DO ENDOCARPO DE AÇAÍ

Recife

2019

BRUNA FIGUEIREDO DO NASCIMENTO

ADSORÇÃO DE FURFURAL EM CARVÃO ATIVADO DO ENDOCARPO DE AÇAÍ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof^o. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Coorientador: Prof^o. Dr. Flavio Luiz Honorato da Silva

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

N244a Nascimento, Bruna Figueiredo do.
Adsorção de furfural em carvão ativado do endocarpo de açaí / Bruna Figueiredo do Nascimento. - 2019.
87 folhas, il., tabs., abr., sigl. e símb.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Coorientador: Profº. Dr. Flavio Luiz Honorato da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Sisal. 3. Destoxificação. 4. Adsorção. 5. Endocarpo de açaí. 6. Furfural. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Silva, Flávio Luiz Honorato (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-161

BRUNA FIGUEIREDO DO NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE FURFURAL EM CARVÃO ATIVADO DO ENDOCARPO DE
AÇAÍ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 14/ 02 /2019

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Glória Maria Vinhas (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Guilherme Luiz Dotto (Examinador externo)
Universidade Federal de Santa Maria

Profº. Dr. Marta Maira Menezes Bezerra Duarte (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mostrar-me que quando se tem fé tudo é possível.

Aos meus pais, Joseane e Manoel, pela confiança depositada em mim e, principalmente, pelo amor incondicional.

Aos Professores Dr. Mauricio Alves da Motta e Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva meus agradecimentos especiais pela valiosa orientação, apoio, compreensão e confiança durante a execução de todo o projeto.

Aos membros da banda pelas contribuições e sugestões fornecidas.

Ao meu irmão, Edson Menino, por entender e se manter paciente durante os momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Jorge Cavalcante pela amizade sincera e pelas valiosas contribuições.

Aos meus amigos Débora Jamila, Lorena Lucena, Andressa Lais, Josevan da Silva por toda a alegria do dia-a-dia e pelas contribuições ao meu trabalho.

As minhas grandes amigas de vida Renata Kelly e Roxana Pereira por se manterem sempre presentes mesmo estando distantes.

Aos amigos José Sabino, Maria Luiza, Aécio Feitoza, João Henrique, Thiago Sabino e Alisson Nascimento que tornaram o mestrado repleto de bons momentos.

Agradeço o financiamento da pesquisa concedido pela CAPES.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O açúcar oriundo da biomassa lignocelulósica é uma das alternativas mais promissoras para a produção de bioprodutos (etanol, xilitol e arabitol). A hidrólise da biomassa antes do ataque biológico é um passo essencial para aumentar sua acessibilidade e biodegradabilidade. Entretanto, alguns compostos indesejáveis, como o furfural são formados. Esses compostos promovem a inibição do crescimento microbiano e afetam o processo de fermentação. A fim de eliminar essa inibição, o hidrolisado ácido de bagaço de sisal foi destoxificado utilizando, como adsorvente, carvão ativado obtido a partir de resíduos do processo de gaseificação do endocarpo de açaí. Para obtenção do adsorvente, o endocarpo de açaí foi gaseificado obtendo o carvão vegetal, que logo em seguida foi submetido ao processo de ativação química com NaOH. As modificações químicas sofridas pelo material foram determinadas por difração de raios-X (DRX), área superficial (BET), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia de varredura eletrônica (MEV) e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Avaliou-se a influência de parâmetros importantes no processo de adsorção como velocidade de agitação e relação massa de adsorvente por volume de solução. Com base nos resultados obtidos foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Por fim, a validação dos experimentos de adsorção foi realizada em licor hidrolisado ácido do bagaço de sisal e os ensaios fermentativos foram realizados utilizando-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Após o processo de ativação, foi observado um aumento na área superficial, fato comprovado pela formação da estrutura porosa observada nas imagens de MEV. Os difratogramas de raios-X apresentaram características de estruturas predominantemente amorfas. Na análise termogravimétrica foi observada que o carvão ativado apresentou maior estabilidade térmica. Pela análise de FT-IR, em ambos os carvões foi possível identificar picos referentes a grupos hidroxilas, carboxílicos e ésteres. A superfície do carvão passou a apresentar caráter básico com pH_{PCZ} igual a 9,46. Os estudos de adsorção apresentaram capacidade máxima de remoção de furfural com velocidade de agitação de 200 e relação massa de adsorvente por volume de solução de 7 g.L⁻¹. O tempo de equilíbrio adsorvente-adsorvato foi atingido em 90 min, além disto, os dados seguiram um modelo cinético de pseudo-seunda ordem. Nos estudos de equilíbrio, o modelo que apresentou melhor ajuste foi o de Sips, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 48,016 mg.g⁻¹. De acordo com os resultados da destoxificação, o carvão ativado do endocarpo de açaí conseguiu remover 52% de furfural, 100% de HMF e 40,4% de ácido acético com

perda moderada de açúcares (17%). Durante a fermentação a levedura atingiu concentração máxima de células em 96 horas de fermentação para ambas os licores antes e após a destoxificação, em que foi possível observar uma concentração máxima celular de 23,57 g.L⁻¹ e 28,07 g.L⁻¹, respectivamente. Os resultados demonstraram que o adsorvente utilizado apresenta potencial para remoção de furfural e demais inibidores da fermentação.

Palavras-Chave: Sisal. Destoxificação. Adsorção. Endocarpo de açaí. Furfural.

ABSTRACT

The sugar produced from lignocellulosic biomass is one of the most promising alternatives for the production of bioproducts (ethanol, xylitol and arabitol). The hydrolysis of biomass before biological attack is an essential step to increase the accessibility and biodegradability of lignocellulose. However, some undesirable compounds, such as furfural, are formed. These compounds promote inhibition of microbial growth and affect the process of fermentation. In order to remove the inhibition, the acid hydrolyzate of sisal bagasse was detoxified using activated charcoal, obtained from the gasification process of acai endocarp, as an adsorbent in the detoxification of the hydrolyzate liquor of sisal bagasse. The acai endocarp was used to obtain biocharcoal, which later was subjected to the process of chemical activation with NaOH. The chemical modifications suffered by the material were determined by X-ray diffraction (XRD), surface area (BET), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy in the region (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and pH at point of zero charge (pH_{PZC}). The influence of important parameters in the adsorption process, such as agitation speed and adsorbent mass per solution volume ratio was evaluated. Based on the results, kinetic and adsorption equilibrium studies were carried out. Finally, validation of adsorption experiments was performed on acid hydrolysates of sisal bagasse and fermentation assays were carried out utilizing *Saccharomyces cerevisiae* yeast. After the activation process, it was observed an increase in the surface area, a fact demonstrated by the formation of a porous structure observed in the images from SEM. The x-ray diffractograms showed characteristics of predominantly amorphous structures. In the thermogravimetric analysis, it was only observed a loss of mass and more thermal stability to the activated charcoal. By FT-IR analysis, it was possible to identify peaks related to hydroxyl, carboxylic, and ester groups in both charcoals. The surface of the charcoal began to show basic character with pH_{PZC} 9.46. Adsorption studies showed maximum removal of furfural with shaking speed of 200 rpm and adsorbent mass per solution volume ratio of 7 g.L^{-1} . The time of adsorbent-adsorbate balance was reached in 90 minutes. In addition to that, the data followed a kinetic model of pseudo-second order. In the equilibrium studies, the model that presented best fit was the Sips model, showing a maximum adsorption capacity of 48.016 mg.g^{-1} . According to the results of the detoxification, the activated carbon made from acai endocarp was able to remove 52% of furfural, 100% of HMF and 40.4% of acetic acid with a moderate loss of sugars (17%). During fermentation, the yeast attained maximum concentration of cells

in 96 hours of fermentation for both liquors before and after detoxification, in which it was possible to observe a maximum cell concentration 23.57 g.L^{-1} and 28.07 g.L^{-1} , respectively. The results showed that the adsorbent used presents potential for removing furfural and other fermentation inhibitors.

Keywords: Sisal. Detoxification. Adsorption. Açaí endocarp. Furfural.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Parede celular da planta.....	20
Figura 2	- Estrutura química do furfural.....	23
Figura 3	- Tipos de isotermas de fisissorção.....	30
Figura 4	- Classificação dos <i>loops</i> de histerese.....	31
Figura 5	- Possíveis comportamentos observados nas isotermas de equilíbrio.....	40
Figura 6	- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio baseado no método de BET para o carvão vegetal (CV) e para o carvão ativado (CA).....	56
Figura 7	- Espectro FT-IR para as amostras de carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA).....	57
Figura 8	- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA) com ampliação de 3000 X.....	58
Figura 9	- Difrátogramas de raios-X para as amostras e carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA).....	60
Figura 10	- Curvas de TGA e DTG para as amostras de carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA).....	61
Figura 11	- pH_{PCZ} para o carvão vegeta (CV) e para o carvão ativado (CA).....	63
Figura 12	- Influência da variação da velocidade de agitação na adsorção de furfural com $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$	64
Figura 13	- Influência da relação entre a massa de adsorvente e o volume de solução de furfural no processo de adsorção com $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, 200 rpm e 180 min.....	65
Figura 14	- Cinética de adsorção de furfural para o carvão ativado e os ajuste não linearizados dos modelos cinéticos com $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $R_{m/v} = 7 \text{ g.L}^{-1}$ e 200 rpm.....	66
Figura 15	- Isoterma de adsorção do furfural no carvão ativado com $T = 30^\circ\text{C}$, $R_{m/v} = 7 \text{ g.L}^{-1}$, 200 rpm e $t = 90 \text{ min}$	68

Figura 16	-	Curvas de TGA e DTG para as amostras do bagaço do sisal <i>in natura</i> (a) e após hidrólise ácida (b).....	71
Figura 17	-	Concentração de biomassa durante a fermentação do licor hidrolisado <i>in natura</i> (LH) e após destoxificação (LA)	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composição em % dos principais componentes presente em diferentes tipos de biomassa lignocelulósica.....	20
Tabela 2	- Características físico-químicas do furfural.....	24
Tabela 3	- Resíduos lignocelulósicos usados para a produção de carvão ativado e características dos processos de carbonização e ativação utilizados.....	33
Tabela 4	- Diferentes precursores utilizados para a produção de carvão ativado utilizando NaOH como agente ativador e características do processo de ativação.....	36
Tabela 5	- Meio de cultura YM (<i>Yeast-Malte Extract</i>) para obtenção do pré-inóculo da levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	51
Tabela 6	- Percentual de remoção e capacidade adsorptiva do furfural em relação ao carvão vegetal (CV) e ao carvão ativado (CA).....	53
Tabela 7	- Resultados da análise microporosimétrica dos adsorventes estudados.....	54
Tabela 8	- Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais.....	67
Tabela 9	- Parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais.....	69
Tabela 10	- Capacidades máximas de remoção de furfural para diferentes adsorventes encontrados na literatura.....	70
Tabela 11	- Composição do hidrolisado hemicelulósico do bagaço do sisal <i>in natura</i> e após o processo de destoxificação por HPLC.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Hallendy
CA	Carvão ativado
CV	Carvão vegetal
DRX	Difrações de raios-X
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
FT-IR	Espectroscopia na região infravermelho com transformada de Fourier
HMF	Hidroximetilfurfural
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de metrologia, qualidade e tecnologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LA	Licor hidrolisado após destoxificação
LACOM	Laboratório de Combustíveis e Materiais
LD	Limite de detecção
LH	Licor hidrolisado
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
TGA	Análise termogravimétrica
UFPB	Universidade Federal da Paraíba

LISTA DE SÍMBOLOS

S_{BET}	Área superficial obtida pelo método de BET
q	Capacidade de adsorção [mg.g^{-1}]
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio [mg.g^{-1}]
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem [min^{-1}]
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$]
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula [$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$]
C_e	Concentração de soluto no equilíbrio [g.L^{-1}]
C_0	Concentração de soluto inicial [g.L^{-1}]
C_f	Concentração de soluto final [g.L^{-1}]
n	Ordem da reação
F_{cal}	F calculado
F_{tab}	F tabelado
m	Massa do adsorvente [g] ou parâmetro de heterogeneidade
K_F	Constante de Freundlich [mg.g^{-1}]
K_L	Constante de Langmuir [L.g^{-1}]
K_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich [L.g^{-1}]
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção [mg.g^{-1}]
R^2	Coeficiente de determinação
T	Temperatura
R	Constante dos gases [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
$\text{\AA}$	Angstrom
t	Tempo [minutos]
W	Watts
pH	Potencial Hidrogeniônico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	19
2.2	HIDRÓLISE ÁCIDA.....	22
2.3	FURFURAL.....	23
2.4	PROCESSO DE DESTOXIFICAÇÃO.....	25
2.5	ADSORÇÃO.....	27
2.5.1	Adsorventes.....	29
2.5.2	Carvão ativado e seu potencial uso como adsorvente.....	31
2.6	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	37
2.6.1	Cinética do processo e modelos.....	38
2.6.1.1	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	<i>38</i>
2.6.1.2	<i>Modelo de pseudo-segunda ordem.....</i>	<i>38</i>
2.6.2	Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio	39
2.6.2.1	<i>Modelo de Lagmuir.....</i>	<i>41</i>
2.6.2.2	<i>Modelo de Freundlich.....</i>	<i>41</i>
2.6.2.3	<i>Modelo de Sips.....</i>	<i>42</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	SOLUÇÃO SINTÉTICA DE FURFURAL.....	43
3.2	PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES.....	44
3.2.1	Produção do carvão vegetal utilizando o caroço de açaí.....	44
3.2.2	Ativação química do carvão vegetal de caroço de açaí.....	44
3.3	ESTUDO PRELIMINAR PARA A DEFINIÇÃO DO ADSORVENTE.....	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	46
3.4.1	Análise microporosimétrica dos adsorventes.....	46
3.4.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	46
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	46
3.4.4	Difrações de raios-X.....	47
3.4.5	Análise termogravimétrica.....	47
3.4.6	Determinação do pH do ponto de carga zero.....	47
3.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	48
3.5.1	Avaliação da taxa de agitação.....	48

3.5.2	Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução.....	48
3.5.3	Estudo da cinética do equilíbrio de adsorção.....	49
3.5.4	Estudo do equilíbrio de adsorção.....	49
3.6	ESTUDO DE CASO: Processo de cultivo de células microbianas.....	49
3.6.1	Caracterização do bagaço do sisal.....	50
3.6.2	Obtenção do licor hidrolisado do bagaço do sisal.....	50
3.6.3	Caracterização do licor hidrolisado.....	50
3.6.4	Ensaio de adsorção do furfural no licor.....	51
3.6.5	Estudo da fermentação alcoólica dos hidrolisados.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	53
4.2.1	Análise microporosimétrica dos adsorventes.....	53
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	56
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	58
4.2.4	Difrações de raios-X.....	59
4.2.5	Análise termogravimétrica.....	61
4.2.6	Determinação do pH do ponto de carga zero.....	62
4.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	64
4.3.1	Avaliação da taxa de agitação.....	64
4.3.2	Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução.....	65
4.3.3	Estudo da cinética de adsorção.....	66
4.3.4	Estudo de equilíbrio de adsorção.....	68
4.4	ESTUDO DE CASO: Processo de cultivo de células microbianas.....	70
5	CONCLUSÕES.....	72
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

O açúcar oriundo da lignocelulose é uma das alternativas mais promissoras usadas na produção de bioprodutos, em decorrência de sua ampla disponibilidade além de ser economicamente viável (DEVENDRA; PANDEY, 2017; HASUNUMA *et al.*, 2014; MARTÍNEZ-PATINO *et al.*, 2018; VALLEJOS *et al.*, 2016). A biomassa lignocelulósica representa a maior fonte renovável de carbono na terra e inclui resíduos agrícolas como bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha de trigo, casca de amendoim, palha de arroz, entre outros (VALLEJOS *et al.*, 2016).

Dentre estes resíduos, o sisal apresenta um elevado potencial pelo grande volume de resíduo (bagaço) gerado em seu processamento (aproximadamente 96% de sua produção) além de possuir uma composição rica em celulose e hemicelulose (MEDEIROS *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2018). Em virtude dessa grande quantidade gerada, o bagaço torna-se um importante poluente, sendo imprescindível o desenvolvimento de processos para convertê-lo em produtos com valor agregado, consequentemente, eliminando os impactos de seu descarte inadequado (MEDEIROS *et al.*, 2018).

Estudos relataram a utilização da fibra e polpa do sisal como matéria-prima com potencial para a produção de bioprodutos, por gerar grande quantidade de açúcares fermentáveis (BOTURA *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2018). Basicamente, a produção de bioprodutos a partir de biomassa lignocelulósica envolve os seguintes passos: hidrólise da celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis, fermentação desses açúcares, recuperação e purificação do produto obtido (MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015; TIZAZU; MOHOLKAR, 2018).

A hidrólise utilizando ácido diluído é um método eficaz, pois promove a desestruturação efetiva dos polímeros de carboidratos em açúcares solúveis como, por exemplo, glicose, xilose e arabinose (MONLAU *et al.*, 2015; MARTÍNEZ-PATINO *et al.*, 2018; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). Entretanto, durante a hidrólise ácida, ocorre a formação e liberação de compostos tóxicos, que causam inibição do metabolismo microbiano e diminuem o crescimento celular, resultando na diminuição do rendimento da produção de bioprodutos (ANWAR; GULFRAZ; IRSHAD, 2014; DENG; AITA, 2018; VALLEJOS *et al.*, 2016).

De acordo com Hasunuma *et al.* (2014), os derivados de furanos, furfural e 5-hidroximetilfurfural, são considerados os inibidores mais potentes durante uma fermentação. O furfural, em especial, é um composto característico de hidrolisados ácidos, formado da degradação a altas temperaturas de pentoses, que em altas concentrações inibe o crescimento e a atividade metabólica das culturas de leveduras (BEHARA *et al.*, 2014; MARTÍNEZ-PATINO *et al.*, 2018).

A fim de minimizar os efeitos inibitórios desse composto e obter uma conversão satisfatória de açúcares em biocombustíveis, uma etapa de destoxificação é necessária (DENG; AITA, 2018; DEVENDRA; PANDEY, 2017; MIURA; SUZULI; AOYAMA *et al.*, 2016; VALLEJOS *et al.*, 2016). Dentre os processos de destoxificação, a adsorção é considerada uma opção viável para a remoção de derivados de furanos (GARCÍA *et al.*, 2018a; KLASSON; DIEN; HECTOR, 2013; LI *et al.*, 2016; MONLAU *et al.*, 2015; VALLEJOS *et al.*, 2016).

Segundo Devendra e Pandey (2017), a adsorção com carvão ativado é um método simples e eficiente para separar compostos de uma solução. Contudo, a adsorção utilizando carvão ativado comercial é normalmente um processo de alto custo e isso motivou a busca por novas alternativas de preparo desse adsorvente de forma econômica (EL-SAYED; YEHA; ASAAD, 2014; MONLAU *et al.*, 2015).

A utilização de resíduos agrícolas na produção de carvão ativado é proposta para reduzir os custos do processo, ao mesmo tempo em que fornece uma solução para a gestão desses resíduos (SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017). Essas biomassas apresentam uma composição rica em carbono, o que determina um bom rendimento e alta porosidade do carvão resultante, além de serem prontamente disponíveis, podendo ser usadas economicamente em processos de escala industrial (MARRAKCHI *et al.*, 2017; ROSLI *et al.*, 2018).

No Brasil, uma fonte de biomassa promissora para a produção de carvão ativado é o endocarpo de açaí (*Euterpe Oleracea*), em virtude de sua abundância e alto teor de carbono em sua composição, além de ser rico em celulose, hemicelulose e lignina (SATO, 2018). Assim como para o sisal, o seu reaproveitamento irá contribuir de forma significativa para a redução dos problemas gerados devido ao descarte inadequado desse material, principalmente, na região norte do país, que de acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) é considerada a região de maior produção.

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo estudar o uso de carvão ativado obtido a partir de resíduos resultantes do processo de gaseificação do endocarpo de açaí como adsorvente para destoxificação do licor hidrolisado do bagaço do sisal.

Para alcançar este fim, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar o adsorvente a partir do caroço de açaí;
- Selecionar o adsorvente em estudo preliminar;
- Realizar as caracterizações do adsorvente pelas técnicas microporosimétricas, DRX, MEV, TGA/DTG, FT-IR e método de pH do ponto de carga zero;
- Avaliar a influência do pH inicial da solução no processo adsorptivo;
- Realizar o estudo da taxa tagitação e da influência da relação entre massa de adsorvente e o volume da solução no processo adsorptivo;
- Avaliar o perfil cinético do processo de adsorção com ajuste dos modelos não linearizados propostos na literatura e determinar o que melhor se adequa ao processo;
- Realizar estudo do equilíbrio de adsorção avaliando os modelos de isotermas, propostos na literatura, em suas formas não linearizadas e determinar qual o melhor modelo;
- Realizar estudo de caso: fermentação utilizando o licor de bagaço de sisal antes e após a destoxificação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

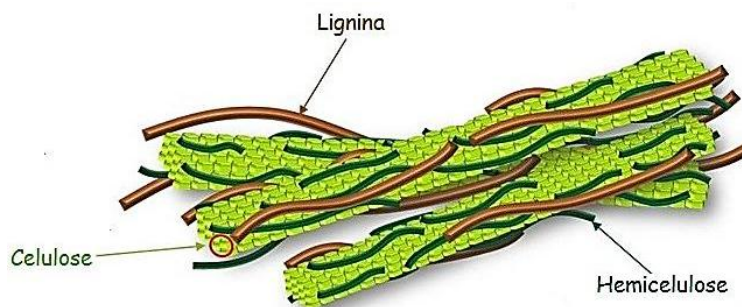
Este capítulo apresenta a base teórica dos processos e métodos utilizados nessa pesquisa, assim como o detalhamento e características dos materiais. Inicialmente são apresentadas as biomassas lignocelulósicas que, neste trabalho, são utilizadas como matéria-prima para a produção do licor hidrolisado (sisal) e obtenção do carvão ativado (açai). Em seguida, a hidrólise ácida do sisal e seus efeitos tóxicos, bem como as características do contaminante (furfural) formado durante este processo serão descritas. Posteriormente, são apresentadas técnicas para remover ou reduzir esse inibidor sem afetar a concentração dos açúcares fermentescíveis, processo denominado de destoxificação e por fim um breve resumo sobre o processo de adsorção e seus métodos de avaliação.

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Os materiais lignocelulósicos são os compostos orgânicos renováveis mais abundantes encontrados na natureza (ASADA *et al.*, 2015). De acordo com Behara *et al.* (2014), estes podem ser de natureza agrícola (bagaço, espigas, caules, cascas, sementes, caroços), florestal (gramíneas, madeira dura e mole), industriais (serragem, resíduos de fabricas de papel), doméstica (resíduos de cozinha, esgotos) e urbana.

A biomassa lignocelulósica não interfere na sustentabilidade das culturas alimentares e, conseqüentemente, a sua utilização na produção de biocombustíveis serve como uma medida alternativa e sustentável para a eliminação dos seus resíduos sólidos. Esta linha corrobora a ideia ou política de resíduo zero, que está se instalando em vários países (SHIRKAVAND *et al.*, 2016).

Esses materiais são majoritariamente compostos por três unidades principais, isto é, celulose, hemicelulose e lignina. Estas são unidas através de ligações cruzadas não covalentes e covalentes, formando uma estrutura complexa e recalcitrante, ilustrada na Figura 1 (MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). Alguns outros materiais como cinzas, proteínas, pectina, entre outros, também são encontrados nos resíduos lignocelulósicos em diferentes proporções conforme a origem do material lignocelulósico (BEHARA *et al.*, 2014).

Figura 1 - Parede celular da planta.

Fonte: Adaptada de Jensen *et al.* (2017)

Normalmente, o componente de maior quantidade é a celulose (40-50%), seguida da hemicelulose (20-30%) e da lignina (10-30%) (ANWAR; GULFUZ; IRSHAD, 2014; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015; SHIRKAVAND *et al.*, 2016). A Tabela 1 apresenta uma lista com vários tipos de biomassa lignocelulósica com a proporção das três unidades principais formadoras.

Tabela 1 - Composição em % dos principais componentes presente em diferentes tipos de biomassa lignocelulósica

Biomassa lignocelulósica	% Celulose	%Hemicelulose	%Lignina	Referência
Palha de milho	37,2	22,5	17	Zhang <i>et al.</i> , 2015
Bagaço de caju	20,6	10,2	35,5	Costa <i>et al.</i> , 2015
Oliveira	25,1	18,8	18,5	Martínez-Patino, 2018
Palha de trigo	54	17	29	Chen <i>et al.</i> , 2015
Serragem	54	22	24	Chen <i>et al.</i> , 2015
Casca de arroz	40,3	12,5	25,4	Gonzales; Sivagurunathan; Lim, 2016
Fibra de sisal	65-68	10-22	9,9-14	Senthilkumar <i>et al.</i> , 2018
Fibra de coco	44,2	22,1	32,8	Subhedar; Ray; Gogate, 2017
Casca de Madeira	39-44	19-25	18-22	Stoklosa; Hodge, 2015
Bagaço de cana-de-açúcar	43-45	25-32	21-23	Vallejos <i>et al.</i> , 2016

Fonte: Autor (2019)

Conforme observado na Tabela 1, a diversidade na composição química dessas biomassas lignocelulósicas esta diretamente relacionada com a variabilidade genética desses componentes e das interações que ocorrem com o ambiente (BEHARA *et al.*, 2014). Dentre as biomassas lignocelulósicas disponíveis, o sisal (*Agave sisalana*) apresenta uma série de vantagens para ser utilizado como cultura energética.

Lima *et al.* (2013) relataram, em seus estudos, que o sisal é considerado uma matéria-prima de grande potencial para a produção de bioprodutos, dado seu custo de produção relativamente baixo, o fato de não ser uma fonte de alimento e o seu alto teor de celulose (aproximadamente 75 % de sua composição).

Com uma produção anual estimada em 400 mil toneladas de sisal em todo mundo, o Brasil ocupa o primeiro lugar na sua produção, a qual equivale a 69% da mundial (MEDEIROS *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2018). Atualmente, o principal uso do sisal é a produção de fibras. Contudo, apenas 4% da massa total do sisal são usadas na produção das mesmas, o material restante é comumente descartado como resíduos, sendo vulgarmente chamado de bagaço de sisal (MEDEIROS *et al.*, 2018).

Uma quantidade tão grande de resíduos torna-se um importante poluente ambiental e, portanto, desenvolver um processo eficiente para converter esses resíduos em bioprodutos com valor agregado torna-se não apenas atrativo, mas necessário para a promoção da sustentabilidade e redução dos impactos ambientais nas regiões produtoras (YANG *et al.*, 2018).

Embora ainda pouco se saiba sobre a conversão desse resíduo em bioprodutos de alto valor agregado, o bagaço remanescente da produção da fibra de sisal pode ser uma fonte de matéria-prima de baixo custo para a produção de bioquímicos por via fermentativa. Isto se deve ao elevado teor de celulose (85-60%) e hemicelulose (18-10%), alta disponibilidade e não fazer parte da cultura alimentícia (SANTOS *et al.*, 2015).

Desta forma, o bagaço do sisal apresenta-se como uma alternativa em potencial, competindo com o bagaço de cana-de-açúcar e outras fontes agroindustriais para a produção de etanol, xilitol e arabitól. Entretanto, assim como as demais biomassas lignocelulósicas, a natureza recalcitrante e a sua difícil desestruturação não permitem a conversão direta dessa matéria-prima em bioprodutos, tornando-se necessário o desenvolvimento de técnicas ambiental e economicamente viáveis para a conversão dessa matéria-prima (ASADA *et al.*, 2015; KASSAYE; PANT; JAIN, 2017).

2.2 HIDRÓLISE ÁCIDA

Entre os diferentes métodos para a extração de carboidratos, a hidrólise ácida está entre os mais eficazes na obtenção de altos rendimentos de açúcar a partir da biomassa lignocelulósica (ANWAR; GULFUAZ; IRSHAD, 2014; FERNANDES *et al.*, 2018; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015; MEDEIROS *et al.*, 2018; SINGH; SUHAG; DHAKA, 2015; YU; CHRISTOPHER, 2017).

Durante este processo, ocorre o rompimento das ligações dos polissacarídeos em manômeros de açúcar. Nesse processo ocorre basicamente à conversão da celulose em D-glicose e das hemiceluloses em monossacarídeos como xilose e manose, enquanto que a lignina permanece como resíduo da reação (DE LIMA *et al.*, 2015). Esses açúcares simples, fermentáveis, obtidos durante a hidrólise são facilmente utilizados pelos microrganismos na produção de bioprodutos (GONZALES; SIVAGURUNATHAN; LIM, 2016; MEDEIROS *et al.*, 2018).

Deste modo, as principais vantagens do uso de ácido no tratamento de biomassas lignocelulósicas estão essencialmente ligadas à hidrólise exaustiva dos polissacarídeos em manômeros de açúcar, além do reduzido tempo de reação (FERNANDES *et al.*, 2018; SHIRKAVAND *et al.*, 2016; TIZAZU; MOHOLKAR, 2018).

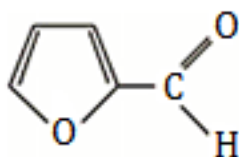
Em condições severas (pressão e temperatura), esse processo leva à formação e liberação de compostos inibidores do processo fermentativo, tais como ácidos orgânicos, aldeídos de furano e compostos fenólicos (ANWAR; GULFUAZ; IRSHAD, 2014; BEHARA *et al.*, 2014; DEVENDRA; PANDEY, 2017; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). Os ácidos orgânicos (ácido acético, ácido levulínico e ácido fórmico) são resultados da degradação da hemicelulose e os compostos furanos, que incluem o furfural e 5-hidroximetilfurfural, são formados a partir da degradação de pentoses e hexoses, respectivamente (PARAWARI; TEREKE, 2011).

Ainda segundo os mesmos autores, esses inibidores são os subprodutos da degradação dos três principais constituintes da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) e reduzem a produtividade dos microrganismos e o rendimento final do produto. O teor de inibidores presente no licor, após a hidrólise ácida, está diretamente relacionado com a natureza da matéria-prima utilizada (DE LIMA *et al.*, 2015).

2.3 FURFURAL

O furfural, também denominado 2-furaldeído, 2 furancarboxaldeído, furaldeído, 2-furfural, furan-2-aldeído, 2 formilfurano e furancarbondal, é um composto orgânico estável a temperatura ambiente, mas em altas temperaturas se decompõe em CO e CO₂. Possui fórmula molecular C₅H₄O₂, peso molecular de 96,09 g.mol⁻¹ e apresenta em sua estrutura ligações insaturadas, um anel furânico heteroaromático e um grupo funcional aldeído, conforme pode ser observado na Figura 2 (PELETEIRO *et al.*, 2016).

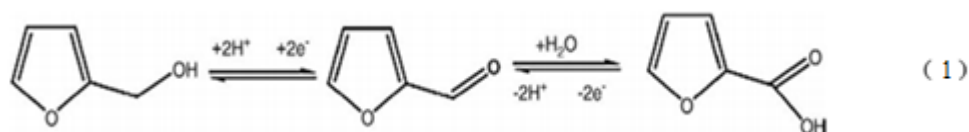
Figura 2 - Estrutura química do furfural.



Fonte: Autor (2019)

Em função de sua estrutura, o furfural, é amplamente utilizado nos campos de produtos farmacêuticos, refino de petróleo, plásticos, cosméticos, antissépticos, desinfetantes, farmacêuticos e indústrias agroquímicas (MAZAR *et al.*, 2018; PELETEIRO *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

Devido a sua estrutura, as moléculas de furfural apresentam instabilidade quando o pH do meio é alterado, conforme pode ser observado na Figura 1 descrita por Anbia e Mohammadi (2009). De acordo com Sahu *et al.* (2008), o valor do pH afeta a estabilidade estrutural do furfural e, portanto, sua concentração.



Na Equação 1 o furfural está em um estado intermediário de oxidação entre o ácido e o álcool correspondentes, podendo ser reduzido a álcool furfurílico ou oxidado a ácido furóico. Infere-se que a solução de furfural é estável no pH natural igual e se torna instável se o pH da solução for aumentado ou diminuído, sendo ideal trabalhar com soluções em pH natural (ANBIA; MOHAMMADI, 2009).

Esse aldeído furânico, quando recém destilado, apresenta-se sob a forma de líquido oleoso incolor, mas sofre oxidação, quando exposto ao oxigênio do ar, tornando-se amarelo

ou marrom, devendo ser conservado em recipiente escuro. Sua solubilidade em água é de aproximadamente 83 g.dm^{-3} , sendo solúvel em etanol, acetona, éter e clorofórmio (CUEVAS *et al.*, 2014). As características gerais do furfural são apresentadas na Tabela 2.

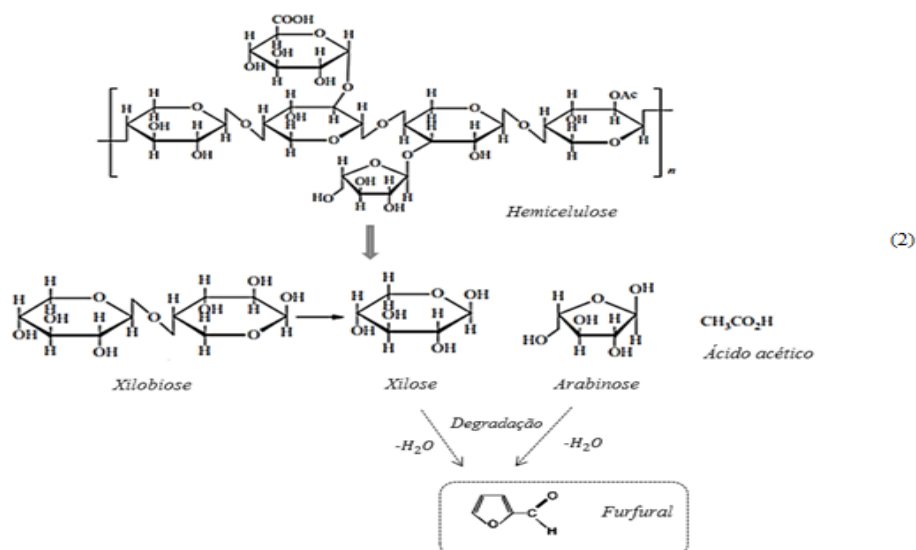
Tabela 2 – Características físico-químicas do furfural.

CARACTERÍSTICAS	
Nome	2-furaldeído
Fórmula molecular	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$
Densidade	$1,16 \text{ g m.L}^{-1} (25^\circ)$
Massa molecular	$96,08 \text{ g.mol}^{-1}$
Pressão de vapor	$13,5 \text{ mmHg} (55^\circ)$
Grau de pureza	99%

Fonte: PELETEIRO *et al.* (2016); SAHU *et al.* (2008)

O furfural é formado, em condições elevadas de pressão e temperatura, como produto de degradação de pentoses (DESHAVATH *et al.*, 2017). A hemicelulose presente na biomassa sofre hidrólise em meio ácido para formar xilose, que então é desidratada formando furfural (MAZAR *et al.*, 2018). Geralmente, vários ácidos inorgânicos, como HCl e H_2SO_4 , são empregados como catalisadores no processo de hidrólise ácida (KASSAYE; PANT; JAIN, 2017).

A arabinose também pode ser convertida em furfural, embora, diferentemente da xilose, apresenta-se em menor quantidade no licor lignocelulósico (PELETEIRO *et al.*, 2016). A conversão da hemicelulose em furfural está apresentada na Equação 2 conforme estudos de Deshavath *et al.* (2017).



Em altas concentrações, o furfural pode afetar negativamente o processo de fermentação dos materiais tratados, inibindo o seu crescimento e a sua atividade metabólica dos microrganismos (HASUNUMA *et al.*, 2014). Em regras gerais, os níveis inibitórios limítrofes variam conforme o microrganismo, mas geralmente são em torno de 1 g.L⁻¹ (MONLAU *et al.*, 2015).

De acordo com Cuevas *et al.* (2014), nessa concentração o crescimento e a atividade metabólica das culturas de leveduras são inibidas durante o processo de fermentação. Uma estratégia para reduzir os efeitos nocivos desse inibidor é a utilização de processos de destoxificação do hidrolisado antes da fermentação (DENG; AITA, 2018; KASSAYE; PANT; JAIN, 2017).

2.4 PROCESSO DE DESTOXIFICAÇÃO

A fim de minimizar o efeito inibitório dos compostos secundários, formados durante a hidrólise ácida, diferentes técnicas de destoxificação de licores foram propostas (LÓPEZ-LINARES *et al.*, 2015). Tais tratamentos são baseados em tecnologias de separação e purificação realizadas por métodos físicos, químicos, biológicos ou eletroquímicos (DENG; AITA, 2018; DEVENDRA; PANDEY, 2017; YU; CHRISTOPHER, 2017).

Na literatura, tratamentos como evaporação (GARCÍA *et al.*, 2018b), *overliming* (MARTÍNEZ-PATINO *et al.*, 2018), floculação (DENG; AITA, 2018), adsorção com carvão ativado (LU; DONG; YANG, 2013; MIURA; SUZULI; AOYAMA, 2016), resina de troca iônicas (YU; CHRISTOPHER, 2017), membranas (ZHANG *et al.*, 2015), eletrodialise

(JEONG *et al.*, 2014) e destoxificação enzimática (SUMAN *et al.*, 2018) são utilizados como estratégias nos processos de destoxificação de hidrolisados hemicelulósicos.

A eficácia dos processos supracitados, em sua maioria, depende basicamente da composição do hidrolisado hemicelulósico e das espécies microbianas empregadas durante o processo fermentativo (GARCÍA *et al.*, 2018a; JOENG *et al.*, 2014). Isto se deve ao fato de que os licores podem apresentar diferentes quantidades e tipos de inibidores, dependendo da matéria-prima usada, e os microrganismos apresentam diferentes tolerâncias a eles (VALLEJOS *et al.*, 2016).

A fermentação do licor pré-tratado com ácido não destoxificado é muitas vezes caracterizado por crescimento microbiano lento, com fraco rendimento e baixa produtividade em comparação com a fermentação de açúcares comercial ou de licor pré-tratado com ácido destoxificado (DEVENDRA; PANDEY, 2017).

Para um bom rendimento fermentativo, os principais objetivos a serem considerados nesses processos são o baixo custo de produtos químicos, solventes e outros reagentes empregados, minimização da geração de resíduos, preservação de açúcares, tornando-os mais acessíveis para a fermentação e diminuição do custo de condicionamento (LLANO; QUIJORNA; COZ, 2017).

Dentre as técnicas de destoxificação, a adsorção destaca-se pela capacidade de remover/reduzir os inibidores sem afetar a concentração de compostos valiosos, como monossacarídeos e oligossacarídeos solúveis, que são a fonte a ser convertida em bioprodutos durante a fermentação (DENG; AITA, 2018; LEE; PARK, 2016).

Joeng *et al.* (2014) citam que entre os inibidores de fermentação, furfural, hidroximetilfurfural (HMF) e compostos fenólicos totais podem ser removidos facilmente por adsorção. Em contrapartida, a eficiência de remoção de inibidores como o ácido acético e o fórmico é consideravelmente baixa, utilizando a mesma técnica.

Lee *et al.* (2011) mostraram que o processo de destoxificação do hidrolisado hemicelulósico de madeira mista com carvão ativado comercial (*Fisher Scientific Co.*) melhorou a produção de etanol, pela remoção de compostos tóxicos, principalmente furfural e HMF, com perda moderada de açúcares fermentáveis. O carvão ativado foi capaz de remover 93% do furfural e 96% de HMF, entretanto, 8,9% dos açúcares também foram removidos.

Lu, Dong e Hector (2013) relataram que o carvão ativado comercial foi eficaz na remoção de 80% do furfural e 87,9 % de HMF contidos em hidrolisado ácido de lascas de

madeira. A remoção destes inibidores melhorou a produção de butanol em 40% e apenas uma pequena quantidade de açúcares foi perdida durante o tratamento de destoxificação.

López-Linares *et al.* (2015) avaliaram os métodos de adsorção com carvão ativado comercial (Panreac) e resina de permuta iônica na destoxificação de compostos inibidores em hidrolisados ácidos de canola. Os pesquisadores concluíram que a técnica de adsorção com carvão ativado é mais eficiente na remoção de furfural, HMF, ácido acético em relação à destoxificação com resina de permuta iônica (reduções de 93% vs 68%, 75% vs 25% e 45% vs 22%, respectivamente).

Miura, Suzuli e Aoyama (2016) estudaram a técnica de adsorção com carvão ativado na destoxificação de hidrolisado ácido de madeira. O carvão ativado foi preparado a partir da desidratação do resíduo obtido da própria hidrólise de madeira, ativado com ZnCl_2 , obtendo uma área superficial de $988 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Foi constatado que o adsorvente conseguiu remover, aproximadamente 83% de furfural e outros compostos fenólicos de baixo peso molecular, enquanto que as concentrações de açúcares e ácido acético permaneceram quase constantes.

Brito *et al.* (2018) avaliaram as técnicas de *overliming* e adsorção com carvão ativado comercial na destoxificação do hidrolisado hemicelulósico ácido de fibra de palma. Foi observado que o tratamento com carvão ativado foi mais eficiente na remoção de furfural, aproximadamente 99% foram removidos, enquanto que o tratamento com *overliming* removeu 50% do furfural contido no hidrolisado.

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo simples e eficiente para separar compostos de uma solução, nos quais moléculas ou íons (adsorvato) de uma fase fluida (líquida ou gasosa) aderem e se acumulam sobre uma superfície sólida (adsorvente), após a interação entre as fases. O deslocamento desses componentes é resultado, principalmente, da diferença de concentração da fase líquida com o adsorvato (RUTHVEN, 1984).

De acordo com as diferentes forças intermoleculares que agem na interação adsorvato/adsorvente, esta pode ser classificada em adsorção física e química. Esses tipos de adsorção podem ocorrer separadamente ou de forma simultânea, visto que não existe uma fronteira clara entre esses dois fenômenos (RUTHVEN, 1984).

- A adsorção física ou fisisorção envolve apenas forças de van der Waals, relativamente fracas, entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. O calor de

adsorção é consideravelmente baixo, semelhante à condensação, por isso é um processo estável, ocorrendo apenas em temperaturas abaixo de 150°C. Apresenta natureza exotérmica e reversível, o que permite à recuperação da substância adsorvida e onde, normalmente, se observa a deposição de várias camadas sobrepostas do adsorvato sobre a superfície do adsorvente.

- A adsorção química ou quimissorção é um fenômeno predominantemente irreversível, resultado da formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície sólida do adsorvente e é limitada a formação de uma monocamada. Apresenta um calor de adsorção maior do que o calor de vaporização e ao contrário da fisissorção, esse tipo de adsorção é muito mais forte e estável, por esse motivo ocorre em altas temperaturas.

Os processos de adsorção foram amplamente utilizados para remoção de odor, cor, sabor e impurezas orgânicas e inorgânicas indesejáveis de águas residuais industriais e domésticas, no controle da poluição de ar, na recuperação de componentes valiosos e de misturas diluídas como, por exemplo, descoloração de produtos petrolíferos e de soluções de açúcares, na purificação de muitos produtos químicos, farmacêuticos e alimentícios (TREYBAL, 1981).

Dentre suas muitas aplicações práticas, estudos recentes utilizaram o processo de adsorção com carvão ativado na remoção de inibidores de fermentação, como por exemplo, o furfural (CUEVAS *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016; LLANO; QUIJORNA; COZ, 2017; LÓPEZ-LINARES *et al.*, 2015; VALLEJOS *et al.*, 2016).

Sahu *et al.* (2008) mostraram que o furfural pode ser efetivamente removido da solução por adsorção de carvão ativado comercial à base de coco ($171,05 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). O pH utilizado nos ensaios foi o pH 6. O equilíbrio entre a solução do adsorvato e a superfície do adsorvente foi alcançado em 6 h, com capacidade adsortiva máxima de $55 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$.

Anbia e Mohammadi (2009) utilizaram um adsorvente nanoposoro para remover furfural de soluções aquosas. O pH utilizado nos experimentos foi pH 6. O adsorvente apresentou área superficial BET de $573 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A capacidade máxima adsortiva obtida foi de $196,1 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ para o estudo de equilíbrio realizado, com uma concentração inicial máxima de $1000 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$.

Cuevas *et al.* (2014), otimizaram o processo de adsorção em reator heterogêneo para avaliar a eficácia do carvão ativado comercial (Carvão ativado do Brasil LTDA) na eliminação de furfural. Nos estudos de equilíbrio, o modelo que obteve melhor ajuste aos

dados de adsorção de furfural foi o de Langmuir, com capacidade adsortiva máxima de 191 mg.g⁻¹, para uma concentração máxima inicial de 1000 mg.L⁻¹.

Li *et al.* (2016) estudaram a remoção de furfural em carvão vegetal obtido a partir da pirólise de lascas de bambu. O adsorvente obtido apresentou área superficial BET de 42,8 m².g⁻¹. Os pesquisadores demonstraram que o equilíbrio foi atingido após 8 horas de experimento e o carvão vegetal apresentou capacidade máxima adsortiva de 105 mg.g⁻¹.

Quando comparada com outros processos de separação, a grande vantagem da adsorção está no fato desta apresentar elevada seletividade molecular, permitindo que a separação dos componentes aconteça com baixo consumo energético. Esse processo é influenciado diretamente por diversos fatores internos e externos, tais, como as condições da solução (tipo e natureza do solvente, pH, temperatura), propriedades do adsorvente (área superficial e distribuição e volume de poros), tempo de contato, concentração de adsorvente, interações na interface sólido-líquido (RUTHVEN, 1984).

2.5.1 Adsorventes

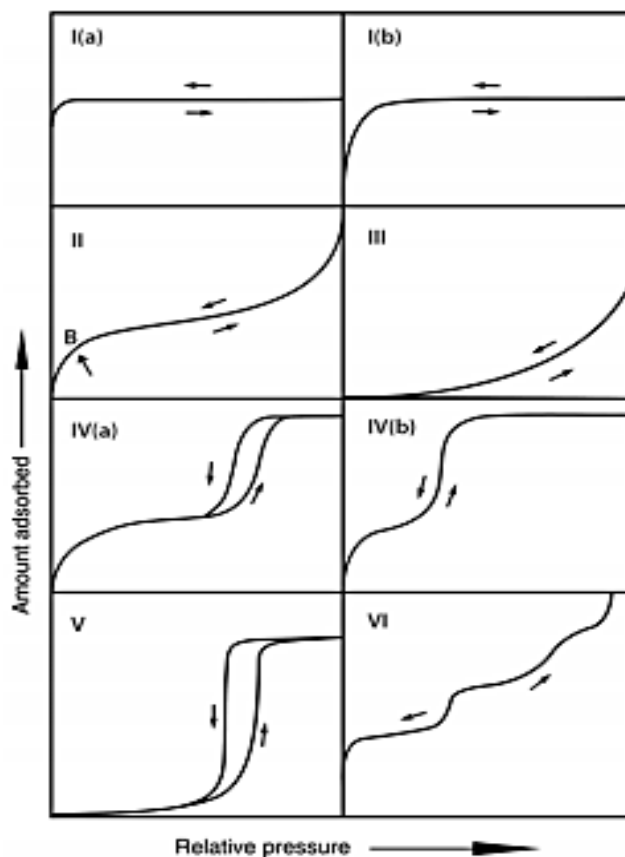
A escolha dos adsorventes, normalmente, é a primeira etapa quando se deseja iniciar um projeto de adsorção. Características como alta seletividade, estabilidade química e térmica, dureza e resistência mecânica, boa capacidade de regeneração e baixo custo, são determinantes para a eficiência dos processos de adsorção (TREYBAL, 1981).

A maioria dos adsorventes sólidos apresenta uma estrutura porosa complexa que consiste em poros de diferentes tamanhos e formas. A porosidade total é geralmente classificada em três grupos (DABROWSKI, 2001). De acordo com Thommes *et al.* (2015), o tamanho dos poros foi categorizado em microporos, definidos como poros de largura não superior a 2 nm, mesoporos que são poros com uma largura entre 2 e 50 nm e macroporos que representam poros com uma largura superior a 50 nm.

Uma maneira de avaliar características referentes à porosidade do material é por meio da técnica de microporosimetria por fisissorção de nitrogênio (DABROWSKI, 2001). Nesta técnica, são obtidas isotermas de adsorção e dessorção dispostas em gráficos que relacionam o volume de gás adsorvido sobre o sólido em função da pressão parcial do vapor à temperatura constante (THOMMES *et al.*, 2015). Uma nova classificação foi proposta para refinar as originais isotermas classificadas pela IUPAC (*Internatiol Union of Pure and Applied*

Chemistry). A classificação atualizada das isotermas de fisissorção está apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Tipos de isotermas de fisissorção.



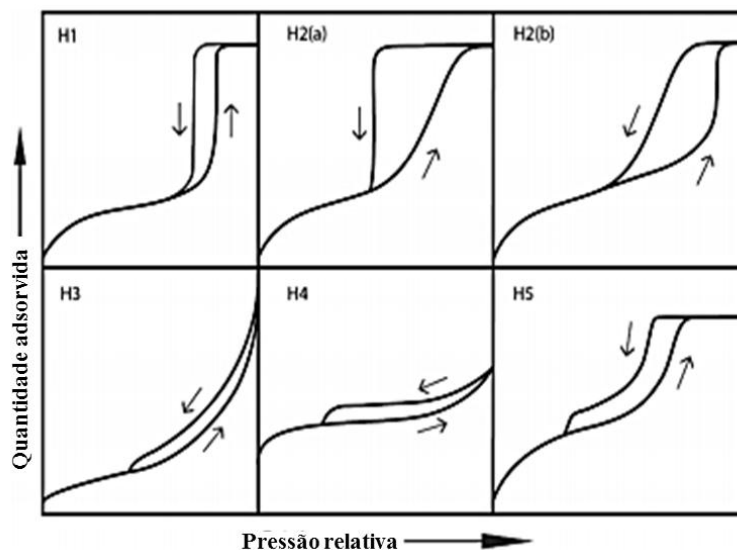
Fonte: THOMMES *et al.* (2015)

As isotermas do tipo I são características de materiais microporosos. As isotermas do Tipo I (a) são características de materiais com microporos estreitos, enquanto que as do Tipo I (b) incluem microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos. Já as isotermas do Tipo II estão associadas a materiais não porosos ou macroporosos, assim como as isotermas do tipo III. As isotermas do Tipo V, assim como as do Tipo III, são pouco frequentes e indicam fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato, embora sejam típicas de sólidos mesoporosos. As isotermas do Tipo IV (a), características de adsorventes mesoporos de maior largura, juntamente com a do Tipo V, apresentam histerese. Enquanto que as isotermas do IV (b) são observadas em adsorventes mesoporosos de menor largura. Por fim, as isotermas do tipo VI são raras e ocorrem em superfície uniformes não porosas (THOMMES *et al.*, 2015).

Quando as curvas de adsorção e dessorção se desviam uma da outra, ocorre o fenômeno da histerese. Nesse caso, diz-se que a isoterma possui um ciclo de histerese, cuja forma difere de um sistema de adsorção para outro (TREYBAL, 1981). De acordo com

Thommes *et al.* (2015), os tipos de histerese observados estão associados aos formatos dos poros e a mecanismos subjacentes de adsorção, e são classificados de acordo com a Fi

Figura 4 – Classificação dos *loops* de histerese.



Fonte: THOMMES *et al.* (2015)

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais que apresentam estruturas mesoporosas ordenados com poros cilíndricos uniformes, enquanto que as histereses do tipo H2 representam estruturas de poros mais complexas com a predominância de mesoporos tipo fenda. Esta pode ser dividida em H2 (a) e H2 (b). As histereses do tipo H3 e H4 são frequentemente encontradas em adsorventes que não apresentam estruturas mesoporosas bem definidas e representam poros em forma cônica ou de cunha. A H5 está associada a estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (THOMMES *et al.*, 2015).

2.5.2 Carvão ativado e seu potencial uso como adsorvente

O carvão ativado é um termo comum usado para descrever materiais à base de carbono, que possui estrutura porosa bem desenvolvida e grande área superficial (KISHIBAEV *et al.*, 2016; LARGITTE; PASQUIER, 2016). Essas características permitem uma eficiente adsorção dos inibidores, como furfural, devido à ocorrência significativa de grupos funcionais, presentes em sua estrutura, que possuem alta afinidade para esse adsorvato (NOR *et al.*, 2013).

Entretanto, o custo de produção e a difícil regeneração e reativação desse material continuam sendo uma limitação para a implementação em larga escala (MONLAU *et al.*,

2015; MUNIANDY *et al.*, 2014). Nos últimos anos, o crescente interesse da pesquisa na produção de carvão ativado eficiente e de baixo custo tem se concentrado nos resíduos lignocelulósicos, conforme pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Resíduos lignocelulósicos usados para a produção de carvão ativado e características dos processos de carbonização e ativação utilizados.

Matéria-prima	Agente ativador	Razão	Temperatura de ativação (°C)	Temperatura de carbonização (°C)	Tempo de ativação (h)	Tempo de carbonização (h)	Tipo de forno	Rampa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Referência
Caule de milho seco	KOH	1:1,8	550	550	2	1,5	Forno quartzo horizontal	12	677	Zubrik et al.; 2016
Bagaço de cana-de-açúcar	KOH	1:1	600	300	2	5	Mufla	10	400	Jain; Tripathi, 2015
Casca de castanha	HNO ₃	1:10	80-450	400-800	4-2	3-1	Mufla	17	1651,3	Souza <i>et al.</i> , 2018
Caroço de açaí	HNO ₃	1:10	80-450	400-800	4-2	3-1	Mufla	17	990,8	Souza <i>et al.</i> , 2018
Caules de madeira	NaOH	1:3	600	200	1	5	Autoclave de aço inoxidável	10	1135	Islam <i>et al.</i> , 2017
Casca de semente palmeira	ZnCl ₂	1:1	500	500	1	1	Mufla	*	857	García <i>et al.</i> , 2018a
Espigas de milho	H ₃ PO ₄	1:2	500	500	2	2	Mufla	*	633	El-Sayed; Yehia; Asaad, 2014
Casca de castanha caju	ZnCl ₂	1:1	400	400	2	2	Forno tubular horizontal	*	875	Spagnoli; Ginnakoudakis; Bashkova, 2017
Resíduos de abacaxi	ZnCl ₂	1:1	500	500	1	1	Mufla	*	914,7	Mohammed; Zaini; Zakaria, 2018

Fonte: Autor (2019) *não informado, Razão (matéria-prima/ativador)

A conversão desses resíduos em produtos com valor agregado, como carvão ativado, é uma alternativa renovável para processos de destoxificação de licores lignocelulósicos (MONLAU *et al.*, 2015). Conforme Zubrik *et al.* (2016), os carvões ativados preparados a partir resíduos apresentam excelentes propriedades superficiais, como alto grau de porosidade e de alta área superficial específica.

A escolha do tipo de precursor está diretamente relacionada com o alto teor de carbono, o baixo teor de inorgânicos e a fácil disponibilidade, embora também dependa da aplicação. Essas variáveis irão inferir diretamente na qualidade, nas características e nas propriedades do carvão resultante (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Uma fonte de biomassa promissora na produção de carvão ativado é o endocarpo de açaí. O açaí (*Euterpe Oleracea*) é uma palmeira nativa brasileira distribuída, principalmente, na região norte do Brasil, cujo potencial de mercado está direcionado ao uso de seus frutos para preparação de bebidas energéticas (YAMAGUCHI *et al.*, 2015).

Segundo dados de 2016 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção agrícola nacional do açaí atingiu 1,1 milhões de toneladas/ano em 2016, com 98,3% de sua produção atribuída ao estado do Pará, seguido do estado do Amazonas com 1,7%.

Desta produção, 15% do açaí correspondem a sua polpa e os outros 85% restantes são referentes ao caroço e fibra, que costumam ser descartados como rejeitos. O endocarpo (caroço) do açaí é uma semente oleaginosa formada por um pequeno endosperma sólido, ligado a um tegumento, que na maturidade é rico em celulose (53,20%), hemicelulose (12,26%) e lignina (22,3%) (ALMEIDA *et al.*, 2016).

Satisfazendo os critérios de um resíduo de grande abundância, ou seja, fácil disponibilidade e alto teor de carbono, o endocarpo do açaí apresenta-se como uma alternativa renovável e confiável para a substituição dos tradicionais precursores da produção de carvão ativado, do mesmo modo em que seu reaproveitamento torna-se uma maneira adequada para minimizar os transtornos ambientais causados, principalmente, nas cidades da região norte, em decorrência da forma errônea como esse resíduo costuma ser descartado (SATO, 2018).

Para a produção do carvão ativado, os resíduos são submetidos a processos termoquímicos seguidos por ativação (KLASSON; DIEN; HECTOR, 2013; KISHIBAEV *et al.*, 2016; MONLAU *et al.*, 2015). A gaseificação é uma técnica de conversão termoquímica da biomassa em gases energéticos, conhecidos como gás de síntese (CH_4 , H_2 e CO_2) com a ajuda de agentes gaseificadores (ar/oxigênio) em altas temperaturas, como 650-1200°C (MANEERUNG *et al.*, 2016; SHAHBAZ *et al.*, 2017).

Além do produto gasoso, também são gerados como subprodutos, dois resíduos sólidos valiosos, o alcatrão e o carvão/biocarvão, que podem ser utilizados para diferentes fins (SHAHBAZ *et al.*, 2017). Uma das aplicações do biocarvão é a sua utilização como adsorvente na remoção de contaminantes de soluções aquosas (KELM *et al.*, 2019; MANEERUNG *et al.*, 2016). De acordo com Kelm *et al.* (2019), o processo de gaseificação possibilita a escolha de diferentes matérias-primas, sendo também considerada economicamente viável na produção em grande escala, além de não causar impactos ambientais.

A gaseificação é considerada um processo endotérmico em que a biomassa é parcialmente oxidada. Normalmente a quantidade de carvão produzida varia de 10 a 30% da quantidade de matéria-prima que é introduzida no equipamento, dependendo da eficiência do sistema de gaseificação e das propriedades da biomassa utilizada (SHAHBAZ *et al.*, 2017; SILVA, 2017).

Durante esta etapa a biomassa sofre mudanças físicas e químicas, resultando em uma massa de carbono fixo e na formação de uma estrutura porosa (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Entretanto, essa porosidade inicial é relativamente baixa, pois os poros formados estão preenchidos com resíduos de pirólise e necessitam de ativação para desenvolver as características específicas de carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Portanto, a realização do processo de ativação torna-se necessária, pois provoca mudanças significativas na morfologia, assim como na formação da estrutura porosa da matriz de carbono. Vários produtos químicos como o H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH, NaOH e $ZnCl_2$ têm sido usados para a ativação química (NOR *et al.*, 2013).

O agente químico ajuda a desenvolver a porosidade, através da desidratação e degradação da estrutura da biomassa, especialmente quando o agente de ativação é altamente alcalino, como, por exemplo, o hidróxido de sódio (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Conforme observado por Hassan e Youssef (2014), a ativação química com hidróxido de sódio fornece carvões ativados altamente porosos, consequentemente, com elevadas áreas superficiais. Pesquisadores estudaram a preparação de carvões ativados com hidróxido de sódio a partir de diferentes precursores conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Diferentes precursores utilizados para a produção de carvão ativado utilizando NaOH como agente ativador e características do processo de ativação

Matéria-prima	Razão (matéria-prima/ativador)	Temperatura de ativação (°C)	Tempo de ativação (h)	Tipo de forno	Rampa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Referência
Casca de arroz	1:3	800	3	Reator de aço inoxidável	10	1673	Hassan; Youssef, 2014
Flocos de quitosana	1:3	800	1,5	Reator vertical	10	318,4	Marrakchi <i>et al.</i> , 2017
Caules de madeira	1:3	600	1	Autoclave de aço inoxidável	10	1135	Islam <i>et al.</i> , 2017
Casca de caroço de macadâmia	1:3	700	1,5	Reator vertical de aço inoxidável	20	1524	Martins <i>et al.</i> , 2015
Casca de coco	1:3	700	1	Reator vertical de aço inoxidável	20	783	Cazetta <i>et al.</i> , 2011
Casca de damasco	1:2	700	1,5	Forno tubular	*	1605	Xu <i>et al.</i> , 2010
Caroço de pitomba	1:2	600	1	Forno tipo caixa	*	1511,8	Yang; Yu; Chen, 2015
Casca de arroz	1:4	800	1	Forno tubular horizontal	5	639,4	Lin <i>et al.</i> , 2013
Casca de coco	1:3	750	1	Reator de aço inoxidável	10	1620	Hassan; Abdel-Mohsen; Fouda, 2014
Casca de caranguejo	1:2,5	800	1	*	10	2126	Gao <i>et al.</i> , 2016

* não informado

Fonte: Autor (2019)

Parâmetros como temperatura de ativação, tempo, reagente de ativação, taxa de aquecimento e condições de impregnação são fatores importantes para a obtenção de carvão ativado com características específicas (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Durante a ativação, a estrutura carbonosa é removida, expondo a lignina à ação dos agentes ativadores e levando ao desenvolvimento da estrutura microporosa e alargamento dos poros já existentes (NOR *et al.*, 2013). Sempre ao final da ativação química, o material precisa ser lavado para que todo o excesso do agente de ativação seja removido e promova o desenvolvimento de sua porosidade (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Mesmo após diversas pesquisas referentes à produção, classificação e aplicações de carvão ativado, ainda não se pode realizar uma descrição completa sobre a microestrutura e propriedades de adsorção desses materiais (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Uma descrição detalhada deste material deve incluir análises térmicas, medidas de suas propriedades microporosimétricas como área superficial, tamanho e distribuição de poros, avaliação química e morfologia de sua superfície.

Além da etapa de caracterização dos adsorventes, é de suma importância para a determinação dos processos de adsorção a determinação dos parâmetros de seus modelos cinéticos e de equilíbrio, pois estes permitem avaliar as vias dos mecanismos de adsorção, expressar a dependência das propriedades dos adsorventes aos resultados de adsorção, determinar as capacidades máximas de adsorção dos adsorventes e projetar efetivamente os sistemas de adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

2.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A determinação dos parâmetros cinéticos é fundamental para descrever a taxa de variação das concentrações do adsorvato, em relação ao tempo e determinar quando o equilíbrio é atingido (HO, 2004). Enquanto que a obtenção dos parâmetros de equilíbrio de adsorção define qual quantidade de adsorvente é necessária para um determinado processo, uma vez que uma alta adsorção geralmente significa uma alta eficiência (DABROWSKI, 2001).

2.6.1 Cinética do processo e modelos

As informações sobre o estudo cinético dos processos de adsorção determinam a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo e envolve a transferência de massa de um ou mais componentes presentes no adsorvato para o interior das partículas dos adsorventes. Esse estudo está diretamente relacionado com as interações entre o adsorvente e o adsorvato e das condições do sistema como, por exemplo, temperatura, pH e agitação (HO, 2004). Os parâmetros cinéticos fornecem informações importantes sobre como projetar e modelar os processos de adsorção.

Modelos matemáticos têm sido propostos para descrever dados experimentais de adsorção, que geralmente podem ser classificados como modelos de reação de adsorção e de difusão por adsorção (HO; McKAY, 1999; QIU *et al.*, 2009). Tais modelos podem auxiliar o desenho do processo em escala industrial, prevendo, por exemplo, os efeitos de variáveis como tempo, pH, adição de componentes moleculares e poluentes com relação a adição do adsorvente.

2.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, descrita por Lagergren, é um dos primeiros modelos conhecidos para descrever a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção (QIU *et al.*, 2009). Este modelo é aplicado quando a resistência à transferência de massa ocorrer predominantemente em sólidos.

Nesse caso, a taxa de remoção é expressa pela Equação 3:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

sendo q_e (mg.g⁻¹) e q_t (mg.g⁻¹) são as quantidades adsorvidas na fase sólida em equilíbrio e em qualquer instante de tempo, respectivamente, e k_1 é a constante cinética para a adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem aos dados experimentais, pois a constante cinética não representa o número de sítios disponíveis para adsorção (HO; MACKAY, 1999).

2.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é utilizado quando o sistema segue modelo de forças impulsoras não lineares (HO, 2004).

A taxa de remoção é apresentada na Equação 4:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

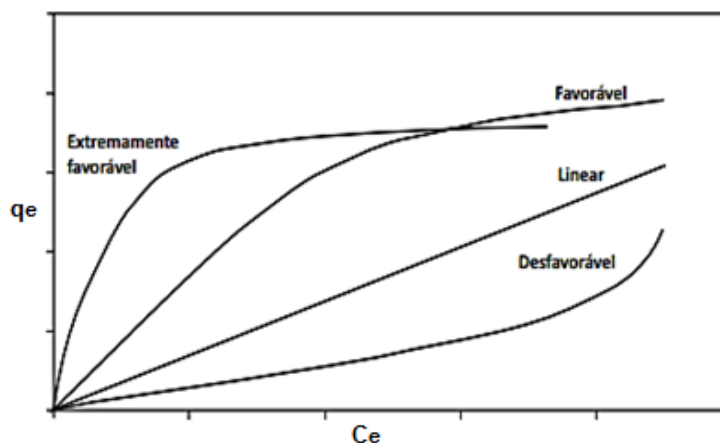
em que k_2 é a constante cinética para a adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

2.6.2 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio

Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante, ou seja, até que o equilíbrio seja alcançado. O equilíbrio é atingido quando a taxa das moléculas que são absorvidas é igual das moléculas que estão deixando a superfície. Portanto, o equilíbrio não significa que a adsorção e a dessorção deixam de ocorrer, mas sim, que suas taxas são iguais, de modo que nenhuma outra adsorção ocorra (COONEY, 1999).

Uma equação de isoterma de adsorção é uma expressão da relação entre a quantidade de soluto dissolvido e a concentração do soluto na fase fluida, a uma temperatura constante (DABROWSKI, 2001). Sua forma fornece muitas informações sobre as propriedades químicas e físicas dos adsorventes e sobre como o processo de adsorção ocorre na superfície. De acordo com as interações entre o adsorvato e o adsorvente, as isotermas de equilíbrio podem apresentar diferentes formas conforme Figura 5.

Figura 5 - Possíveis comportamentos observados nas isotermas de equilíbrio.



Fonte: McCABE *et al.* (2000)

A isoterma favorável indica que a capacidade de remoção é relativamente alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Enquanto que o inverso é observado nas isotermas desfavorável, quando é necessária uma alta concentração de adsorvato para que a remoção aconteça. A isoterma linear indica que a capacidade de adsorção é crescente ao longo do tempo e proporcional à concentração do equilíbrio. Por fim, as isotermas irreversíveis, quando a adsorção não depende da concentração do soluto (McCABE *et al.*, 2000).

Muitas equações isotérmicas têm sido propostas para ajustar os dados de q_e (quantidade adsorvidas na fase sólida em equilíbrio) *versus* C_e (concentração de soluto na solução em equilíbrio) entretanto as equações de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para descrever os dados de equilíbrio isotérmico do furfural ao carvão ativado (CUEVAS *et al.*, 2014; KLASSON; DIEN; HECTOR, 2013; LI *et al.*, 2016).

A isoterma de Langmuir supõe que a adsorção ocorra com a formação de monocamada em uma superfície de adsorção homogênea com sítios de adsorção equivalentes, enquanto que a isoterma de Freundlich prevê que a adsorção multicamada ocorre sobre uma superfície heterogênea com distribuição não uniforme de calor de adsorção (DABROWSKI, 2001).

2.6.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) assume que a adsorção ocorre em sítios específicos, todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos da superfície do adsorvente, sendo que cada sítio é ocupado somente por uma única molécula.

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

na qual q_e é a quantidade adsorvidas na fase sólida em equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de soluto na solução em equilíbrio (mg.L^{-1}), K_L a constante da isoterma de Langmuir (L.mg^{-1}) relacionada com a energia de adsorção e $q_{máx}$ refere-se a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}).

A partir do modelo de Langmuir é possível calcular o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio R_L . Essa constante fornece informações sobre o tipo de isoterma de adsorção.

A constante R_L é calculada pela Equação 6:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

sendo C_0 a concentração mais alta de adsorvato (mg.L^{-1}).

Os valores de R_L significam que o processo de adsorção é desfavorável quando $R_L > 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$, irreversível quando $R_L = 1$ ou linear quando $R_L = 1$ (COONEY, 1999).

2.6.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (1926) assume a existência de uma quantidade infinita de sítios ativos, não prevendo a saturação do adsorvente.

A equação da isoterma de Freundlich está apresentada pela Equação 7:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

em que n a constante relacionada à heterogeneidade da superfície (adimensional) e K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) relacionada à capacidade de adsorção e n é o fator de heterogeneidade.

A equação de Freundlich, diferentemente da equação de Langmuir, implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é do tipo exponencial e o parâmetro n está

relacionado à intensidade das forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Em geral, a adsorção tende a ser favorável quando $1/n < 1$, ou seja, para valores n entre 1 e 10 (COONEY, 1999).

2.6.2.3 Modelo de Sips

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo de Sips (1948).

A equação da isoterma de Langmuir-Freundlich está apresentada na Equação 8:

$$q_e = \frac{K_{LF} q_{m\acute{a}x} C_e^m}{1 + K_{LF} C_e^m} \quad (8)$$

em que K_{LF} é a constante de adsorção Langmuir-Freundlich ($L.mg^{-1}$) e m é o parâmetro de heterogeneidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os equipamentos, reagentes e matérias-primas utilizadas neste trabalho. Também são explicitadas as metodologias adotadas que incluem a obtenção e caracterização do bagaço do sisal, do licor hidrolisado e do carvão ativado, a avaliação dos adsorventes para a remoção do furfural, o estudo de adsorção do furfural utilizando como adsorvente o carvão do endocarpo de açaí ativado com NaOH e por fim a fermentação

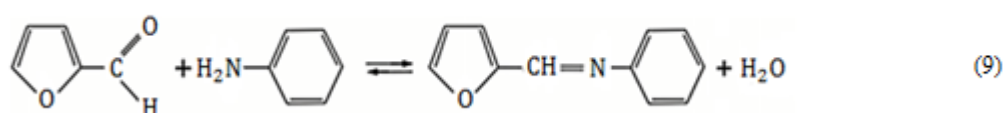
visando à produção de bioprodutos utilizando o licor hidrolisado do bagaço do sisal antes e após o processo de destoxificação.

3.1 SOLUÇÃO SINTÉTICA DE FURFURAL

Os testes de adsorção foram realizados utilizando como adsorvato o furfural da marca SIGMA-ALDRICH em solução, com concentração de 1000 mg.L^{-1} , visto que, de acordo com a revisão da literatura realizada, a maioria dos casos prevê que ocorre inibição microbiológica a partir desta concentração, conforme observado por Cuevas *et al.* (2014), Li *et al.* (2016) e Monlau *et al.* (2015).

A solução estoque e a quantificação do furfural foram preparadas conforme metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Diluiu-se 10 g de furfural em 100 mL de álcool etílico PA (Química Moderna) em balão volumétrico de 100 mL. A partir dessa, a solução estoque foi preparada utilizando 10 mL da solução anterior para cada 1000 mL de álcool etílico 50%.

A quantificação foi realizada com base no método de Hewitt's, que consiste na produção de uma imina, o produto da condensação de uma amina primária (Anilina- NEON) com um aldeído em meio ácido (Ácido acético- Química Moderna), conforme reação ilustrada na Equação 9, e posterior análise do composto formado em espectrofotômetro (marca QUIMIS, modelo U2M), a 520 nm.



A partir da solução estoque foram realizadas diluições para a obtenção da curva analítica. A validação do método foi realizada através da determinação da linearidade, dada

pelo coeficiente de regressão linear (R^2) e determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ), conforme Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO (2010).

3.2 PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES

Os endocarpos do açaí, matéria-prima utilizada para produção do carvão, foram recolhidos das ruas da cidade de Belém no estado do Pará. Após a coleta, os resíduos foram secos ao sol durante 4 dias para remover a umidade e transportado em sacos até o Campus I da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em João Pessoa-PB.

3.2.1 Produção do carvão vegetal utilizando o caroço de açaí

O carvão vegetal de caroço de açaí foi obtido em gaseificador de gás natural, conforme procedimento operacional descrito por Silva (2017). O gaseificador usado foi importado da Índia, do *Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory* IISc/CGPL. Ele é do tipo leito fixo com acendedor a gás de topo aberto e entrada de ar em fluxo descendente, com capacidade térmica de 4kW. O equipamento está localizado Laboratório de Carvão Ativado, no Campus I da UFPB (João Pessoa – PB).

A metodologia para a produção do carvão consiste em introduzir o material pelo topo do gaseificador à medida que o material desce, por ação da gravidade, vai sendo gaseificado com temperatura inicial de 40,5°C atingindo até 1079°C. O rendimento do processo foi de 9,10% (m/m). Após a gaseificação, o material foi macerado e classificado em peneira de 100 Mesh para a obtenção do pó.

3.2.2 Ativação química do carvão vegetal de caroço açaí

A etapa de ativação química do carvão teve como finalidade modificar as características do carvão para incrementar a sua capacidade de adsorção. A escolha da ativação química com NaOH como agente ativador foi atribuída à sua capacidade de otimizar parâmetros relevantes de um carvão ativado, tais como, área superficial, distribuição e volume de poros. De acordo com a literatura a melhor razão de carvão/NaOH para preparação do

carvão ativado é de 1:3 em massa (CAZETTA *et al.* 2011; ISLAM *et al.* 2017; MARRAKCHI *et al.* 2017).

O experimento foi realizado segundo metodologia adaptada de Guo *et al.* (2002). O material foi macerado diretamente com o NaOH e em seguida aquecido em forno do tipo Mufla (marca ZEZIMAQ, modelo 2000C), com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ a 400 °C durante 1 hora, objetivando a desidratação da mistura. Ao final do tempo, a temperatura foi elevada para 700°C por 1h. A lixiviação, consistiu em colocar o material em agitador do tipo *shaker* (210 rpm e 30°C) com água destilada por 20 min. Em seguida, o material foi filtrado e seco em estufa (marca SOLAB, modelo SL 102/221) a 105°C durante 24 horas.

3.3 ESTUDO PRELIMINAR PARA A DEFINIÇÃO DO ADSORVENTE

Os ensaios foram realizados com a finalidade de escolher o melhor (maior capacidade de adsorção) para a remoção do furfural. Nos experimentos, realizados em duplicata, foi empregado como adsorvato 50 mL da solução estoque de furfural como 1 g dos seguintes adsorventes: carvão vegetal do endocarpo de açaí (CV) e carvão ativado com NaOH do endocarpo de açaí (CA).

Os experimentos foram realizados em banho finito com o auxílio de uma incubadora *shaker* (modelo LOGEN) à temperatura de 30°C e 200 rpm durante seis horas. Findado o tempo, as amostras foram centrifugadas (marca Excelsa II, modelo 206 BL) a 3600 rpm e as concentrações de furfural antes e após o processo de adsorção com cada adsorvente foram determinadas por espectrofotometria UV-Visível (marca QUIMIS, modelo U2M) com comprimento de onda de 520 nm. O sólido que proporcionou maior capacidade adsorvativa foi definido para o estudo de adsorção do furfural.

A capacidade adsorvativa foi calculada de acordo com a Equação 10:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V_L}{m_{ads}} \quad (10)$$

sendo q a quantidade furfural adsorvida em mg de adsorvato g⁻¹ de adsorvente; C_i e C_f as concentrações iniciais e finais do furfural na solução em mg.L⁻¹; V_L o volume da solução em L e m_{ads} a massa de adsorvente em g.

Também foi calculado o percentual de remoção (%remoção) conforme a Equação 11:

$$\%remoção = \frac{(C_i - C_f) \times 100}{C_i} \quad (11)$$

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Os adsorventes foram caracterizados para avaliar as modificações ocorridas após o processo de ativação com hidróxido de sódio na estrutura do adsorvente. Para isso, foram utilizadas as técnicas de microporosimetria, espectroscopia na região infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/DTG) e método de pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

3.4.1 Análise microporosimétrica dos adsorventes

As isotermas de adsorção e dessorção foram determinadas utilizando nitrogênio como adsorvato em condições criogênicas a 77 K, com microporosímetro marca MICROMERITICS, modelo ASAP 2020. A área superficial foi determinada usando o método de multiponto de Brunauer, Emmett e Teller – BET (1938), enquanto que o volume e o tamanho dos poros foram determinados pelo método de Barret, Joyner e Hallendy – BJH (1951).

3.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho foi realizada com a finalidade de fornecer informações sobre os grupos funcionais e composição do material. Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos utilizando Espectrofotômetro FT-IR, marca SHIMADZU e modelo IRPRESTIGE-21, pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB. Foram utilizadas pastilhas de KBr como suporte para as amostras e faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para estudar a morfologia dos adsorventes, principalmente para fornecer informações sobre sua superfície. As imagens foram obtidas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS e modelo LEO 1430, usando uma tensão de 25 kV com sinal de elétrons secundários e corrente de 25 mA. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono

dupla face e submetidas à metalização com uma fina camada de ouro a fim de evitar o aparecimento de cargas na superfície que produziriam imagens distorcidas. O equipamento pertence ao Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB. Foram realizadas imagens com ampliações de 3000X.

3.4.4 Difrações de raios-X

A técnica de difração de raios-X tem por finalidade avaliar a estrutura cristalina e composição dos sólidos. Os difratogramas de raios-X foram registrados à temperatura ambiente a partir de amostras em pó. O difratômetro utilizado foi da marca BRUKER, modelo D2 PHASER, utilizando-se uma fonte de radiação de Cu K α com tensão de 30 kV. Os dados foram coletados com faixa de varredura de 5° a 85° em passos de 0,02°.min⁻¹. O equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFPB.

3.4.5 Análise termogravimétrica

Foram obtidas as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTG), com o objetivo de verificar a presença de espécies orgânicas presentes nos carvões. As curvas foram registradas em uma Termobalança (TGA Q50), equipamento pertencente ao Laboratório de Carvão ativado da UFPB, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar, partindo da temperatura ambiente até 900°C com vazão de nitrogênio gasoso de 25 mL.min⁻¹.

3.4.6 Determinação do pH do ponto de carga zero

A fim de determinar o pH em que a superfície do carvão possui carga neutro, foi realizado os ensaios de pH do ponto de carga zero seguindo metodologia adaptada de Mahmood *et al.* (2011). O procedimento consiste em adicionando 0,1 g do adsorvente em 50 mL da solução de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹, sob diferentes condições de pH inicial (2,4,5,6,7,8,9,10 e 12). O pH inicial foi ajustado utilizando uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹ e hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹. As soluções permaneceram com agitação de 200 rpm a uma temperatura de 30 °C durante 24 horas em incubadora shaker. Ao final desse período, as amostras foram filtradas e foi medido o pH final de cada filtrado. A partir dos

valores, foi possível obter o gráfico de $\Delta\text{pH} = \text{pH inicial} - \text{pH final}$ versus pH inicial e o ponto de intersecção do nulo corresponde ao potencial de carga zero.

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção do furfural utilizando como adsorvente o carvão ativado de endocarpo de açaí foram realizados em batelada no Laboratório de Bioengenharia (UFPB). Os ensaios foram realizados em duplicata e conduzidos em incubadora do tipo *shaker*, modelo LOGEN, à temperatura de 30°C, utilizando frascos do tipo Erlenmeyer de 150 mL, devidamente fechados para evitar a oxidação furfural. Não foi corrigido o pH em virtude de sua alta instabilidade.

Para separação do adsorvente, ao final dos experimentos as amostras foram centrifugadas a 3600 rpm durante 5 min em centrífuga da marca Excelsa II e modelo 206 BL. Parâmetros como velocidade e tempo de centrifugação foram definidos conforme condições laboratoriais. A mudança nas concentrações das soluções devido à adsorção foi determinada por espectrofotômetro UV-Visível da marca QUIMIS e modelo U2M, em comprimento de onda de 520 nm, sendo o limite de detecção do método 0,167 g.L⁻¹ e o limite de quantificação 0,505 g.L⁻¹ com coeficiente de correlação linear (R²) de 0,9931.

3.5.1 Avaliação da taxa de agitação

Para otimização da velocidade de agitação, amostras de 0,5 g do adsorvente foram colocadas em contato com 25 mL da solução de estoque de furfural. Após a mistura os frascos foram submetidos à agitação de 0, 50, 100, 150 e 200 rpm durante 180 min. A definição da velocidade de agitação foi definida com base na capacidade adsorptiva calculada de acordo com a Equação 10.

3.5.2 Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução

Para avaliar a melhor relação entre a quantidade adsorvida e a massa do adsorvente, foram pesadas diferentes massas do carvão (0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 g) e adicionadas a 50 mL da solução de furfural, equivalente a 2, 4, 10, 20 e 30 g. L⁻¹, onde permaneceram sob agitação definida no experimento anterior durante 180 min. A quantidade de furfural adsorvida por

massa de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsortiva q) foi calculada utilizando a Equação 10.

3.5.3 Estudo da cinética de adsorção

Conhecida as condições ideais, o estudo cinético foi realizado com o intuito de determinar o tempo de equilíbrio. Neste experimento, as soluções foram mantidas em contato por diferentes períodos de tempos (1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min). Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não linearizados, descritas no item 2.6.1. A avaliação da precisão entre os modelos foi determinada utilizando o *Teste F*, este tem por finalidade verificar se os modelos possuem diferenças significativas entre si, a um determinado nível de confiança (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

3.5.4 Estudo do equilíbrio de adsorção

Para a obtenção das isotermas, o carvão foi adicionado em erlenmeyer contendo 50 mL da solução de furfural, com as seguintes concentrações (50; 100; 250; 500; 600; 750; 800 e 1000 mg. L⁻¹) que são as concentrações de furfural mais encontradas em hidrolisados ácidos de acordo com Cuevas *et al.* (2014). Os frascos de Erlenmeyer foram mantidas sob agitação a 30°C até que o equilíbrio fosse atingido. Para ajuste dos dados experimentais de equilíbrio obtidos foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, descritas no item 2.6.2. A avaliação da precisão entre os modelos também foi determinada utilizando o *Teste F*.

3.6 ESTUDO DE CASO: Processo de cultivo de células microbianas

O bagaço do sisal, obtido a partir do processo de desfibramento das folhas de sisal, foi fornecido pela Fazenda Lagoa Cercada, localizada no município de Nova Floresta – PB. A matéria-prima foi transportada para o Laboratório de Bioengenharia/UFPB, onde foi inicialmente lavada e seca à temperatura de 70°C em estufa. Por fim as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidos a temperatura ambiente para análises posteriores.

3.6.1 Caracterização do bagaço do sisal

A caracterização do bagaço do sisal *in natura* e após hidrólise foi realizada por análises termogravimétrica. Esta tem como objetivo analisar a composição de um material pela variação da temperatura do meio. As curvas foram registradas utilizando uma Termobalança (TGA Q50) com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar, partindo da temperatura ambiente até 900°C com vazão de nitrogênio gasoso de $25\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ conforme metodologia descrita por Medeiros *et al.* (2018).

3.6.2 Obtenção do licor hidrolisado do bagaço do sisal

A hidrólise ácida do bagaço do sisal foi conduzida em um reator de aço inox de pressão autógena, com capacidade de 750 mL e sistema de automação de tempo, aquecimento e temperatura interna e externa. O hidrolisado foi obtido adicionando ao reator uma solução de 3 % de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a uma razão de biomassa/ácido de 1:10 na temperatura de 120°C durante 1h, conforme metodologia descrita por Lima *et al.* (2015). A fração líquida obtida foi armazenada em recipientes plásticos e congelada, enquanto que a fração sólida, retida em papel de filtro, foi reservada para posteriormente ser analisada.

3.6.3 Caracterização do licor hidrolisado

A caracterização do licor hidrolisado consiste na identificação e quantificação dos açúcares (xilose, glicose e arabinose) e dos inibidores da fermentação (ácido acético, 5-hidroximetilfurfural e furfural). A caracterização foi conduzida por análise Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (VARIAN, Waters, Califórnia, USA) equipado com sistema isocrático de solvente, válvula “Rheodyne” com alça de $20\text{ }\mu\text{L}$, acoplado a coluna Agilent Hi-Plex H ($7,7 \times 30\text{ mm}$, $8\text{ }\mu$) a uma temperatura de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, detector de índice de refração e Software de processamento GALAXE Chromatography Data System. A fase móvel utilizada foi o ácido sulfúrico $0,009\text{ mol}.\text{L}^{-1}$, a um fluxo de $0,6\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ com duração de uma hora.

Os cromatogramas das amostras foram comparados com os padrões dos açúcares e inibidores, sendo a quantificação feita pela área do composto determinada por curvas de calibração.

3.6.4 Ensaio de adsorção do furfural no licor

O licor obtido da hidrólise ácida teve o seu pH inicial elevado com adição de NaOH concentrado até pH 5 de forma a proporcionar condições favoráveis para o microrganismo. Após esta etapa, o licor foi submetido ao processo de adsorção em carvão de endocarpo de açaí ativado com NaOH, conforme condições operacionais estabelecidas no item 3.5. Por fim, a solução foi centrifugada a 5000 rpm durante 10 minutos em centrífuga (NOVATECNICA) para separar o carvão ativado do licor. O licor foi quantificado por HPLC para posteriormente ser utilizado no estudo de fermentação alcoólica.

3.6.5 Estudo da fermentação alcoólica dos hidrolisados

O pré-inóculo foi preparado utilizando a levedura industrial *Saccharomyces cerevisiae* (AEB Bioquímica Latino Americana S.A.). Inicialmente foi pesado 1 g da levedura e adicionadas a frascos do tipo Erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL do meio YM (Tabela 5). Os recipientes foram levados para incubadora tipo *shaker* (modelo LOGEN) a 32°C e 150 rpm até a fase de crescimento exponencial, correspondente a 7 horas, conforme estudo descrito por Ribeiro (2017). Em seguida, o meio foi centrifugado e o sobrenadante descartado, por fim as células foram ressuspensas em 5 mL de água destilada estéril. A partir desta suspensão, foi calculado o volume necessário para proporcionar a concentração celular inicial de 10 g.L⁻¹.

Tabela 5 – Meio de Cultura YM (*Yeast-Malte Extract*) para obtenção do pré- inóculo da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

Componente	Concentração (g.L⁻¹)
Extrato de levedura	3,0
Extrato de malte	3,0
Peptona bacteriológica	5,0
Dextrose	10

Fonte: Ribeiro (2017)

Para a fermentação alcoólica foram utilizados os licores provenientes da hidrólise ácida (LH) e o licor após o processo de adsorção (LA). Os cultivos foram realizados em duplicata e conduzidos em incubadora do tipo *shaker* adicionando 300 mL do hidrolisado hemicelulósico em Erlenmeyer de 500 mL, sob agitação de 150 rpm e temperatura de 32°C.

Após esterilização e resfriamento foi inoculado com a *Saccharomyces cerevisiae*. De modo que a concentração inicial de células fosse de 10 g.L^{-1} em base úmida para os dois licores.

Ao longo do tempo foram retiradas alíquotas de 5 mL, em diferentes intervalos de tempo (0, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96, 108 e 120 horas) a fim de se determinar o perfil de crescimento microbiano, utilizando a técnica de turbidimetria. O crescimento celular foi acompanhado por medidas de absorbâncias no comprimento de onda de 600 nm em espectrofotômetro. A concentração celular foi determinada utilizando-se a equação fornecida pela regressão linear dos dados obtidos a partir da curva entre a biomassa seca e a absorbância, conforme Ribeiro (2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo preliminar foi realizado com o intuito de verificar qual adsorvente apresentava maior afinidade com o furfural. A Tabela 6 apresenta os percentuais de remoção de furfural e a capacidade de remoção em relação ao carvão vegetal (CV) e ao carvão ativado (CA).

Tabela 6 – Percentual de remoção e capacidade adsortiva do furfural em relação a CV e CA.

Adsorventes	% Remoção	Capacidade adsortiva (mg.g ⁻¹)
Carvão vegetal (CV)	20,59 ± 0,02	16,6 ± 0,02
Carvão ativado (CA)	46,02 ± 0,02	37,1 ± 0,02

Fonte: Autor (2019)

Com base na Tabela 6, observa-se que o CA apresentou maior percentual de remoção de furfural, correspondente a 46 % em relação ao CV, que apresentou um percentual de remoção de 20,59%. Também se pode notar que a capacidade adsortiva do CA (37,1 mg.g⁻¹) é superior ao CV (16,6 mg.g⁻¹). Diante destes resultados, o carvão do endocarpo de açaí ativado com NaOH (CA) foi selecionado como o adsorvente a ser utilizando neste trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

De acordo com Li *et al.* (2014), a adsorção de compostos orgânicos em materiais de carbono depende das propriedades físicas e químicas desses adsorventes. Desta forma, foi realizado todo o estudo de caracterização do carvão utilizado e de seu precursor, a fim de analisar as modificações sofridas na estrutura de poros do carvão e na química de superfície após o processo de ativação.

4.2.1 Análise microporosimétrica dos adsorventes

A análise microporosimétrica foi utilizada para determinação da área superficial BET, do volume e do diâmetro de poros para o CV e para o CA. Os resultados destes parâmetros estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da análise microporosimétrica dos adsorventes estudados.

Amostra	Área Superficial (m².g⁻¹)	Volume de poros (cm³.g⁻¹)	Diâmetro dos poros (Å)
Carvão vegetal (CV)	1,942	0,003	19,83
Carvão ativado (CA)	491,9	0,315	26,00

Fonte: Autor (2019)

Como pode ser observado na Tabela 7, os valores da área superficial BET, do volume de poros e do diâmetro de poros aumentaram após o processo de ativação com NaOH. A área superficial da amostra de carvão vegetal obtida foi muito baixa (1,942 m².g⁻¹) quando comparada com a amostra ativada com NaOH (491,9 m².g⁻¹) (representa apenas 0,3% da área total da amostra ativada), esse aumento pode ser atribuído à criação de novos poros após a ativação.

De acordo com a literatura, carvões ativados utilizando como agente ativante o NaOH apresentam elevadas áreas superficiais como, por exemplo, 1620 m².g⁻¹ para casca de coco (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUDA, 2014), 1135 m².g⁻¹ para caules de madeira (ISLAM *et al.*, 2017), 639 m².g⁻¹ para casca de arroz (LIN *et al.*, 2013) e 1524 m².g⁻¹ utilizando casca de caroço de macadâmia (MARTINS *et al.*, 2015). Entretanto, cada adsorvente pode levar a resultados diferentes em virtude da diversidade estrutural de cada biomassa precursora e do tipo de tratamento químico utilizado.

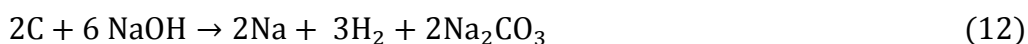
Além disso, o volume de poros aumentou de 0,003 cm³.g⁻¹ para 0,315 cm³.g⁻¹, indicando que ocorreu abertura de novos poros durante a ativação. Conforme Gonzáles-Garcia (2018), a ativação age abrindo os poros que se encontravam inacessíveis durante o processo de carbonização, além disso, forma novos poros e aumenta os poros já existentes, facilitando a eliminação das impurezas presentes no material.

Ao observar os resultados do diâmetro médio de poros para o carvão ativado (26 Å) pode-se concluir que se trata de estrutura mesoporosa conforme Thommes *et al.* (2015). A tendência da ativação de NaOH produzir carvões mesoporosos também foi observada por Islam *et al.* (2017), que produziram um carvão ativado de lascas de madeira com diâmetro médio de 35,5 Å. Foo e Hameed (2012a) ao utilizar casca de jaca (*Artocarpus heterophyllus*) como precursor na produção de carvão ativado, verificaram que o carvão obtido após a ativação com NaOH também apresentou estrutura porosa contendo poros mesoporos.

Em seus estudos, Hassan e Youssef (2014) concluíram que a ativação com NaOH aumenta a área superficial, e pode estar relacionado com a formação de carbonato de cálcio

(Na₂CO₃) produzido sob decomposição térmica, que são responsáveis pela explosão da estrutura do carvão precursor resultando em poros mais largos. O sódio metálico produzido pode inserir-se na estrutura de carbono produzida e auxiliar no desenvolvimento da porosidade.

Conforme Islam *et al.* (2017), durante o processo de ativação, o NaOH reage com os hidrocarbonetos e com os outros compostos ligados à superfície do carvão quebrando as ligações de C-C e dando origem a sódio metálico, gás hidrogênio e carbonato de sódio, conforme a Equação 12:



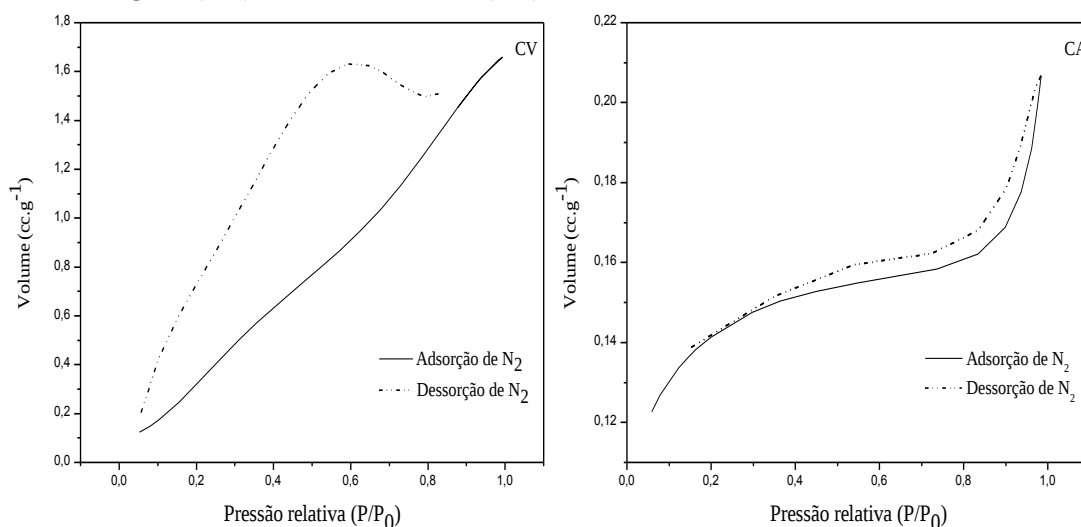
Na presença de gás nitrogênio sob temperatura elevada, ocorre uma ativação paralela pela degradação do Na₂CO₃ em Na, CO e CO₂ conforme Equações 13 e 14 abaixo (MARTINS *et al.*, 2015). Hassan, Abdel-Mohsen e Fouda (2014) relataram em seus estudos que essas reações podem produzir novos poros e também levar à erosão das paredes dos poros já existentes.



Portanto, mais íons de Na são inseridos na estrutura de carbono, resultando em sua ruptura e consequente formação de poros de diferentes tamanhos. Como resultado, a presença destes poros de tamanhos variados melhora a capacidade de adsorção deste adsorvente aumentando sua área superficial. Utilizando o mesmo agente ativador, esse aspecto foi relatado por Rosli *et al.* (2018) e por Foo e Hameed (2012b) utilizando carvão ativado de bambu e casca de durião (*Durio zibethinus*), respectivamente.

Além disso, a análise microporimétrica também foi utilizada para obter as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio com variação da pressão relativa (P/P₀) de 0,1 a 0,99 para ambos os carvões estudados. Essas isotermas estão apresentadas na Figura 6. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio apresentaram modificações em seu comportamento após o processo de ativação.

Figura 6 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio baseado no método de BET para o carvão vegetal (CV) e o carvão ativado (CA).



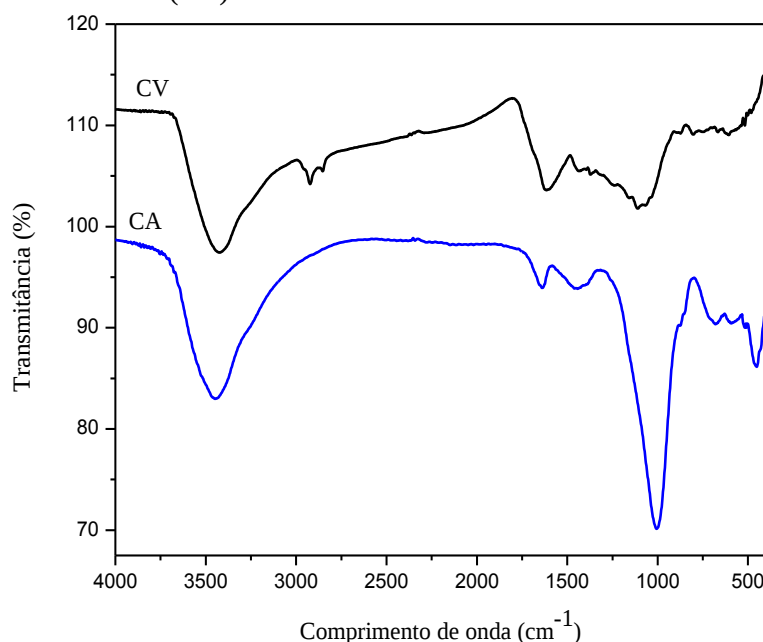
Fonte: Autor (2019)

Observando a isoterma de CV é possível verificar que o material não se comporta como carvão ativado. Enquanto que a isoterma de CA apresenta curva semelhante às isotermas do tipo IV, e mais especificamente, de acordo com uma nova classificação, como do tipo IV(a). Nesse caso, trata-se de um material essencialmente mesoporos, como pode ser observado pelo resultado obtido da distribuição de poros (Tabela 7). Observa-se que ocorre histerese do tipo H4 atribuída a materiais com presença de poros do tipo cone e cunha (THOMMES *et al.*, 2015).

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FT-IR foram determinados a fim de se obter informações sobre as estruturas químicas presentes nos carvões sem (CV) e com ativação (CA). Os espectros são mostrados na Figura 7.

Figura 7 - Espectro FT-IR para as amostra de carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA).



Fonte: Autor (2019)

Analisando a Figura 7, nota-se que a banda localizada em 3440 cm^{-1} , para o CV, é tipicamente atribuída ao alongamento vibracional de grupos hidroxilas (-OH), que estão associadas às moléculas de água ligadas a estrutura desse material que não foram totalmente removidas durante a carbonização, entretanto para o espectro CA essa vibração acentua-se um pouco e pode esta relacionada ao método de ativação utilizado (CAZETTA *et al.*, 2011; HASSAN; YOUSSEF, 2014).

Observa-se em CV bandas de pouca intensidade localizadas em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} correspondentes ao alongamento vibracional C-H, característicos de grupos alquila, as quais não estão presentes em CA, indicando que ocorreu decomposição dessas ligações para formar ligações C=C durante o processo de ativação (SOLOMONS; FRYHLE, 2013; GAO *et al.*, 2016).

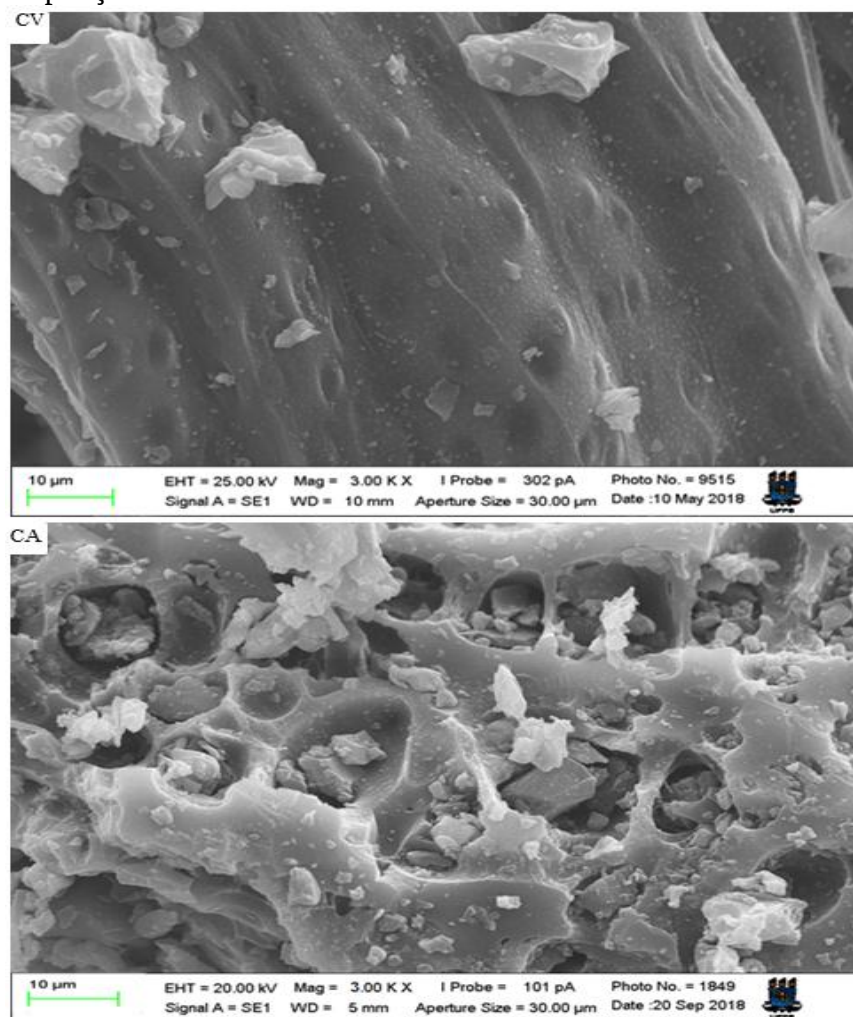
O pico em torno de 1630 cm^{-1} é provavelmente associado a vibrações de grupos C=O (cetonas, aldeído e carboxila) (SOLOMONS; FRYHLE, 2013; ISLAM *et al.*, 2017). A banda localizada em torno de 1450 cm^{-1} correspondentes a C=C característica dos anéis aromáticos (KELM *et al.*, 2019). O pico localizado em 1010 cm^{-1} é atribuído às vibrações do alongamento C-O em fenóis, éter, ácidos e álcoois, visivelmente pronunciado em CA, indicando que durante a etapa de ativação, ligações do tipo C-O foram formadas (CAZETTA *et al.*, 2011; FOO; HAMEED, 2012b; GAO *et al.*, 2016; MUNIANDY *et al.*, 2014).

A presença de grupos funcionais hidroxílico, carbonila, éteres e compostos aromáticos é uma evidência da estrutura lignocelulósica do caroço de açaí, como também observado em outros materiais como lascas de madeira (ISLAM *et al.*, 2017) e casca de coco (CAZETTA *et al.*, 2011). Os grupos funcionais presentes no espectro de CA formaram os sítios ativos de adsorção para remoção de furfural.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 8 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA).

Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA) com ampliação de 3000X.



Fonte: Autor (2019)

Como pode ser observada na Figura 8, a superfície do carvão vegetal (CV) não apresenta poros aparentes. A ausência de poros superficiais na estrutura do carvão vegetal (CV) esta, provavelmente, associada à etapa de carbonização que causa o fechamento dos poros tornando a superfície áspera, o que explicaria o baixo valor de sua área superficial, como foi observado pela análise do método BET. Esse mesmo aspecto foi observado por Rosli *et al.* (2018) utilizando caules de bambu como matéria-prima.

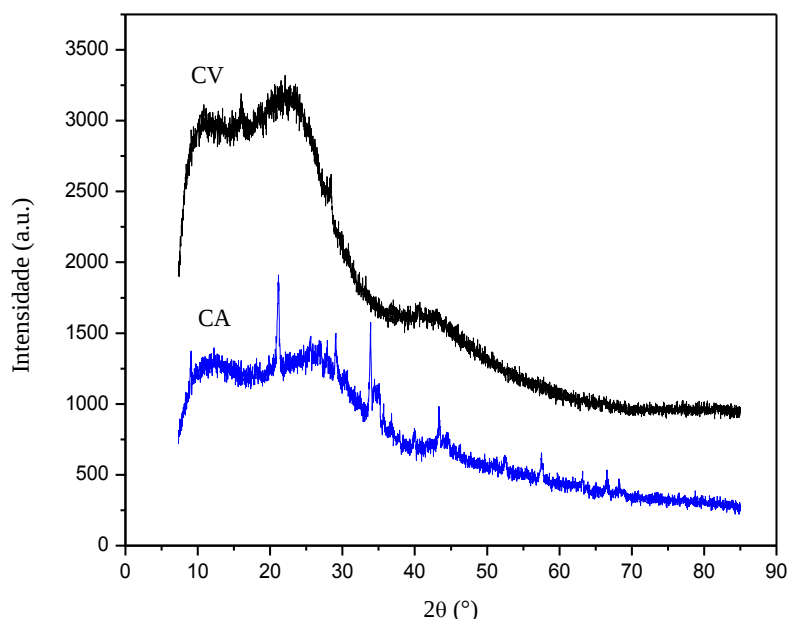
Entretanto após a ativação, observa-se a formação de poros visíveis na superfície do adsorvente com cavidades de tamanhos e formas diferentes. O aumento dos poros pela ativação do hidróxido de sódio pode ser atribuído à redução e modificação oxidativa, responsável pela separação e degradação das camadas grafíticas, resultando no desenvolvimento de micro e mesoporos (FOO; HAMEED, 2012a). O desenvolvimento de muitos poros com tamanhos e formas variados ratifica o aumento na área superficial BET e no volume dos poros após o processo de ativação.

Os resultados estão de acordo com os estudos realizados por Cazetta *et al.*, (2011), que ao utilizar carvão de casca de coco ativado com NaOH, observaram que ocorreu a formação de novos poros, alargamento e fusão de poros já existentes, além da abertura de poros previamente inacessíveis. A criação de uma estrutura porosa após ativação com NaOH também foi observada Hassan e Youssef (2014) utilizando como matéria-prima a casca de arroz.

4.2.4 Difrações de raios-X

A forma do diagrama de raios-X fornece uma ideia sobre o grau de ordem/ desordem da estrutura do carvão, conforme observado na Figura 9.

Figura 9 – Difratomogramas de raios-X para as amostras de carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA).



Fonte: Autor (2019)

Com base na Figura 9, a disposição dos picos encontrados nos difratogramas de raios-X das amostras de carvão vegetal e carvão ativado sofreram algumas mudanças em virtude do procedimento de ativação. Embora os difratogramas apresentados não apresentem picos de difração característicos de estruturas cristalinas, mas sim um padrão típico de sólidos amorfos.

O difratograma CV apresenta uma estrutura predominantemente amorfa em virtude da total ausência de picos agudos característicos de compostos cristalinos de acordo com Zubrik *et al.* (2016). Observa-se a formação de duas reflexões amplas de intensidades diferentes nas faixas de 14-25° e 40-45°, que correspondem aos picos (002) e (100) da estrutura do grafite característico de materiais grafiticos, visto que estes picos correspondem às estruturas de carbono de microcristais tipo grafite. Resultados semelhantes foram observados nos estudos de Muniandy *et al.* (2014), Rosli *et al.* (2018) e Souza *et al.* (2018), utilizando como adsorventes carvão ativado de casca de arroz, bambu e caroço de açaí, respectivamente.

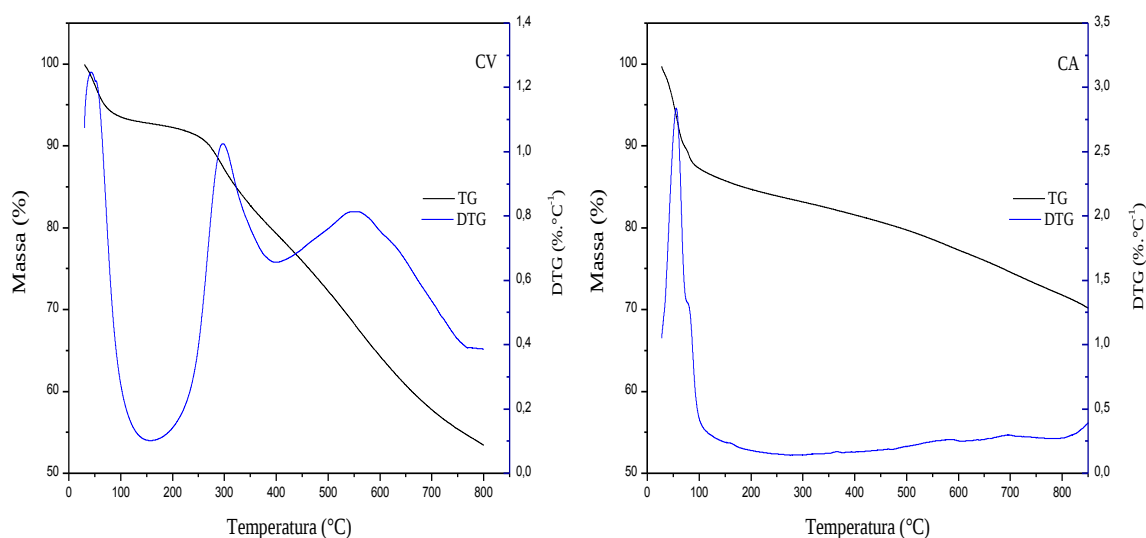
Nos espectros de CA é notória a formação de alguns picos agudos com intensidade fraca, em 21°, 33°, 43,5° e 57° que podem ser característicos dos compostos formados durante as reações químicas ocorridas no processo de ativação, como o carbonato de sódio, e de vestígios do ativante que não foram removidos durante a etapa de lixiviação, que não desobstruíram parte dos poros conforme Schettino Jr. *et al.* (2007). De acordo com Li *et al.*

(2014), o tipo e número de grupos funcionais presentes na superfície de carvão ativado pode influenciar significativamente suas propriedades e o processo de adsorção.

4.2.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi conduzida para avaliar a estabilidade térmica das amostras após a ativação. A estabilidade térmica das amostras após o processo de adsorção foi caracterizada por TGA/DTG como pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Curvas de TGA e DTG para as amostras de carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA).



Fonte: Autor (2019)

De acordo com as curvas de TGA/DTG, verificou-se que o CV apresentou perda acentuada de massa de uma temperatura inicial de 30°C até 800°C, dividida em três estágios de perda de massa significativos, enquanto que após a ativação as curvas mostraram apenas um estágio para a perda de peso.

Para o CV, a primeira perda de massa de 7,13% ocorreu em torno de 50°C pode ser atribuída à água adsorvida pelo material de acordo com Danish *et al.* (2018). Enquanto que a segunda perda de massa aconteceu na faixa de 200 a 400 °C (12,98 %) pode estar relacionada à decomposição de diferentes compostos orgânicos voláteis da estrutura do carbono presentes na amostra do carvão. Conforme Jain e Tripathi (2015) esta etapa está relacionada à decomposição da celulose e hemicelulose em gases condensáveis como ácido acético, metanol e alcatrão, e gases não condensáveis como CO, CO₂, CH₄, H₂ (JAIN; TRIPATHI, 2015; SOUZA *et al.*, 2018).

Com relação ao terceiro estágio (400-750°C), aproximadamente 23,9% em massa de perda foi observada nesta fase, que provavelmente corresponde com a decomposição dos componentes mais resistentes termicamente da estrutura de carbono, como a lignina conforme Danish *et al.* (2018).

Esses resultados são consistentes com os estudos de Hassan e Youssef (2014) que utilizaram como adsorvente casca de arroz ativado com NaOH, cujo trabalho relata que a eliminação da umidade foi observada por volta de 110°C, enquanto que na faixa de temperatura de 250 a 400°C ocorreu à perda de massa relacionada à liberação de materiais voláteis oriundos da degradação de hemicelulose e celulose.

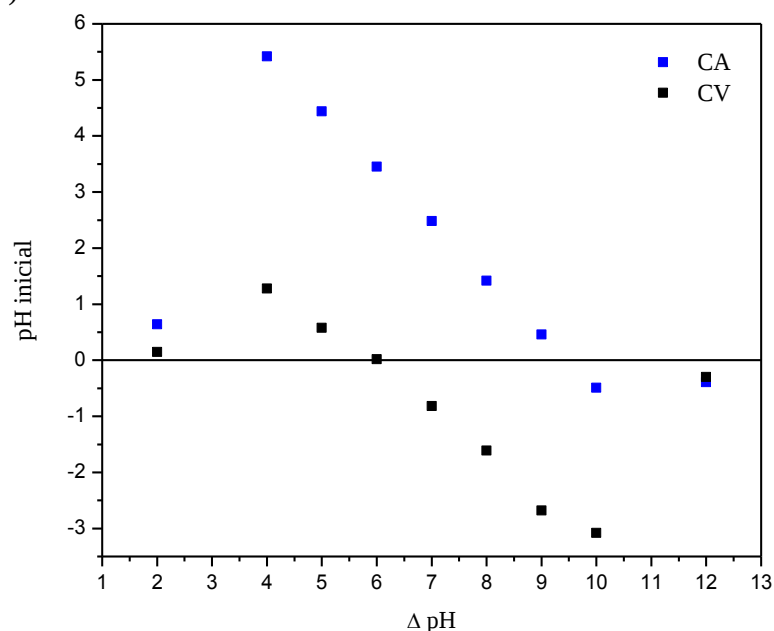
Conforme Figura 10, o CA apresentou um perfil de temperatura estável e maior estabilidade térmica quando comparado ao carvão vegetal. Com exceção da perda inicial de umidade, em torno de 150°C correspondente a 12,11%, as curvas de TGA e DTG não apresentaram mais eventos térmicos significativos, indicando que os sítios ativos reagiram completamente, o que é uma medida da estabilidade térmica do material produzido conforme Jain e Tripathi (2015).

Comportamento análogo foi observado por Danish *et al.* (2018) que realizaram estudos termogravimétricos do carvão ativado preparado a partir de madeira de acácia. O carvão apresentou um perfil de temperatura estável, não ocorrendo nenhuma degradação significativa de materiais no intervalo de 100 a 700°C. A diferença entre as perdas de massa total das duas amostras refletiu a eficiência de desidratação e condensação devido ao agente ativador.

4.2.6 Determinação do pH do ponto de carga zero

O pH_{PCZ} é um parâmetro que indica o valor de pH onde a carga da superfície líquida corresponde a zero, ou seja, o número de cargas negativas é equivalente ao número de cargas positivas. A partir desta análise é possível prever como o adsorvente se comportará em solução (GONZÁLEZ-GARCIA, 2018). O pH_{PCZ} para o carvão vegetal (CV) e carvão ativado (CA) podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 – pH_{PCZ} para o carvão vegetal (CV) e para o carvão ativado (CA).



Fonte: Autor (2019)

Verifica-se que o processo de ativação deslocou o valor de pH em que o material tem um balanço de carga nula, aumentando de 6,03 (CV) para 9,46 (CA). Esse aumento pode ser justificado pela adição dos grupos básicos presentes na superfície do CA em relação ao CV, possivelmente provocado pelas reações de hidroxilação dos grupos básicos na superfície do adsorvente, durante o processo de ativação com o hidróxido de sódio (MAHMOOD *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2015). Quando o pH da solução $< \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, mas quando o pH da solução $> \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (DU *et al.*, 2016).

Os resultados obtidos são similares aos relatados por Boas *et al.* (2012), que observaram um aumento no pH_{PCZ} do carvão obtido a partir de resíduos de macadâmia ativado com NaOH, associando essa modificação à disponibilidade de novos agrupamentos químicos e a presença residual de NaOH na superfície do material precursor. Em seus estudos Li *et al.* (2014), também relataram que o tratamento com NaOH em adsorventes aumenta a basicidade dos mesmos.

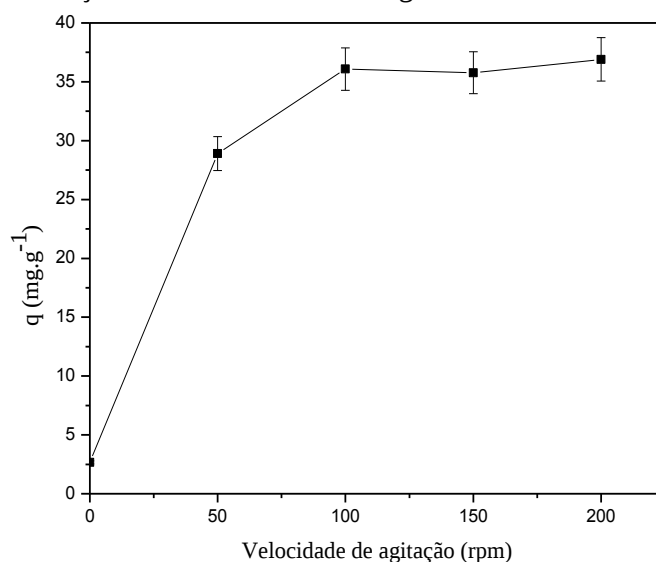
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A partir do estudo preliminar e das caracterizações realizadas foram avaliados os parâmetros de adsorção.

4.3.1 Avaliação da taxa de agitação

O parâmetro agitação foi estudado para verificar qual o seu efeito mediante o processo de adsorção de furfural. A Figura 12 apresenta a influência da variação da velocidade de agitação (rpm) no processo de adsorção de furfural.

Figura 12 – Influência da variação da velocidade de agitação na adsorção de furfural $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019)

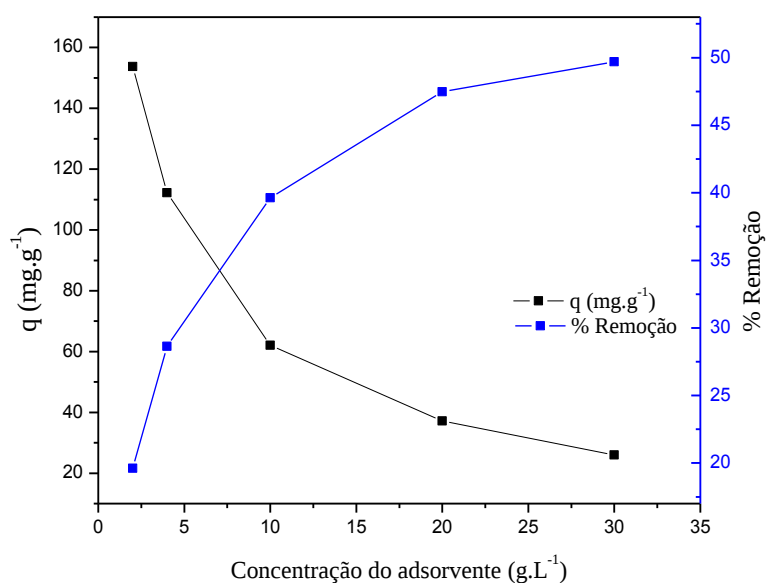
Conforme Figura 12, as capacidades adsorptivas aumentaram conforme o aumento da velocidade de agitação de 0 a 100 rpm, entretanto, a partir da rotação de 100 rpm as capacidades adsorptivas não apresentaram diferenças significativas mantendo-se quase constante, atingindo um valor máximo, correspondente a $36,9 \text{ mg.g}^{-1}$, quando a velocidade de agitação foi igual a 200 rpm.

Estes resultados podem ser associados ao fato de que o aumento da velocidade de agitação melhora a difusão dos analitos nos poros do adsorvente. Por conveniência, a velocidade de agitação de 200 rpm foi selecionada como a velocidade ideal para os ensaios subsequentes de adsorção.

4.3.2 Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução

Esses estudos foram realizados com a finalidade de verificar a influência da relação massa do adsorvente e volume da solução de furfural. A Figura 13 mostra a variação dos valores do percentual de remoção e da capacidade de adsorção em função da concentração do carvão ativado.

Figura 13 - Influência da relação entre a massa de adsorvente e o volume de solução de furfural no processo de adsorção com $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ $T = 30^\circ\text{C}$, 200 rpm e $t = 180 \text{ min}$.



Fonte: Autor (2019)

A partir da Figura 13, pode-se observar que a capacidade de adsorção de furfural diminuiu com o incremento da massa do carvão ativado. Quando a relação massa do adsorvente/volume de solução foi de 2 g.L^{-1} , a capacidade de adsorção obtida foi de $153,75 \text{ mg.g}^{-1}$, entretanto, quando a relação atingiu 30 g.L^{-1} a capacidade de adsorção diminuiu para 16,89% do valor obtido na concentração de 2 g.L^{-1} , correspondendo a $27,33 \text{ mg.g}^{-1}$. Esse efeito foi causado pela quantidade de massa superior a quantidade de sítios ativos, uma vez que, de acordo com a Equação 10, a adsorção de furfural por unidade de massa é inversamente proporcional à concentração de adsorvente.

O percentual de remoção de furfural aumentou à medida que a concentração de adsorvente aumentava. Quando a dosagem aumentou de 2 g.L^{-1} para 30 g.L^{-1} , o percentual de remoção passou de 19,61% para 52,31%, respectivamente. O aumento da eficiência de

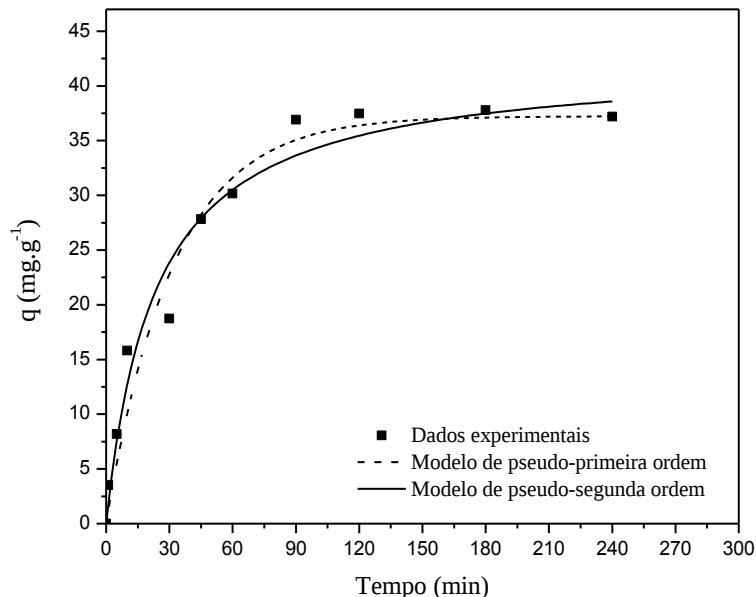
adsorção pode ser atribuído ao aumento do número total de poros, ou seja, maior área superficial e maior número de sítios ativos disponíveis conforme Li *et al.* (2013).

Diante dos resultados, a relação entre a massa de adsorvente e volume de solução utilizada nos estudos seguintes de adsorção foi definida pela interseção entre as curvas de porcentagem de remoção e de capacidade de adsorção, conforme mencionado por Wu *et al.* (2014), sendo este valor estimado em aproximadamente 7 g.L^{-1} .

4.3.3 Estudo da cinética de adsorção

A fim de avaliar a cinética de adsorção do furfural no carvão ativado do endocarpo de açaí, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais conforme Figura 14. A taxa de captação experimental do furfural pelo adsorvente foi estudado em concentração inicial de furfural de 1000 mg.L^{-1} e uma razão massa de adsorvente/ volume de solução de 7 g.L^{-1} a 30°C e 200 rpm.

Figura 14 – Cinética de adsorção do furfural para o carvão ativado e os ajustes não linearizados dos modelos cinéticos com $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $R_{m/v} = 7 \text{ g.L}^{-1}$ e 200 rpm



Fonte: Autor (2019)

A partir da Figura 14, observar-se que a quantidade de furfural adsorvido pelo carvão ativado aumenta com o tempo, e em um determinado instante, atinge um valor constante, ou seja, o sistema atinge o equilíbrio. Nesse instante, a quantidade de furfural adsorvido está em um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de furfural desorvido.

A cinética de adsorção ocorre rapidamente até atingir o equilíbrio (aproximadamente 90 min), após este pode-se observar que a adsorção ocorre lentamente. Este fenômeno está relacionado com o grande número de sítios disponíveis para adsorção, na superfície do material, no início do processo, que vai diminuindo à medida que o processo vai sendo conduzido. Os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos são dados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais

Modelo	Parâmetros	Valores
Pseudo-primeira ordem	q (mg.g ⁻¹)	$37,66 \pm 1,62$
	k_1 (min ⁻¹)	$0,03 \pm 0,005$
	S_{R^2} (mg ² .g ⁻²)	68,76
	R^2	0,96
Pseudo-segunda ordem	q (mg.g ⁻¹)	$42,87 \pm 2,19$
	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	$0,001 \pm 4,76$
	S_{R^2} (mg ² .g ⁻²)	53,16
	R^2	0,97
Teste F	F_{cal}	1,29
	F_{tab}	3,98

Fonte: Autor (2019)

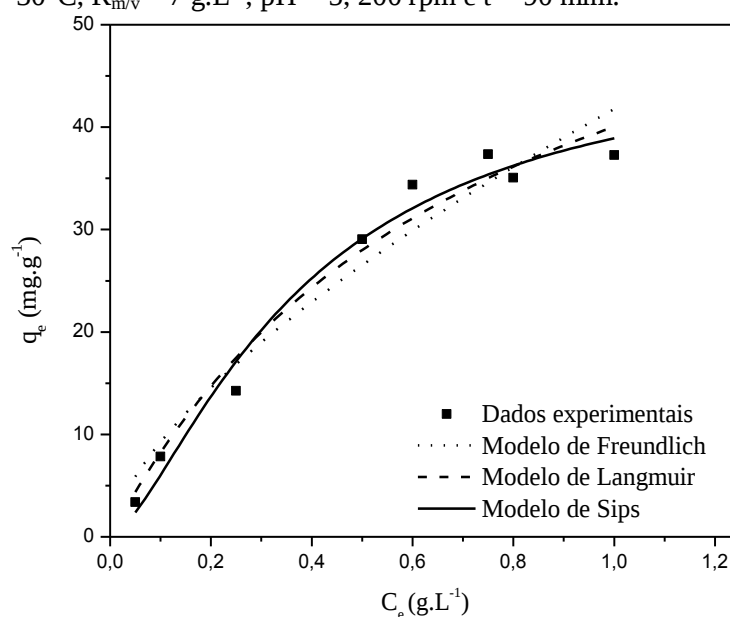
Para aprofundar a avaliação do desempenho dos modelos foi realizado o *Teste F*, que tem por finalidade verificar se os modelos possuem diferenças significativas entre si. De acordo com os dados estatísticos, considerando um nível de confiança de 95%, conclui-se que ambos os modelos são significativos para descrever os dados experimentais, uma vez que $F_{cal} < F_{tab}$, embora o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou R^2 maior e menor S_{R^2} quando comparados aos de pseudo-primeira ordem, supõe-se que este consiga descrever melhor o comportamento cinético em questão (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Esse resultado está de acordo com o observado por Sahu *et al.* (2008), que estudaram a adsorção do furfural usando carvão ativado comercial e ao aplicar os modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, observaram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, assim como este estudo.

4.3.4 Estudo de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram utilizadas para descrever como as moléculas de adsorvato estão distribuídas entre a fase líquida e a sólida quando o sistema atinge o equilíbrio (CAZETTA *et al.*, 2011). Três modelos de isotermas de adsorção em suas formas não lineares foram aplicadas aos dados de equilíbrio e são mostradas na Figura 15.

Figura 15 - Isoterma de adsorção de furfural no carvão ativado com $T = 30^{\circ}\text{C}$, $R_{m/v} = 7 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$, 200 rpm e $t = 90 \text{ min}$.



Fonte: Autor (2019)

As isotermas de adsorção (q_e versus C_e) representadas na Figura 15 apresentaram um perfil crescente com o aumento da concentração de equilíbrio até atingir um valor constante. Os valores da capacidade máxima de adsorção, coeficientes de correlação e demais constantes obtidas para os modelos de dados experimentais são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção calculados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais

Modelos	Parâmetros	Resultados
Freundlich	$K_F (\text{mg.g}^{-1}).(\text{g.L}^{-1})^{-1/n_F}$	$41,75 \pm 2,35$
	n_F	$1,53 \pm 0,09$
	$S_R^2 (\text{mg}^2.\text{g}^{-2})$	70,61
	R^2	0,94
Langmuir	$q_{\text{máx}} (\text{mg.g}^{-1})$	$70,19 \pm 13,09$
	$K_L (\text{L.g}^{-1})$	$1,33 \pm 0,27$
	$S_R^2 (\text{mg}^2.\text{g}^{-2})$	37,78
	R^2	0,97
Sips	$q_{\text{máx}} (\text{mg.g}^{-1})$	$48,02 \pm 8,65$
	$K_{LF} (\text{L.g}^{-1})$	$4,27 \pm 3,29$
	m	$1,47 \pm 0,35$
	$S_R^2 (\text{mg}^2.\text{g}^{-2})$	25,91
	R^2	0,97
Test F	$F_{\text{cal}(1/3)}$	2,73
	$F_{\text{cal}(2/3)}$	1,46
	F_{tab}	3,47

Fonte: Autor (2019)

A partir dos valores apresentados na Tabela 10, com base no *test F* ($F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$), para o nível de 95% de confiança, não existe diferenças significativas entre os modelos avaliados. Embora o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips, apresentando o maior valor de coeficiente de correlação (R^2) e menor S_R^2 , com capacidade máxima de adsorção de 48 mg.g^{-1} e m maior que 1, indicando que ocorre adsorção favorável do soluto no carvão ativado.

A Tabela 10 lista uma comparação da capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) para diferentes adsorventes utilizados na adsorção de furfural disponíveis na literatura. Porém, na comparação, é fundamental levar em consideração a natureza do material estudado e o fato dos experimentos serem conduzidos em diferentes condições, pois, o processo de adsorção pode ser mais ou menos eficiente quando variáveis como concentração inicial de adsorvato, natureza do material adsorvente, tamanho das partículas, temperatura e tempo de contato são alteradas.

Tabela 10 – Capacidades máximas de remoção de furfural para diferentes adsorventes encontrados na literatura

Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	C_0 (mg.L ⁻¹)	t (h)	Relação massa/ solução	T (°C)	Referência
CA comercial a base de coco	55	50-1000	6	10	30	Sahu <i>et al.</i> (2008)
CV de bambu	105,15	5000	24	75	25	Li <i>et al.</i> (2016)
CA comercial	191	1000	8	11	30	Cuevas <i>et al.</i> (2014)
CA do endocarpo de açaí	60,5	1000	1,5	7	30	Obtido neste estudo

CA – carvão ativado, CV – carvão vegetal, t – tempo de equilíbrio e T – temperatura em °C.

Fonte: Autor (2019)

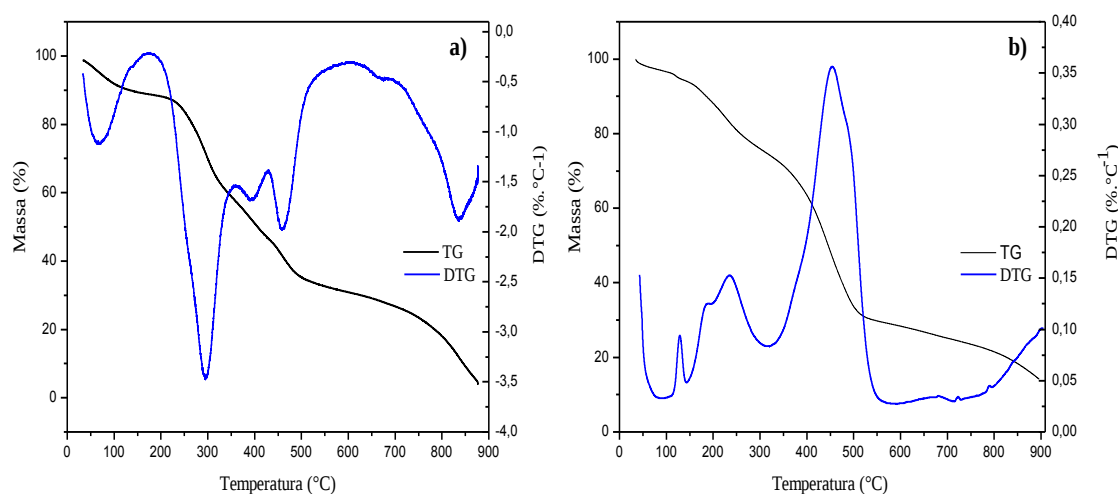
Com base na Tabela 10, o carvão ativado estudado neste trabalho apresenta maior capacidade de remoção do que o estudado por Sahu *et al.* (2008) para as mesmas condições de operação, embora apresenta valor inferior quando comparados aos demais estudos citados, provavelmente devido as diferentes condições experimentais dos estudos e as possíveis diferenças estruturais dos adsorventes, o que influencia diretamente nos resultados de adsorção.

Entretanto o equilíbrio entre o adsorvato na solução e na superfície do adsorvente foi alcançado em uma hora e meia de experimento, além de apresentar uma relação massa de adsorvente por volume de solução de furfural relativamente inferiores aos trabalhos anteriormente citados.

4.4 ESTUDO DE CASO: Processo de cultivo de células microbianas

A análise termogravimétrica (TGA) e a derivada termogravimétrica (DTG) têm sido utilizadas por diferentes pesquisadores para entender a cinética de perda de massa envolvida durante a decomposição da biomassa na presença de gás nitrogênio (LIMA *et al.*, 2013; SINGH; MAHANTA; BORA, 2017; YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015). A Figura 16 mostra os perfis de evolução da análise de TGA e a DTG como função da temperatura para a amostra do bagaço do sisal *in natura* e após hidrólise ácida.

Figura 16 – Curvas de TGA e DTG para as amostras do bagaço do sisal *in natura* (a) e após hidrólise ácida (b).



Fonte: Autor (2019)

Geralmente, os perfis de degradação térmica da biomassa lignocelulósica apresentam-se dividido em quatro etapas principais: perda de umidade (<100°C), degradação da hemicelulose (220-315°C), decomposição de lignina e celulose (315-400°C) e degradação da lignina (>450°C) (ASADIERAGHI; DAUD, 2014).

Apesar desses quatro estágios bem identificados, existem algumas diferenças no comportamento térmico deste material. Ao analisar a curva de DTG do bagaço do sisal *in natura* (Figura 16a) é possível observar que a formação do primeiro pico ocorreu abaixo de 100°C, que de acordo com Singh, Mahanta, Bora (2017), corresponde a perda das moléculas de água retida na amostra.

O segundo pico ocorrido na faixa de temperatura de 100 a 300°C, pode estar associado à decomposição de componentes voláteis leves (CHEN *et al.*, 2015). O pico em 355°C foi causado pela desvolatilização da hemicelulose, enquanto que a decomposição da celulose ocorreu em temperatura mais elevada em torno de 430°C (YUAN; TAHMOSEBI; YU, 2015).

A decomposição da lignina ocorreu lentamente ao longo de uma ampla faixa de temperatura 460-840°C acompanhada do resíduo sólido remanescente da pirólise (SINGH; MAHANTA; BORA, 2017). Conforme Lima *et al.* (2013) e colaboradores, a alta estabilidade térmica da lignina é atribuída à presença de grupos fenólicos em sua estrutura.

Entretanto, a amostra apresentou um comportamento térmico diferente, possivelmente em consequência das mudanças ocorridas na estrutura deste material após o tratamento ácido.

De acordo com a Figura 18b, pode-se observar a presença de um pico em 120°C relacionado à perda de umidade existente no material conforme Lima *et al.* (2013). Os picos referentes a 170°C e 220°C podem estar associados à degradação de compostos voláteis mais leves.

No entanto, observa-se apenas um pico em 440°C correspondente a decomposição das frações orgânicas (hemicelulose, celulose e lignina) que ficaram sobrepostas devido ao tratamento ácido sofrido pelo material, que pode ter deslocado a pirólise destas frações (ASADIERAGHI; DAUD, 2014). Também se pode notar a formação de um pico na faixa de temperatura de 800-900°C, provavelmente atribuído à degradação de resíduos de carbono segundo Chen *et al.* (2015).

Yuan, Tahmasebi e Yu (2015) analisaram as diferenças no comportamento térmico dos compostos orgânicos presentes em matérias-primas lignocelulósicas e concluíram que elas estão atribuídas às suas diferentes estruturas químicas. A hemicelulose tem uma estrutura aleatória e amorfa constituída de muitos ramos que se decompõem em baixas temperaturas, enquanto que a celulose tem uma estrutura cristalina e forte sendo termicamente mais estável. Por outro lado, a lignina apresenta um comportamento diferente por apresentar uma estrutura mais complexa sendo um polímero reticulado e altamente ramificado.

Durante a hidrólise da biomassa lignocelulósica a hemicelulose, a celulose e a lignina se decompõem em açúcares e outros compostos tóxicos às leveduras tais como furfural, HMF e ácido acético. A Tabela 11 apresenta as composições do licor de bagaço do sisal *in natura* e após a destoxificação utilizando carvão ativado com NaOH.

Tabela 11 – Composição do hidrolisado hemicelulósico do bagaço do sisal *in natura* e após o processo de destoxificação por HPLC.

Composição	Licor hidrolisado (g.L⁻¹)	Licor hidrolisado após destoxificação (g.L⁻¹)
Glicose	0,38 ± 0,01	0,29 ± 0,01
Edulcorantes (xilose e arabinose)	10,33 ± 0,07	8,58 ± 0,02
Ácido acético	10,72 ± 0,01	6,39 ± 0,05
5-Hidroximetilfurfural (HMF)	0,21 ± 0,01	(não identificado)
Furfural	0,53 ± 0,01	0,25 ± 0,01

Fonte: Autor (2019)

Ao analisar os dados da Tabela 11, observa-se que o licor apresentou predominância de edulcorantes (10,33 g.L⁻¹), seguido da glicose (0,38 g.L⁻¹), esses compostos são originados durante o processo de hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica. No entanto, compostos

tóxicos as leveduras também foram obtidos como ácido acético ($10,72 \text{ g.L}^{-1}$), furfural ($0,528 \text{ g.L}^{-1}$) e HMF ($0,208 \text{ g.L}^{-1}$). Tais subprodutos são indesejáveis porque interferem na atividade microbiana durante o processo de fermentação.

Com relação aos derivados de furanos, seus efeitos inibitórios variam de acordo com o microrganismo, mas geralmente ocorrem em torno de 1 g.L^{-1} , entretanto o furfural mostrou-se mais tóxico que o HMF (CUEVAS *et al.*, 2014; MONLAU *et al.*, 2015). Já o ácido acético, de acordo com Jeong *et al.* (2014), em concentrações acima de 5 g.L^{-1} inibem a fermentação porque penetra nas paredes celulares de microrganismos e dificulta a atividade celular. Portanto, a destoxificação antes da fermentação é necessária para a bioconversão bem sucedida do hidrolisado de bagaço de sisal.

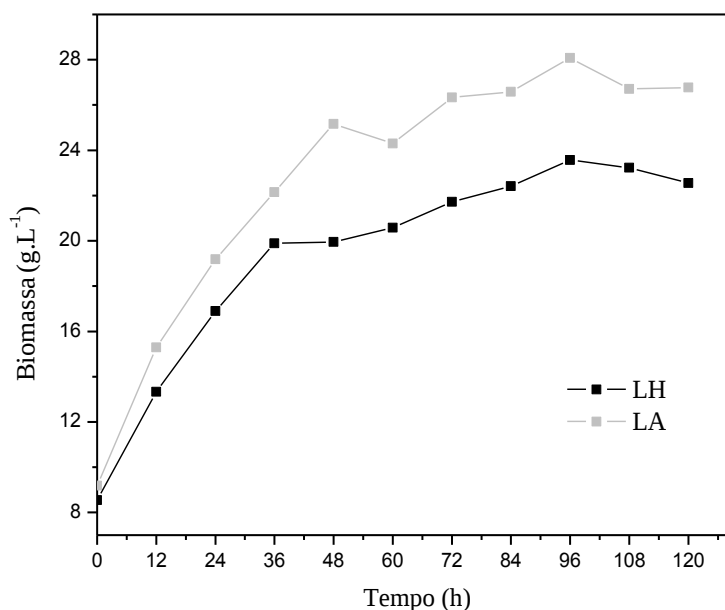
O estudo de destoxificação realizado conseguiu remover completamente o HMF (100%), e uma boa quantidade de furfural (52%) e de ácido acético (40,4%), embora se deva notar que ocorreram perdas moderadas de compostos valiosos como os edulcorantes, arabinose e xilose, (17%) e glicose (21,6%). De acordo com Llano, Quijorna e Coz (2016), perdas de açúcares são inerentes a qualquer técnica de destoxificação. Os autores observaram perdas de açúcares totais de 56,1% utilizando a técnica de destoxificação com carvão ativado comercial em licor de sulfito gasto.

Lu, Dong e Yang (2013) relataram que o carvão ativado comercial conseguiu remover boa parte do furfural (80%) e HMF (87,9%) e apenas 26,4% de ácido acético do licor hidrolisado de madeira. Lee *et al.* (2011) também utilizaram carvão ativado comercial na destoxificação de hidrolisado de madeira mista, e este foi capaz de remover 14 % de ácido acético, 96% de HMF e 93% de furfural. Contudo, 8,9 % dos açúcares também foram removidos.

Já nos estudos realizados por Mussatto e Roberto (2004), em sua melhor condição de adsorção, obtiveram uma remoção de 66 % de HMF e 96% de furfural ao utilizar carvão ativado de origem comercial na destoxificação do licor. Os autores não mencionaram a remoção de ácido acético. O presente trabalho obteve percentuais de remoção de ácido acético e HMF superiores aos trabalhos anteriormente citados. Mesmo que o carvão utilizado seja menos eficiente na remoção de furfural do que o carvão ativado comercial, este possui a vantagem de ser produzido de forma sustentável, já que foi obtido de rejeitos da produção de açai.

O acompanhamento do crescimento da *S. cerevisiae* para o licor hidrolisado *in natura* (LH) e após a destoxificação (LA) é apresentando na Figura 17.

Figura 17 – Concentração de biomassa durante a fermentação do licor hidrolisado *in natura* (LH) e após destoxificação (LA)



Fonte: Autor (2019)

Com relação aos dados de biomassa apresentados na Figura 17, nota-se que o crescimento celular foi menor em LH quando comparado a LA, possivelmente em virtude do efeito inibitório causado pela presença, em maior quantidade, de ácido acético, furfural e HMF no licor hidrolisado de bagaço de sisal.

Verifica-se que ocorreu crescimento intenso em 36 h para LH e em 48 h para o LA e a concentração máxima de células se deu no tempo de 96 horas de fermentação para ambas as amostras, onde foi possível observar uma concentração máxima celular de 23,57 g.L⁻¹ e 28,07 g.L⁻¹ equivalentes as amostras de LH e LA, respectivamente. Após esse tempo, percebe-se um decréscimo da concentração celular.

Pode-se observar ainda que após a remoção de boa parte dos inibidores, a concentração máxima celular aumentou em 16%. Desta forma, acredita-se que o crescimento microbiano, durante o processo fermentativo, é afetado negativamente, em decorrência do efeito sinérgico de inibição existente entre o furfural, o HMF e o ácido acético.

De Lima *et al.* (2015) estudando a fermentação alcoólica do bagaço do pedúnculo de caju, utilizando a mesma levedura (*S. cerevisiae*), também observaram que as fermentações realizadas na presença de furfural, HMF e ácido acético apresentaram efeitos inibitórios ao crescimento microbiano.

5 CONCLUSÕES

O processo de ativação provocou mudanças significativas na química da superfície e na porosidade do adsorvente, como pode ser observado a partir de suas caracterizações, o que afetou o comportamento da adsorção do adsorvato em estudo.

Na análise microporosimétrica foi possível observar um aumento na área superficial, no volume e na distribuição dos poros no carvão possivelmente em decorrência do desenvolvimento de novos poros comprovados pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) após o processo de ativação.

Os difratogramas de raios-X apresentaram características de estruturas amorfas. Pela análise de FT-IR foi possível identificar picos referentes a grupos hidroxilas, carboxílicos e ésteres para ambos os carvões, entretanto mais pronunciado no carvão ativado, indicando que ocorreu deposição de oxigênio na superfície do material. Na análise termogravimétrica, o carvão ativado apresentou maior estabilidade térmica quando comparado ao carvão vegetal.

O carvão ativado com NaOH do endocarpo de açaí demonstrou eficiência para a adsorção de furfural com 46 % de remoção. Nos estudos de adsorção, as condições ótimas obtidas foram de 200 rpm e relação massa de adsorvente e volume de solução de 7 g.L⁻¹. A adsorção do furfural no carvão ativado pode ser considerada uma adsorção rápida, uma vez que a maior quantidade de furfural adsorvida foi removida nos primeiros 90 minutos. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem.

Dentre os modelos utilizados para descrever os dados de equilíbrio foi possível observar que o modelo de Sips apresentou melhor ajuste frente aos dados experimentais, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 48,02 mg.g⁻¹.

De acordo com os resultados de destoxificação do licor hidrolisado ácido pelo método de adsorção, o carvão do endocarpo de açaí ativado com NaOH revelou adsorção máxima de inibidores em comparação com açúcares, representando um adsorvente de baixo custo para remoção eficaz de HMF (100%) e de boa quantidade de furfural (52%) e ácido acético (40,4%) em licor hidrolisado de bagaço de sisal, uma vez que é produzido a partir de resíduos provenientes do fruto do açaí.

Durante o processo de fermentação, foi observado, pela técnica de turbidimetria, que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi capaz de crescer no licor hidrolisado antes e após o processo de destoxificação atingindo concentração máxima de células de 23,57 g.L⁻¹ e 28,07

g.L⁻¹, respectivamente em 96 horas de cultivo. Evidenciando que a presença de compostos inibidores de fermentação afeta negativamente o crescimento microbiano.

De acordo com o presente estudo o furfural, além dos demais inibidores, pode ser removido de licor hidrolisados por adsorção em carvão do endocarpo de açaí ativado com NaOH.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o estudo de adsorção do furfural utilizando outras matérias-primas como adsorventes;
- Realizar o estudo de adsorção para os outros inibidores da fermentação como o Hidroximetilfurfural e ácido acético;
- Avaliar a influencia da temperatura no processo de adsorção;

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. V. C.; MELO, I. M.; PINHEIRO, I. S.; FREITAS, J. F.; MELO, A. C. S. Revalorização do caroço de açaí em uma beneficiadora de polpas do município de Ananindeua/PA: proposta de estruturação de um canal reverse orientado pela PNRS e logística reversa. GEPROS. Gestão da Produção, Operações e Sistemas, Bauru, n. 3, p. 59-83. Disponível em <10.15675/gepros.v12i3.1668>.
- ANBIA, M.; MOHAMMADI, N. A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions. **Desalination**, v. 2, p. 150-153, 2009.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, p. 163-173, 2014.
- ASADA, C.; BASNET, S.; OTSUKA, M.; SASAKI, C.; NAKAMURA, Y. Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignina separated from various lignocellulosic materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p.413-419, 2015.
- ASADIERAGHI, M.; DAUD, W. M. A W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and phydiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 71-82, 2014.
- BARRET, E. P. JOYNER, L. G.; HALLEND, P. P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p. 373 – 380, 1951.
- BEHARA, S.; ARORA, R.; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91-106, 2014.
- BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; Jr. GONÇALES, A. C.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012.
- BOTURA, M.B.; DOS SANTOS, J. D. G.; SILVA, G. D.; LIMA, H. G.; OLIVEIRA, J. V. A.; ALMEIDA, M. A. O.; BATATINHA, M. J. M. *In victor* ovicidal and larvicidal of *Agave sisalana* Perr. (sisal) on gastrointestinal nematodes of goats. **Veterinary Parasitology**, v. 192, p. 211-217, 2013.
- BRITO, P. L.; FERREIRA, C. M. A.; SILVA, A. F. F.; PANTOJA, L. A.; NELSON, D. L.; SANTOS, A. S. Hydrolysis, detoxification and alcoholic fermentation o hemicelulose fraction from palm press fiber. **Waste Biomass Valor**, v. 9, p. 957-968, 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAZETTA, A. L.; VARGAS, A. M. M.; NOGAMI, E. M.; KUNITA, M. H.; GUILHERME, M. R.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 117-125, 2011.

CHEN, Z., HU, M., ZHU, X., GUO, D., LIU, S., HU, Z., XIAO, B., WANG, J., Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 441-450, 2015.

COONEY, David O. **Adsorption Design for wastewater treatment**. 1 ed. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, J. A.; MARQUES JR, J. E.; GONÇALES, L. R. B.; ROCHA, M. V. P. Enhanced enzymatic hydrolysis and ethanol Production from cashew apple bagasse pretreated with alkaline hydrogen peroxide. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 249-259, 2015.

CUEVAS, M.; QUERO, S. M.; HIDAIFA, G.; LÓPEZ, A. J. M.; SÁNCHEZ, S. Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto comercial activated carbono in a batch heterogeneous reactor. **Ecological Engineering**, v. 68, p. 241-250, 2014.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DANISH, M.; AHMAD, T.; HASHIM, R.; SAID, N.; AKHTAR, M. N.; MOHAMAD-SALEH, J.; SULAIMAN, O. Comparasion of surface proprieties of wood biomass activated carbons and their application rhodamine B and methylene blue dye. **Surface and Interfaces**, v. 11, p. 1-13, 2018.

DE LIMA, E. E.; SILVA, F. L. H.; OLIVEIRA, L. S. C.; SILVA, A. S.; NETO, J. M. S. Produção de etanol de segunda geração proveniente do bagaço de pendúculos do caju. **Revista Caatinga**, v. 28, n. 2, p. 26-35, 2015.

DENG, F.; AITA, G. M. Detoxification of dilute ammonia pretreated energy cane bagasse enzymatic hydrolysate by soluble polyelectrolyte flocculants. **Industrial Crops & Products**, v. 112, p. 681-690, 2018.

DESHAVATH, N. N.; MOHAN, M.; VEERANKI, V. D.; GOUD, V. V.; PINNAMANENI, S. R.; BENARJEE, T. Dilute acid pretreatment of sorghum biomass to maximize the hemicellulose hydrolysis with minimized levels of fermentative inhibitors for bioethanol production. **3 Biotech**, v. 7, p. 1-12, 2017.

DEVENDRA L. P.; PANDEY A. Adsorptive detoxification of fermentation inhibitors in acid pretreated liquor using functionalized polymer designed by molecular simulation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 40, n. 11, p. 1657-1667, 2017.

DU, C.; YANG, H.; WU, Z.; GE, X.; CRAVOTTO, G.; YE, B. C.; KALEEM, I. Microwave-assisted preparation of almond shell-based activated carbono for methylene blue adsorption. **Green Processing Synthesis**, v. 5, p. 1-13, 2016.

EL-SAYED, G. O.; YEHAIA, M. M.; ASAAD, A. A. Assessment of activated carbono prepared from cornob by chemical activation with phosphoric acid. **Water Resources and Industry**, v. 8, p. 66-75, 2014.

FERNANDES, M. C.; FERRO, M. D.; PAULINO, A. F. C.; CHAVES, H. T.; EVTUGUIN, D. V.; XAVIER, A. M. R. B. Comparative study on hydrolysis and bioethanol production from cardoon and rockrose pretreatment by dilute acid hydrolysis. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 633-641, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbono prepared by microwave induced NaOH activation. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 143-150, 2012a.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 53-62, 2012b.

FREUNDLICH, Hebert. **Colloid and Capillary Chemistry**. 1 ed. Londres: Methuen, 1926.

GAO, Y.; XU, S.; YUE, Q.; WU, Y.; GAO, B. Chemical preparation of crab shell-based activated carbon with superior adsorption performance for dye removal from wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 327-335, 2016.

GARCÍA, A. I. P; VALSERO, M. H.; ANTOLÍNEZ, R. D.; SÁNCHEZ, M. E.; COCA, M. Enzymatic hydrolysis and detoxification of lignocellulosic biomass are not Always necessary for ABE fermentation: The case of *Panicum virgatum*. **Biomass and Bioenergy**, v. 116, p. 131-139, 2018a.

GARCÍA, J. R.; SEDRAN, U.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 5076-5085, 2018b.

GONZALES, R. R.; SIVAGURUNATHAN, P.; LIM, S. Effect of severity on dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass and the following hydrogen fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 1, p. 1-17, 2016.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GUO, Y.; QI, J.; YANG, S.; YU, K. WANG, Z. XU, H. Adsorption of Cr (VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 132-137, 2002.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOUUDA, M. M. G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 192-198, 2014.

HASSAN, A. F.; YOUSSEF, A. M. Preparation and characterization of microporous NaOH-activated carbons from hydrofluoric acid leached rice husk and its application for lead (II) adsorption. **Carbon Letters**, v. 15, p. 57-66, 2014.

HASUNUMA, T.; ISMAIL, K. S. K.; NAMBU, Y.; KONDO, A. Co-expression of TAL 1 and ADH1 in recombinant xylose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* improves ethanol Production from lignocellulosic hydrolysis in the presence of furfural. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 117, p. 165-169, 2014.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; McKAY, G. A. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbentes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, Part B, p. 332-340, 1998.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Grupo de Coordenação Estatísticas Agropecuárias – GCEA/IBGE,DPE, COAGRO, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – Brasil – 2016. Disponível em <www. sidra.ibge.gov. br>.Acesso em: 04 de Novembro de 2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas: Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo: IMESP, 2008. 427-428 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – (INMETRO). **DOC-CGCRE-008**: Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos: Ver 03, 2010.

ISLAM, M. A.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Laccosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. **Excotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, p. 279-285, 2017.

JAIN, A.; TRIPATHI, S. K. Nano-porous activated carbon from sugarcane waste for supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, v. 4, p. 121-127, 2015.

JENSEN, C. U.; GUERRERO, J. K. R.; KARATZOS, S.; OLOFSSON, G.; IVERSEN, S. B. Fundamentals of Hydrofaction: Renewable crude oil from woody biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, p. 495-509, 2017.

JEONG, S.; TRINH, L. T. P.; LEE, H.; LEE, J. Improvement of the fermentability of oxalic hydrolysates by detoxification using electrodialysis and adsorption. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 444-449, 2014.

KASSAYE, S.; PANT, K. K.; JAIN, S. Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps. **Renewable Energy**, v. 104, p. 177-184, 2017.

KELM, M. A. P.; Jr. SILVA, M. J.; HOLANDA, S. H. B.; ARAUJO, C. M. B.; ASSIS, R. B. F.; FREITAS, E. J.; DOS SANTOS, D. R.; SOBRINHO, M. A. M. Removal of azo dye from via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-16, 2019.

KISHIBAEV, K. K.; TOKPAEV, R. R.; ATCHABAROVA, A. A.; EFREMOV, S. A.; VOROPAEVA, N. L.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; NECHIPURENKO, S. V.; NAURYZBAEV, M. K.; TASIBEKOV, K. S.; KARPACHEV, V. V. Activated carbons of varied nature in recovery of gold. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 381-387, 2016.

KLASSON, K. T.; DIEN, B. S.; HECTOR, R. E. Simultaneous detoxification, saccharification, and ethanol fermentation of weak-acid hydrolyzates. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 292-298, 2013.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LEE, J. M.; VENDITTI, R. A.; JAMEEL, H.; KENEALY, W. R. Detoxification of woody hydrolyzates with activated carbon for bioconversion to ethanol by the thermophilic anaerobic bacterium *Thermoanaerobacterium saccharolyticum*. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 626-636, 2011.

LEE, S. C.; PARK, S. Removal furan and phenolic compounds from simulated biomass hydrolysates by batch adsorption and continuous fixed-bed column adsorption methods. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 661-668, 2016.

LI, Y. C.; WANG, X. H.; SHAO, J. A.; LI, P.; YANG, H. P.; CHEN, H. P. Utilization of pyrolytic char derived from bamboo chips for furfural removal: Kinetics, isotherm, and thermodynamics. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, p. 1520-1529, 2016.

LI, Y.; SHAO, J.; WANG, X.; DENG, Y.; YANG, H.; CHEN, H. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 5119-5127, 2014.

LIMA, C. S. S.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F. L. H.; LIMA, E. E.; CONRADO, L.S.; LEÃO, D. A. S. Characterization of acid hydrolysis of sisal. **Applied Energy**, v. 102, p. 254-259, 2013.

LIN, L.; ZHAI, S.; XIAO, Z.; SONG, Y.; AN, Q.; SONG, X. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. **Bioresource Technology**, v. 136, p.437-443, 2013.

LLANO, T.; QUIJORA, N.; COZ, A. Detoxification of a lignocellulosic waste from a pulp mill to enhance its fermentation prospects. **Energies**, v. 10, n. 3, p. 348, 2017.

LÓPEZ-LINARES J. C.; CORPAS, C. C.; RAMOS, E. R.; VILAR, M. M.; GALIANO, E. C.; PULIDO, I. R. Hemicellulose-derived sugars solubilisation of rape straw. Cofermentation of pentoses and hexoses by *Escherichia coli*. **Journal of Agricultural Research**, v.13, n. 3, 2015.

LU, C.; DONG, J.; YANG, S. T. Butanol Production from wood pulping hydrolysate in an integrated fermentation-gas stripping process. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 467-475, 2013.

MAHMOOD, T.; SADDIQUE, T. M.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 10017 – 10023, 2011.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 350-359, 2016.

MARRAKCHI, F.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 233-239, 2017.

MARTÍNEZ-PATINO, J. C.; RUIZ, E.; CARA, C.; ROMERO, I.; CASTRO, E. Advanced bioethanol production from olive tree biomass using different bioconversion schemes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 137, p. 172-181, 2018.

MARTINS, A. C.; PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; YAMAZAKI, D. A. S.; BANDOCH, G. F. G.; ASEFA, T.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v.260, p. 291-299, 2015.

MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, v. 5, p. 597-609, 2015.

MAZAR, A.; JEMAA, N.; AL DAJANI, W. W.; MARINOVA, M.; PERRIER, M. Comparative study: Furfural Production from two types of pre-hydrolysate produced using aspen and maple chips. **Biomass and Bioenergy**, v. 111, p. 103-113, 2018.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6^a ed. USA: Mc Graw Hill, 1132, 2000p.

MEDEIROS, L. L.; SILVA, F. L. H.; CONCEIÇÃO, M. M.; CORANDO, L. S.; MADRUGA, M. S.; COSTA, W. A.; BEZERRA, T. K. A. Efficient hydrolysis of cellulosic biomass into free sugars for a future development processing a biorefinary context. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 16, p. 448-452, 2018.

MIURA, M.; SUZULI, T.; AOYAMA, M. Detoxification of Japanese white birch wood hemicellulose hydrolysate with a carbonaceous sorbent prepared from birch wood hydrolysis residue. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 50, p. 265-268, 2016.

MOHAMMED, N. M.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 25, p. 5076-5058, 2018.

MONLAU, F.; SAMBUSITI, C.; ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A.; SOLHY, A.; BARAKAT, A. Pyrochars from bioenergy residue as novel bio-adsorbents for lignocellulosic hydrolysate detoxification. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 379-386, 2015.

MUNIANDY, L.; ADAM, F.; MOHAMED, A. R.; NG, E. P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 316-323, 2014.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. **Bioresource Technology**, v. 93, p. 1-10, 2004.

NOR, N. M.; CHUNG, L. L.; TEONG, L. K.; MOHMED, A. R. Synthesis of activated carbono from lihnocellulosic biomass and its applications in air pollution control – a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 658-666, 2013.

PARAWIRA, W.; TEKERE, M. Biotechnological strategies to overcome inhibitors in lignocellulose hydrolysates for ethanol production: Review. **Informa Healthcare**, v. 31, n. 1, p. 20-31, 2011.

PELETEIRO, S.; RIVAS, S.; ALONSO, J. L.; SANTOS, V.; PARAJÓ, J. C. Furfural Production using ionic liquids: A review. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 181-191, 2016.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RIBEIRO, Luzidelson Baracho. **Fermentação alcoólica a partir de caldos ozonizados de diferentes etapas do processo da indústrias sucroalcooleira**. Dissertação de Mestrado. Paraíba, PB:UFPB, 2017. 47p.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**, 3 ed. Campinas, SP, Brazil 2014, 358p.

ROSLI, N. N. B.; MING, L. C.; MAHADI, A. H.; WATTANASIRIWECH, S.; LIM, R. C.; KUMARA, N. T. R. N. Ruthenium Dye (N3) Removal from simulated wastewater using bamboo charcoal and activated bamboo charcoal. **Key Engineering Materials**, v. 765, p. 92-98, 2018.

RUTHVEN, Douglas M. **Principals of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAHU, A. K.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. Adsorption of furfural from aqueous solution onto activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Separation Science and Technology**, v.43, n.5, p. 1239-1259, 2008.

SANTOS, D. B.; BISPO, A. S. R.; NASCIMENTO, R. P.; CAZETTA, M. L. Bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de sisal como substratos indutores para a produção de endoglucanase por actinobacteria isolada de solo de cultura de sisal. **Magistra**, v. 27, n.2, p. 235-244, 2015.

SATO, Michel K. **Biocarvão de resíduos de açaí como condicionante de solos**. Tese de Doutorado. Belém, PA:UFRA, 2018. 73p.

SCHETTINO Jr. M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SENTHILKUMAR, K.; SABA, N.; RAJINI, N.; CHANDRASEKAR, M.; JAWAID, M.; SIENGCHIN, S.; ALOTMAN, O. Y. Mechanical properties evaluantion of sisal fibre

reinforced polymer composites: A review. **Construction and Building Materials**, v. 174, p. 713-729, 2018.

SHAHBAZ, M.; YUSUP, S.; INAYAT, A.; PATRICK, D. O.; AMMAR, M. The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 468-476, 2017.

SHIRKAVAND, E.; BAROUNTIAN, S.; GAPES, D. J.; YOUNG, B. R. Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 217-234, 2016.

SILVA, Fernanda S. **Efeito dos tamanhos padronizados de retalhos de madeira na melhoria do funcionamento de um gaseificador de biomassa**. Dissertação de Mestrado. Paraíba, PB:UFPB, 2017. 54p.

SINGH, D. Y.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional nalysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 103, p. 490-500, 2017.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocelulose by steam explosion, acid and alcaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 624-631, 2015.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal Chemical Physical**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, B. Craig. **Química orgânica**, 10 ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 2013.

SOUZA, T. N. V.; CARVALHO, S. M. L. de; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. da; BRASIL, D. S. B. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 662-670, 2018.

SPAGNOLI, A. A.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 465-471, 2017.

STOKLOSA, R. J.; HODGE, D. B. Fractionation and Improved Enzymatic Deconstructuins of Hardwoods with alkaline deslignification. **Bioenergy Resource**, v. 8, p. 1224-1234, 2015.

SUBHEDAR, P. B.; RAY, P.; GOGATE, P. R. Intensification of delignification and subsequent hydrolysis for the fermentable sugar Production from lignocellulosic biomass using ultrasonic irradiation. **Ultrasinucs Sonochemistry**, v. 40, p. 140-150, 2017.

SUMAN, S. K.; KHATRI, M.; DHAWARIA, M.; KURMI, A.; PANDEY, D.; GHOSH, S.; JAIN, S. I.; Potential of *Trametes máxima* IIPLC-32 derived laccase for the detoxification of phenolic inhinitors in lignocellulosic biomass prehydrolysate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 133, p. 1-8, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisortion of gases, with special reference to the evaluation of surface área and poro size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TIZAZU, B. Z.; MOHOLKAR, V. S. Kinetic and thermodynamic analysis of dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 197-203, 2018.

TREYBAL, Robert E. **Mass-transfer Operations**. 3ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1981.

VALLEJOS, M. E.; CHADE, M.; MERELLES, E. B.; BENGUECHA, D. I.; BRIZUELA, J. G.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Strategies of detoxification and fermentation for biotechnological Production of xylitol from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 161-169, 2016.

WU, Z.; ZHONG, H.; YUAN, X.; WANG, H.; WANG, L.; CHEN, X.; ZANG, G.; WU, Y. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water Research**, v. 67, p. 330-344, 2014.

XU, B.; CHEN, Y.; WEI, G.; CAO, G.; ZHANG, H.; YANG, Y. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. **Materials chemistry and Physics**, v. 124, p. 504-509, 2010.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon Production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.

YAMAGUCHI, K. K. L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S.; VEIJA-JUNIOR, V. F. Amazona acai: Chemistry and biological activities: A review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137-151, 2015.

YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 414-422, 2015.

YANG, Y., YANG, J., CAO, J., WANG, Z., Pretreatment with concurrent UV photocatalysis and alkaline H₂O₂ enhanced the enzymatic hydrolysis of sisal waste. **Bioresource Technology**, 2018.

YU, Y.; CHRISTOPHER, L. P. Detoxification of hemicelulose-rich poplar hydrolysate by polymeric resins for improved ethanol fermentability. **Fuel**, v. 203, p. 187-196, 2017.

YUAN, T.; TAHMASEBI, A. YU, J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 333-341, 2015.

ZHANG, L.; XI, G.; YU, K.; YU, H.; WANG, X. Furfural Production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalyst. **Industrial Crops and Products**, v. 98, p. 68-75, 2017.

ZHANG, Y.; LI, M.; WANG, Y.; JI, X.; ZHANG, L.; HOU, L. Simultaneous concentration and detoxification of lignocellulosic hydrolyzates by vacuum membrane distillation coupled with adsorption. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 276-283, 2015.

ZUBRIK, A.; MATIK, M.; HREDZÁK, S.; LOVÁS, M.; DANKOVÁ, Z.; KOVÁCOVÁ, M.; BRIANCIN, J. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 643-653, 2017.