



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PEDRO LUCAS ARAÚJO DO NASCIMENTO

**BIOCARVÃO DO ENDOCARPO DO AÇAÍ COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA  
ADSORÇÃO DO FURFURAL EM ETANOL**

Recife

2024

PEDRO LUCAS ARAÚJO DO NASCIMENTO

**BIOCARVÃO DO ENDOCARPO DO AÇAÍ COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA  
ADSORÇÃO DO FURFURAL EM ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de Pernambuco, como requisito  
parcial para obtenção do título de Bacharel  
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Coorientadora: M.Sc. Joana Eliza de Santana

Recife

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Nascimento, Pedro Lucas Araújo do.

Biocarvão do endocarpo do açaí com óxido de grafeno para adsorção do furfural em etanol / Pedro Lucas Araújo do Nascimento. - Recife, 2024.

76 : il., tab.

Orientador(a): Maurício Alves da Motta Sobrinho

Coorientador(a): Joana Eliza de Santana

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2024.

1. Adsorção. 2. Detoxificação. 3. Óxido de grafeno. 4. Etanol de segunda geração. 5. Furfural. I. Sobrinho, Maurício Alves da Motta. (Orientação). II. Santana, Joana Eliza de. (Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

PEDRO LUCAS ARAÚJO DO NASCIMENTO

**BIOCARVÃO DO ENDOCARPO DO AÇAÍ COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA  
ADSORÇÃO DO FURFURAL EM ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de Pernambuco, como requisito  
parcial para obtenção do título de Bacharel  
em Engenharia Química.

Aprovado em: 30/01/2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

M.Sc. Joana Eliza de Santana (Coorientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (1º Examinador)  
DEQ - UFPE

---

Prof. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti (2º Examinador)  
DEQ - UFPE

*A Deus, minha família e meus amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por todo amor, cuidado e proteção em todas as horas.

À minha mãe Rosilda Maria de Araújo por toda dedicação, cuidado e ensinamentos mesmo nas horas mais difíceis, à minha irmã Taciana Vanessa por todo companheirismo e irmandade, às minhas sobrinhas Ana Cecilia e Maria Alyce pela felicidade e alegria compartilhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Motta pelos ensinamentos, direcionamentos e amizade, também à minha coorientadora M.Sc. Joana Santana pelo companheirismo, ensinamentos e dedicação ao longo da jornada. A todos que fazem parte do GPTA, especialmente à M.Sc. Ziani Bandeira pela oportunidade, apoio e dedicação, à M.Sc. Maryne Silva por toda amizade e conhecimentos compartilhados, ao Dr. Ronald Santos pelo companheirismo, dedicação e paciência a mim dados.

À Thainá Lopes pela amizade e compartilhamento do material, fundamental para realização de todo trabalho. Ao Prof. Dr. Marcos Ghislandi pelas análises executadas. Ao pré-vestibular Portal UFPE e voluntários pela contribuição no crescimento pessoal e profissional.

Aos meus amigos Lucas Ricardo, José Ricardo e Thallyson Pereira por todos os dias, alegres ou caóticos. Aos queridos amigos Atos Pedro, Luiza Vitória e Ricarda Ana pelos momentos incríveis que passamos juntos.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) pela formação acadêmica. Ao Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC/UFPE) pela análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e ao Laboratório de microretos Aplicados a Indústria Química (MRAI) da UFPE pela realização da técnica adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET e método BJH.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

“Posso todas as coisas por meio de Cristo, que me dá forças”.  
(Bíblia, 2023, Fp. 4:13, p. 994).

## RESUMO

A produção do etanol de segunda geração é uma das alternativas promissoras para substituir os combustíveis fósseis e seus efeitos severos à humanidade. A aplicação do pré-tratamento químico é um passo fundamental para tornar os açúcares eficientemente acessíveis à fermentação. No entanto, durante essa etapa alguns compostos indesejáveis são formados, como o furfural. Tal composto dificulta a produção do etanol, além de promover a inibição do crescimento microbiano afetando a fermentação. Afim de remover esse composto do meio alcoólico, o etanol foi detoxificado utilizando como adsorvente o biocarvão obtido a partir da pirólise do endocarpo do açaí, com óxido de grafeno (OG) incorporado. Para obtenção do adsorvente, o endocarpo do açaí foi pirolisado a 550 °C a fim de se obter bio-óleo em maior quantidade, que em seguida foi impregnado com OG sintetizado a partir do grafite. As modificações sofridas pela incorporação foram estudadas por difração de raios-X (DRX), área de superfície específica medida por isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>). Foi avaliada a relação entre a massa de adsorvente e o volume de solução. De acordo com o resultado obtido foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio adsorptivo. Após incorporação, foi observado uma redução na área superficial, fato confirmado pela formação do filme de OG na superfície rugosa do biocarvão observado através das imagens do MEV. O difratograma de raios-X apresentou característica de estrutura amorfa. Na análise termogravimétrica foi observada a estabilidade térmica do biocarvão com OG, quando comparado ao biocarvão puro. Na análise de FT-IR foi identificada a presença de grupos hidroxilas e carboxilas, principalmente no biocarvão com OG devido sua estrutura oxigenada. A superfície do adsorvente apresentou caráter neutro, com pH<sub>PCZ</sub> igual a 6,6. Diante dos estudos adsorptivos, a capacidade máxima de adsorção foi alcançada com a relação entre a massa do adsorvente e o volume de solução de 9 g.L<sup>-1</sup>. O tempo até o adsorvente-adsorvato atingir o equilíbrio foi de 60 min com capacidade adsorptiva de 0,478 mg.g<sup>-1</sup>, sendo os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais, com 95% de confiança. No estudo de equilíbrio o modelo de Sips apresentou melhor ajuste, com capacidade máxima de adsorção de 0,85 mg.g<sup>-1</sup>. Diante disso, o adsorvente produzido não removeu o furfural, sendo a interação entre eles dificultada principalmente pela incorporação do OG.

**Palavras-chave:** Adsorção. Detoxificação. Etanol de segunda geração. Óxido de grafeno.



## ABSTRACT

The production of second-generation ethanol is one of the promising alternatives to replace fossil fuels and their severe effects on humanity. The application of chemical pretreatment is a key step in making sugars efficiently accessible to fermentation. However, during this stage some undesirable compounds are formed, such as furfural. This compound hinders the production of ethanol, in addition to promoting the inhibition of microbial growth, affecting fermentation. In order to remove this compound from the alcoholic environment, ethanol was detoxified using as adsorbent the biochar obtained from the pyrolysis of the endocarp of açai, with graphene oxide (OG) incorporated. To obtain the adsorbent, the açai endocarp was pyrolyzed at 550 °C for 2 h, which was then impregnated with OG synthesized from graphite for 3 h. The modifications undergone by incorporation were studied by X-ray diffraction (XRD), specific surface area measured by N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and zero charge point pH (pH<sub>PCZ</sub>). The relationship between adsorbent mass and solution volume was evaluated. According to the results obtained, kinetic and adsorptive equilibrium studies were performed. After incorporation, a reduction in the surface area was observed, a fact confirmed by the formation of the OG film on the rough surface of the biochar observed through the SEM images. The X-ray diffractogram showed an amorphous structure. In the thermogravimetric analysis, the thermal stability of biochar with OG was observed when compared to pure biochar. In the FT-IR analysis, the presence of hydroxyl and carboxyl groups was identified, especially in biochar with OG due to its oxygenated structure. The surface of the adsorbent showed a neutral character, with a pH<sub>PCZ</sub> of 6.6. In the adsorptive studies, the maximum adsorption capacity was achieved with the ratio between the mass of the adsorbent and the volume of solution of 9 g.L<sup>-1</sup>. The time until the adsorbent-adsorbate reached equilibrium was 60 min with an adsorptive capacity of 0.478 mg.g<sup>-1</sup>, and the pseudo-first and pseudo-second order models were adjusted to the experimental data, with 95% confidence. In the equilibrium study, the Sips model showed a better fit, with a maximum adsorption capacity of 0.85 mg.g<sup>-1</sup>. Therefore, the adsorbent produced did not remove furfural, and the interaction between them was hindered mainly by the incorporation of OG.

**Keywords:** Adsorption; Graphene oxide; Detoxification; Second-generation ethanol.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Estrutura química do furfural	21
Figura 2 –	Estados intermediários do furfural	22
Figura 3 –	Degradação da hemicelulose até o furfural	23
Figura 4 –	Etapas da transferência de massa	32
Figura 5 –	Tipos de isotermas pela IUPAC	35
Figura 6 –	Classificação isotérmica para sistemas solido-líquido	36
Figura 7 –	Isoterma de adsorção/dessorção para o biocarvão (A) e o biocarvão com OG (B)	46
Figura 8 –	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras de biocarvão (A) e biocarvão com OG (B)	48
Figura 9 –	EDS do Carbono (1) e Oxigênio (2) na superfície do biocarvão (A) e do biocarvão com OG	49
Figura 10 –	Espectro FT-IR para amostras de biocarvão e biocarvão com OG	50
Figura 11 –	Difratograma de raios-X para amostra de biocarvão com óxido de grafeno	51
Figura 12 -	Difratograma do carvão vegetal do açaí	51
Figura 13 –	Curva de TG e DTG para amostras de biocarvão (A) e biocarvão com OG (B)	52
Figura 14 –	pH <sub>PCZ</sub> para o biocarvão com OG	53
Figura 15 –	Relação massa de adsorvente e volume de solução	54
Figura 16 –	Cinética de adsorção do furfural no biocarvão com OG	55
Figura 17 –	Curvas de equilíbrio de adsorção do furfural no biocarvão com OG	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores de concentração de açúcares e inibidores presentes no hidrolisado pós pré-tratamento químico	24
Tabela 2 –	Revisão literária utilizando o óxido de grafeno para adsorção de corantes tóxicos	31
Tabela 3 –	Comparação da análise elementar para o caroço do açaí	44
Tabela 4 –	Resultados da análise microporosimétrica dos adsorventes estudados	46
Tabela 5 –	Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais e <i>teste F</i>	56
Tabela 6	Parâmetros dos modelos de equilíbrio adsorativo determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados obtidos experimentalmente	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner e Hallendy
CA	Carvão ativado
DRX	Difração de raios-X
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HMF	Hidroximetilfurfural
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OG	Óxido de Grafeno
PCZ	Ponto de Carga Zero
TGA	Análise termogravimétrica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

## LISTA DE SÍMBOLOS

$S_{\text{BET}}$	Área superficial obtida pelo método de BET
$q$	Capacidade de adsorção [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]
$q_e$	Capacidade de adsorção no equilíbrio [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]
$q_{\text{max}}$	Capacidade máxima de adsorção [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]
$q_t$	Capacidade de adsorção em determinado tempo [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]
$k_1$	Constante cinética de pseudo-primeira ordem [ $\text{min}^{-1}$ ]
$k_2$	Constante cinética de pseudo-segunda ordem [ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ]
$K_F$	Constante de Freundlich [ $(\text{mg.g}^{-1}).(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_F}$ ]
$K_L$	Constante de Langmuir [ $\text{L.mg}^{-1}$ ]
$K_{LF}$	Constante de Langmuir-Freundlich [ $\text{L.mg}^{-1}$ ]
$C_e$	Concentração de soluto no equilíbrio [ $\text{g.L}^{-1}$ ]
$C_0$	Concentração de soluto inicial [ $\text{g.L}^{-1}$ ]
$C_f$	Concentração de soluto final [ $\text{g.L}^{-1}$ ]
Å	Angstrom
$n$	Ordem da reação
$m$	Massa do adsorvente [g] ou parâmetro de heterogeneidade
$R^2$	Coeficiente de determinação
RSS	Soma residual dos quadrados
$T$	Temperatura
$t$	Tempo [minutos]
pH	Potencial Hidrogeniônico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>18</b>
2.1	COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	18
2.2	BIOCOMBUSTÍVEIS	19
2.3	FURFURAL	21
2.4	PROCESSO DE PURIFICAÇÃO	24
2.5	ADSORÇÃO	26
2.5.1	Adsorventes	27
2.5.2	Biocarvão	28
2.5.3	Óxido de grafeno	30
2.6	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	32
2.6.1	Cinética do processo e modelos	32
2.6.2	Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
3.1	SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE FURFURAL	38
3.2	PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES	38
3.2.1	Obtenção do biocarvão	38
3.2.2	Síntese do óxido de grafeno	39
3.2.3	Incorporação do óxido de grafeno ao biocarvão	39
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTES	40
3.3.1	Análise elementar	40
3.3.2	Área de superfície específica medida por isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> usando o método BET	40
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	41
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura com EDS	41
3.3.5	Difração de raios-X	41
3.3.6	Análise termogravimétrica	41
3.3.7	Determinação do pH do ponto de carga zero	42
3.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	42

3.4.1	Efeito entre a relação massa do adsorvente e volume da solução	42
3.4.2	Estudo cinético de adsorção	42
3.4.3	Estudo do equilíbrio de adsorção	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	44
4.1.1	Análise elementar	44
4.1.2	Área de superfície específica medida por isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> usando o método BET	45
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura com EDS	47
4.1.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	49
4.1.5	Difração de raios-X	50
4.1.6	Análise termogravimétrica	51
4.1.7	Determinação do pH do ponto de carga zero	52
4.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	53
4.2.1	Efeito entre a relação massa do adsorvente e volume da solução	54
4.2.2	Estudo cinético de adsorção	55
4.2.3	Estudo do equilíbrio de adsorção	56
5	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS	60

## 1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como o petróleo, o carvão e o gás natural, ainda são as principais fontes de energia no mundo. De acordo com a Energy Institute (2023), o consumo mundial de combustíveis oriundos de fontes não renováveis se manteve em 82%, permanecendo na liderança dentre as demais fontes existentes. Isso ainda ocorre devido ao potencial energético atrelado a esse conjunto, que equivale a aproximadamente 100 trilhões de quilowatts-hora, sendo o petróleo a principal fonte de energia fóssil, detentora de 33% desse potencial (Cozzi *et al.*, 2023).

Os impactos ambientais causados sobretudo pelo consumo de combustíveis originados de fontes não renováveis, bem como seus efeitos calamitosos ao ecossistema e sua disponibilidade limitada, motivam a busca por fontes alternativas na geração de energia. Um dos iminentes caminhos para mitigação desses problemas citados são os biocombustíveis, como por exemplo o bioetanol, biodiesel e o biobutanol (Ahmed *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023). No Brasil, a produção de etanol de primeira geração (1G) se destaca, assumindo a primeira posição global na geração do biocombustível oriundo da cana-de-açúcar, com produção de 27,37 bilhões de litros na primeira safra de 2023 com previsão de aumento em 4,5% na segunda safra (CONAB, 2023).

Além do país ser favorecido em disponibilidade de recursos para essa exacerbada produção, o estímulo à sustentabilidade, os avanços tecnológicos e a emissão zero de gases tóxicos tornam o etanol ainda mais atraente dentre os demais biocombustíveis existentes (Zhang *et al.*, 2023). Atrelado à esta produção estão o bagaço e a palha da cana, considerados resíduos, comumente queimados nas caldeiras para geração de vapores de baixa e alta pressão, para o processo e a geração de eletricidade, respectivamente (Fioranelli *et al.*, 2023; Pan *et al.*, 2022). Porém, a opção por esta rota resulta no desperdício do potencial energético que esses resíduos podem oferecer, já que juntos representam dois terços da biomassa utilizada (Agarwal *et al.*, 2022; Negrão *et al.*, 2021).

Afim de aproveitar ao máximo esse potencial, há a produção de etanol de segunda geração (2G), que busca utilizar os resíduos gerados pelo etanol (1G) como substrato para conversão da biomassa em açúcares, e estes em álcool etílico (Soares *et al.*, 2023). Esse aproveitamento se dá a partir da disponibilidade da celulose e hemicelulose, posteriormente reduzidas a monômeros para fermentação alcoólica



(Sica *et al.*, 2023). Apesar do processo ser mais proveitoso, em comparação a geração de vapores para caldeiras, a dificuldade de tornar disponível os açúcares, devido à difícil degradação da lignina, fazem com que o processo menos proveitoso seja o mais utilizado, além do custo-benefício associado (Matias, 2023; Shen *et al.*, 2022).

Visando a redução de custos para tornar a produção de etanol 2G mais atraente, o pré-tratamento químico pode ser promissor, utilizando ácidos fortes e base fraca amplamente aplicados em diferentes setores, barateando o preço dos reagentes. Outras vertentes importantes, na preferência por esse pré-tratamento, são: alta eficiência, fácil operação e bons rendimentos de conversão em comparação aos outros métodos de extração da parede celular (Dash e Mohanty, 2023; Dimos *et al.*, 2019; Norrrahim *et al.*, 2021). Ao passo que ocorre a remoção da lignina, ocorre também a formação de compostos tóxicos como o furfural, que além de inibirem a fermentação alcoólica resultam na contaminação do produto final desejado (Khounani *et al.*, 2023).

Como citado, furfural é um dos subprodutos gerados pela degradação de açúcares específicos como a pentose. É tóxico não apenas ao processo fermentativo mas ao ecossistema quando presente em altas concentrações, sendo utilizado como matéria-prima para diversos outros setores, como por exemplo: fungicidas, solventes, óleos lubrificantes e nylon (Yao *et al.*, 2023; Oliveira, 2023; Carvalho, 2018).

Diante deste contexto, a destilação é aplicada, a fim de se obter o álcool anidro após a fermentação, buscando a purificação deste produto para utilização como biocombustível. Com a necessidade de alto grau de pureza do biocombustível, tendo em vista a presença de furfural no etanol após a destilação, bem como o objetivo de reduzir os gastos energéticos, a adsorção se apresenta como uma opção de tratamento. Por ser um fenômeno que ocorre sem a necessidade de empregar energia para que haja a remoção do inibidor, com alta eficiência, ela é bastante aplicada e estudada, principalmente utilizando o carvão ativado como precursor (Nascimento, 2019; Silva, 2022; Fang; Yang, 2021). Apesar do processo para obtenção do carvão ativado possuir baixo custo e alta eficiência, a utilização de ácidos e bases fortes gerou impacto negativo no processo de pós-tratamento, produzindo uma grande quantidade de águas residuais (Kurnia *et al.*, 2022). A necessidade de processos mais econômicos como o do carvão ativado, que além de reduzirem os custos possuem menor impacto ambiental (Silva, 2019).

Uma das alternativas para obtenção do biocarvão é a partir da pirólise. Através dela, com o reaproveitamento dos resíduos comumente descartados inadequadamente, além do biocarvão, pode-se obter biogás e bio-óleo (Nasfi, 2023). Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de açaí, sendo aproximadamente 94% da produção obtida pelo estado do Pará, com 1.485.113 toneladas do fruto (Gama, 2023; Vagras, 2023). Atrelado a produção está a geração de resíduos como o endocarpo do açaí, que representa 85% do fruto e que atualmente é descartado em efluentes e solos amazônicos e paraenses principalmente (Bourscheit, 2023).

Apesar da utilização do biocarvão obtido a partir da pirólise do endocarpo do açaí, a demanda por um bioetanol com máximo nível de pureza a fim de eficiência energética do biocombustível, bem aplicação em outras áreas como farmacêutica, requer materiais mais seletivos (Xiang *et al.*, 2023; Leão *et al.*, 2014; Silva, 2020). Dessa forma, o óxido de grafeno se torna promissor dentre outros materiais, atuando no aumento da seletividade devido a sua disposição de sítios ativos, fazendo prevalecer as interações químicas, além da presença de locais defeituosos e rugosos que facilitam a adsorção de moléculas como a de furfural, bem como a absorção da mistura entre alcanos e água (Ghosh *et al.*, 2021; Dutta *et al.*, 2018).

Diante do que foi tratado anteriormente, se faz necessário o reaproveitamento dos resíduos gerados no processamento de açaí, assim como a incorporação do óxido de grafeno, podendo reduzir os danos ao meio ambiente afim de obter um produto de alto valor agregado no mercado e com diversas aplicabilidades para a sociedade, dentre elas a purificação de etanol para remoção de furfural. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar o uso do biocarvão obtido a partir da pirólise do endocarpo do açaí, com incorporação do óxido de grafeno ancorado, para adsorção de furfural no etanol.

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

- Preparação do biocarvão a partir do endocarpo do açaí;
- Síntese e incorporação do óxido de grafeno ao biocarvão;
- Caracterização do adsorvente obtido através de análise elementar, análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análises termogravimétricas (TGA), difrações de raios-X (DRX), área de superfície específica medida por isoterma de adsorção-

de adsorção de  $N_2$  usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e determinação do seu ponto de carga zero;

- Estudo da dosagem do adsorvente sobre o processo adsorptivo;
- Avaliação de modelos cinéticos de adsorção não-linearizados aplicados aos dados experimentais;
- Avaliação de modelos isotérmicos de adsorção não-linearizados aplicados aos dados experimentais.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo apresenta o alicerce teórico relacionando os processos e métodos utilizados nesta pesquisa, além do detalhamento e características dos materiais. Inicialmente, é apresentado o etanol 2G da cana-de-açúcar como fonte alternativa na geração de energia frente aos combustíveis fósseis e seus drásticos impactos ao meio ambiente, assim como a produção do etanol 1G e o limitado aproveitamento dos resíduos gerados nessa produção. Em seguida, são apresentadas informações sobre o pré-tratamento químico e seus efeitos tóxicos, além das características do contaminante (furfural) formado durante este processo que serão descritas. Posteriormente, são apresentadas técnicas para remover ou reduzir esse inibidor, a fim de aumentar a pureza do etanol, que neste trabalho é realizado por meio da adsorção, reaproveitando o endocarpo do açaí a partir da pirólise, incorporando ao material o óxido de grafeno. Por fim, um breve resumo sobre o processo de adsorção e seus métodos de avaliação.

### 2.1 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Durante anos, os combustíveis fósseis foram e são usados como fonte primária na geração de energia. Tal posição está atrelada principalmente pelo poder calorífico disponível no carvão mineral ( $5000 \text{ kcal.kg}^{-1}$ ), petróleo (apenas gasolina= $8325 \text{ kcal.L}^{-1}$ ) e o gás natural ( $9400 \text{ Mcal.L}^{-1}$ ) (Moura, 2023). Esse potencial representa o quantitativo de energia que é gerada utilizando apenas 1 kg do material, na qual os biocombustíveis buscam alcançar esse poder utilizando menos matéria-prima, que para o etanol é de aproximadamente  $5380 \text{ kcal.L}^{-1}$  (NovaCana, 2023).

Apesar dessas características, os combustíveis fósseis possuem uma fonte limitada de recursos, devido a sua origem. Além disso, a queima de fonte de combustíveis emite gases poluentes ao meio ambiente, que causam problemas graves à saúde humana, como mortes prematuras por exemplo, e danos severos ao ecossistema (Ritchie; Rosado, 2022).

O aumento na emissão desses gases de efeito estufa (GEE) agrava também a problemática do aquecimento global, conduzindo o planeta para um colapso ambiental, na qual possui previsão de aumento na temperatura de  $4^{\circ}\text{C}$  até 2050 (Hossain; Chen, 2021). A elevação da temperatura global tem desencadeado

drásticas consequências, como o aumento sem precedentes no nível do mar, crescente no número de casos relacionados ao câncer de pele e o avanço no processo de desertificação, tornando a escassez de água algo comum a todas as nações (Chen *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023; Barnes *et al.*, 2019; M&M, 2023).

Não obstante, a contaminação de águas por derivados do petróleo emerge em caráter de urgência, principalmente relacionada aos grupamentos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), utilizados como solventes e despejados de forma inadequada causando a contaminação do solo e da água (Ferreira, 2023).

Um dos desafios atuais é substituir esses combustíveis por outros que sejam renováveis, aumentando o poder energético e evitando a emissão de gases e efluentes danosos ao ecossistema.

## 2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são produzidos a partir da biomassa, que é a matéria originada de plantas e animais. Podem ser usados em motores a combustão interna ou principalmente na geração de energia, possuindo potencial para substituição completa ou parcial dos combustíveis fósseis (Sánchez *et al.*, 2019).

Os principais biocombustíveis são: a) etanol, produzido a partir da fermentação de açúcares, como os encontrados na cana-de-açúcar, milho ou beterraba. É usado principalmente como combustível para veículos leves, como carros e motos; b) o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais como os encontrados na soja, girassol ou canola e usado como combustível para veículos pesados, como ônibus e caminhões; c) o biogás, que é produzido a partir da decomposição de resíduos orgânicos como restos de alimentos, esterco ou lixo, podendo ser utilizado para gerar energia elétrica ou térmica (Ahmed *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023).

Além desses, outros biocombustíveis são gerados diariamente a fim de reduzir os impactos ambientais causados não apenas pelos combustíveis fósseis, mas pela própria produção da biomassa, comumente descartada de modo inadequado em rios, lagoas, lixões e outros meios que são vetores de doenças e gases poluentes (Li *et al.*, 2023).

As vantagens da aplicação dos biocombustíveis podem estar agrupadas em renovabilidade, onde a biomassa usada pode ser produzida de forma sustentável que

se renova naturalmente, baixo impacto ambiental, formando menos poluentes e contribuindo para redução da poluição do ar e do aquecimento global, e a segurança energética (Field *et al.*, 2020).

Dentre as diversas opções disponíveis, o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar destaca-se como um biocombustível promissor. O Brasil, com sua grande disponibilidade de biomassa e clima favorável ao cultivo da cana, é o maior produtor e exportador desse biocombustível. Atualmente, o Brasil produziu 27,37 bilhões de litros em 2023, com estimativa de aumento de 4,5% em relação ao próximo ano. Além disso, a exportação cresceu 26,3% em relação ao ano anterior, com 2,43 bilhões de litros (MA, 2023; CONAB, 2023).

Devido a crescente produção, estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de criar novas tecnologias com o intuito de aumentar a conversão dos açúcares em etanol. Um dos resultados obtidos foi o aumento de 25,27% no rendimento de açúcares redutores (215,89 mg. g<sup>-1</sup> de biomassa) em comparação ao processo não otimizado. Tal aumento no rendimento foi possível devido a hidrólise como pré-tratamento, aplicado por Sharma *et al.* (2020) a fim de alcançar uma bioconversão eficiente da biomassa da cana-de-açúcar.

Arelado a produção do etanol estão os resíduos como o bagaço e a palha da cana, que normalmente são recolhidos e utilizados para geração de energia a partir da reforma a vapor. A utilização se dá principalmente pela dificuldade na extração da lignina, principal componente da parede celular, que protege os açúcares presentes na biomassa como a celulose e a hemicelulose (Shen *et al.*, 2022).

Visando a facilidade na remoção da lignina, aproveitando ao máximo o potencial energético que os resíduos da produção de etanol 1G possibilita, técnicas de pré-tratamento da biomassa são amplamente estudadas (Matias, 2023). O uso das técnicas são para que esses açúcares sejam convertidos em mais etanol, aumentando o lucro e a sustentabilidade em torno do processo (Dimos *et al.*, 2019).

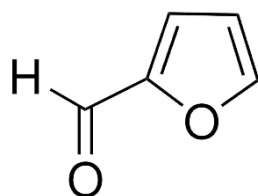
Dentre os pré-tratamentos estudados está o químico, mais especificamente a hidrólise ácida, que possui um melhor custo-benefício quando comparado aos outros (redução mecânica, micro-ondas, pré-tratamento alcalino, hidrólise enzimática, explosão a vapor, lixiviação alcalina) (Moura *et al.*, 2021). Além de um processo barato, a eficiência na remoção é acima da média e tornando o pré-tratamento ainda mais vantajoso (Fernandes *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Mazaba *et al.*, 2022).

Apesar dessa técnica possuir uma série de vantagens, há também desvantagens, dentre as quais pode ser destacada a formação de inibidores como ácidos orgânicos, aldeídos de furânicos e compostos fenólicos, que afetam diretamente a atividade metabólica das leveduras e a saúde humana. Os ácidos orgânicos são produzidos a partir da degradação da hemicelulose, enquanto os compostos furanos, sendo eles o furfural e o 5-hidroximetilfurfural, são formados a partir da degradação de pentoses e hexoses (Nascimento, 2019). O teor de inibidores que estão inclusos no licor, posterior a etapa de pré-tratamento, e no etanol após a fermentação alcoólica está ligado de forma direta a natureza da matéria-prima utilizada (Queiroz, 2018).

### 2.3 FURFURAL

O furfural é um composto orgânico que possui a fórmula molecular  $C_5H_4O_2$  e o peso molecular de  $96,09 \text{ g.mol}^{-1}$ . É estável a temperatura ambiente, mas se decompõe em CO e  $CO_2$  em altas temperaturas. A estrutura do furfural apresenta um anel furânico heteroaromático e um grupo funcional aldeído, como pode ser observado na Figura 1. O anel furânico é formado por quatro átomos de carbono e dois de hidrogênio, formando um sistema conjugado de ligações  $\pi$ . O grupo funcional aldeído é formado por um átomo de carbono com um grupo hidroxila ( $OH^-$ ) e um grupo carbonila ( $C=O$ ). Além de ser conhecido por seu nome, possui derivações devido a sua estrutura e propriedades, como por exemplo o 2-furaldeído, referente à posição do grupo aldeído no anel furânico (Nascimento, 2019).

Figura 1 - Estrutura química do furfural



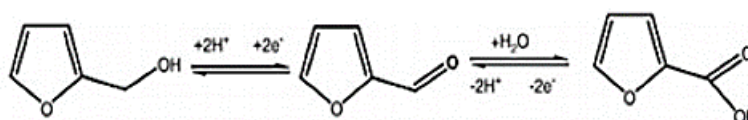
Fonte: MERK (2023).

Por sua instabilidade estrutural, suas propriedades o tornam útil e aplicável em diversos setores. Na indústria farmacêutica o furfural é utilizado para produção de

medicamentos como analgésicos, anti-inflamatórios e antibióticos. Também é usado na fabricação de vitaminas, cosméticos e produtos de higiene pessoal. Outra aplicação é no refino do petróleo, para produção de resinas, filmes, fibras, adesivos e solventes. Além disso, a utilização desse composto na indústria agroquímica se dá através da produção de herbicidas, pesticidas e fertilizantes. À medida que a tecnologia avança, é provável que novas aplicações para o furfural sejam desenvolvidas (Mazar *et al.*, 2018; Coic *et al.*, 2023).

A estrutura do furfural torna-o instável quando o pH do meio é alterado. Essa instabilidade foi descrita por Anbia e Mohammadi (2009), que constataram a variação da concentração à medida que o pH é mudado, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Estados intermediários do furfural



Fonte: Nascimento (2019).

Na figura 2 é observado o furfural no estado intermediário de oxidação entre o ácido e o álcool, respectivamente. Neste estado, o furfural pode ser reduzido a álcool furfurílico ou oxidado a ácido furóico. Diante disso, é conclusivo que a solução de furfural se mantém estável no pH natural e varia caso o pH da solução mudar, tendo como base um trabalho utilizando soluções em pH natural (Nascimento, 2019).

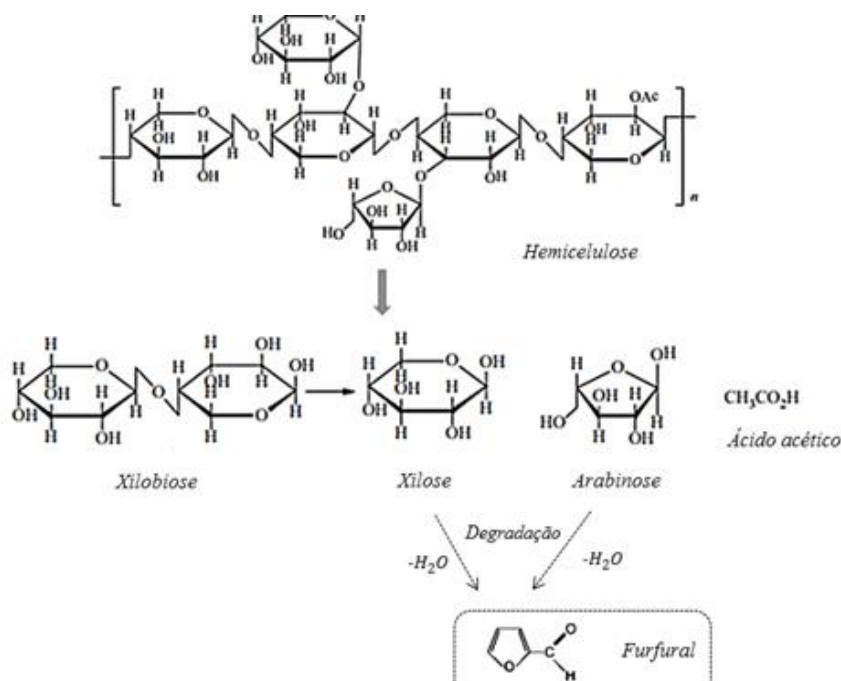
Esse composto orgânico, também conhecido como 2-furaldeído, ao ser exposto ao oxigênio presente no ar sofre oxidação, transitando sua coloração de incolor para amarelo e aumentando gradualmente para marrom à medida em que a exposição aumenta, devendo ser armazenado em recipiente escuro, como por exemplo vidro âmbar. Além disso, possui solubilidade em meio aquoso em torno de  $83 \text{ g.dm}^{-3}$ , na qual é solúvel também em etanol, acetona, éter e clorofórmio (WHO, 2018).

O furfural é formado sob condições elevadas de pressão e temperatura, como produto de degradação de pentoses. A desidratação da xilose para formação desse composto origina-se na hemicelulose, presente biomassa, que sofre hidrólise em meio ácido. De modo geral, a utilização do processo de hidrólise ácida emprega diversos



ácidos inorgânicos como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, afim de catalisar a despolimerização e extração da lignina (Yong *et al.*, 2022). Essa conversão de hemicelulose a furfural é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Degradação da hemicelulose até o furfural



Fonte: Nascimento (2019).

Quando disposto em altas concentrações atua como agente tóxico, não apenas no processo fermentativo inibindo o crescimento dos microrganismos, mas no processamento final do etanol e seu refino para fins comerciais. Esta atuação se dá em torno de 1 g.L<sup>-1</sup> para níveis inibitórios e fins toxicológicos (Monlau *et al.*, 2015; Zuriaga *et al.*, 2023).

Além de ter potencial toxicológico para leveduras, quando disposto em concentrações próximas a 0,2 mg.L<sup>-1</sup> torna-se tóxico também para os profissionais, sendo um risco também para a sociedade (WHO, 2018). Estudos realizados por Lucarini *et al.* (2017), visaram estudar a remoção de inibidores de fermentação após tratamento ácido e enzimático da palha da cana. Tal estudo realizou o pré-tratamento variando o tempo de contato (15, 30 e 60 min), sendo observado valores de hemicelulose (69,19%), celulose (10,53) e lignina (13,8%) para 15 min, significativamente próximos dos tempos maiores ( $\sigma_{\text{HEMICELULOSE}} = 4,61$ ,  $\sigma_{\text{CELULOSE}} = 1,186$  e  $\sigma_{\text{LIGNINA}} = 4,45$ ). Além da caracterização dos componentes presentes, foram

determinadas as concentrações de açúcares e concentração dos inibidores, observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de concentração de açúcares e inibidores presentes no hidrolisado pós pré-tratamento químico

Tempo (min)	15	30	60
	Açúcares (mg.mL <sup>-1</sup> )		
Glicose	0,335 ± 0,013	0,284 ± 0,013	0,539 ± 0,001
Açúcares redutores	11,396 ± 0,004	11,501 ± 0,001	8,391 ± 0,015
	Inibidores (mg.mL <sup>-1</sup> )		
Furfural	0,032 ± 0,0025	0,070 ± 0,0022	0,158 ± 0,0015
HMF	0,000 ± 0,0003	0,001 ± 0,0002	0,009 ± 0,0011

Fonte: Adaptado de Lucarini *et al.* (2017).

Diante dos resultados observados por Lucarini *et al.* (2017), o tempo ideal para realização do pré-tratamento é 15 min, na qual a disponibilidade de açúcares é maior. Neste tempo, os autores obtiveram uma concentração de furfural de 0,032 ± 0,0025 (mg.mL<sup>-1</sup>), ou seja, a medida em que o tempo reduz, a concentração de furfural tende a diminuir aumentando o grau de pureza do produto final devido a elevada disponibilidade de açúcares nesse tempo.

Uma estratégia para atender a demanda relacionada ao alto grau de pureza, reduzindo os efeitos gerados por esse contaminante é a aplicação de processos de purificação após a destilação do álcool.

## 2.4 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

Devido as consequências causadas pela presença de furfural ao etanol, formado desde o pré-tratamento ácido, diferentes técnicas de purificação foram estudadas (Khounani *et al.*, 2023). Esses estudos se baseiam em fenômenos físicos, químicos, biológicos ou eletroquímicos, fundamentados em tecnologias de separação e purificação (Li *et al.*, 2022; Singh *et al.*, 2023).

A literatura apresenta diversos métodos a fim de se obter o etanol mais puro. No entanto espera-se que técnicas de purificação de água e águas residuais possam ser aplicáveis ao etanol (Nimangre *et al.*, 2021). Dentre este conjunto destacam-se as separações por destilação (Li *et al.*, 2022; Bedryk *et al.*, 2023), membranas (Biniaz;

Roostaie; Rahipour, 2021), ozonização (Wang et al., 2023), e adsorção (Nobrega, 2021).

De acordo com Garcia *et al.* (2018) e Atiku *et al.* (2023), a composição da biomassa lignocelulósica, bem como o hidrolisado hemicelulósico e os microrganismos utilizados durante o processo fermentativo são os fundamentos para determinação das características do álcool etílico e eficácia dos processos citados. Isso ocorre pela gama de inibidores presentes na etapa de hidrólise e expandidos em termos quantitativos durante a fermentação, onde as características da biomassa influenciam essa geração dificultando o tratamento adequado para obtenção do produto purificado (Garcia *et al.*, 2018).

A produção de furfural causada pela degradação da hemicelulose, além das inúmeras soluções para purificação do etanol, difundiu a destilação como o método mais empregado para purificar esse biocombustível. Tal método apresenta dentre suas principais vantagens a eficiência, que permite a separação de componentes da mistura baseando-se na diferença de temperatura de ebulição, bem como a simplicidade da sua utilização, facilitando a automatização (MME, 2021).

Apesar das vantagens iminentes da destilação, o consumo energético apenas no Brasil em 2023 é de 12.300 GWh, que representa um aumento de 5,4% em relação ao consumo de 2022. Essa estimativa é baseada na projeção de consumo de etanol no país, de 16,4 bilhões de litros, sendo necessário 7,2 kWh de energia elétrica para produzir 1 litro de etanol (EPE, 2023). Assim, consumo de energia elétrica para destilação do etanol é um fator importante a ser considerado dentro da avaliação da sustentabilidade do setor sucroenergético.

Diante dos métodos comumente empregados e os fatores que impactam na purificação do etanol, destaca-se a adsorção. Atrelados a esse processo estão o potencial para remoção de contaminantes e baixo consumo de energia quando comparado a destilação, além da possibilidade de reutilização do adsorvente (Silva, 2022; Fang; Yang, 2021).

Yuan *et al.* (2023), estudaram os efeitos de confinamento e adsorção do furfural em solução aquosa multicomponentes, aplicando estruturas zeolíticas de imidazolato (ZIFs), derivados de carbonos microporosos. Os resultados obtidos apresentaram capacidade de adsorção do furfural de 1205,3 mg.g<sup>-1</sup> devido à elevada área superficial do adsorvente. Além disso a estrutura microporosa confinada pode fortalecer as

interações  $\pi$ - $\pi$  entre poros do carbono e o furfural, aumentando a seletividade do processo.

Xiang *et al.* (2022), avaliaram a adsorção seletiva do furfural e ácido ferúlico em meio hidrolisado ácido lignocelulósico a partir de material magnético a base de lignina. Foi constatado que o adsorvente era sensível ao pH para o ácido ferúlico mas não para o furfural. Além disso o processo de adsorção foi rápido, obtendo remoção de 53,12% para o furfural e 93,41% para o ácido ferúlico, com quase nenhuma perda de açúcar resultando na alta seletividade entre o contaminante e o adsorvente proposto.

Fazlzadeh, Ansarizadeh e Leili (2018), utilizaram nanopartículas de ferro de valência zero sintetizados a partir do extrato de folhas de urtiga, método de síntese verde, a fim de remover o furfural de águas residuais simuladas. O material apresentou capacidade adsorptiva de 454,4 mg. g<sup>-1</sup>, com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustando melhor aos dados obtidos o qual indica predominância das interações químicas entre o adsorvente e o furfural.

Li *et al.* (2019), relataram capacidade adsorptiva de 567,8 mg. g<sup>-1</sup> da estrutura orgânica covalente (COF-300) utilizando o furfural em solução aquosa residual. Outro destaque do material adsorvente é sua cinética, na qual atingiu o equilíbrio adsorptivo em 10 s, caracterizando adsorção ultrarrápida de furfural, onde a principal responsável é a disponibilidade de poros para interação  $\pi$ - $\pi$  e interações hidrofóbicas.

## 2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa utilizada para separar compostos de uma solução. As forças que atraem as moléculas ou íons (adsorvato), a superfície de um sólido (adsorvente), podem ser de natureza física ou química (Ruthven, 1984).

As forças físicas, como as de van der Waals, são responsáveis pela adesão de moléculas apolares ou polares a superfície de um sólido. As forças químicas, como as ligações covalentes ou iônicas, são responsáveis pela adsorção de moléculas polares ou ionizadas na superfície de um sólido (Britannica, 2023; Hu; Xu, 2020). Apesar de serem classificadas de maneiras distintas, a fisissorção e a quimissorção podem ocorrer de forma mútua, tendo em vista a ausência notável de fronteiras entre esses fenômenos (Freitas, 2022).

Afim de estudar o fenômeno de adsorção, modelos matemáticos foram desenvolvidos, sendo possível entender acerca do material usado para adsorver (adsorvente) e o material que será adsorvido (adsorvato), bem como suas interações e disponibilidade de sítios para que o fenômeno ocorra. Além disso, alguns parâmetros são fundamentais para o entendimento do fenômeno, como a concentração, temperatura, capacidade adsortiva e tempo de equilíbrio (Pessôa, 2018).

Diante disso, um dos adsorventes promissores para adsorção do furfural é o biocarvão, principalmente pela disponibilidade de poros e sua obtenção a partir da pirólise.

### 2.5.1 Adsorventes

Diante da alta aplicabilidade da adsorção, abrangendo diversas áreas do conhecimento, estudos são realizados para sintetizar um adsorvente sustentável e eficiente, visando tornar o método com menor impacto ambiental (Santana *et al.*, 2024; Silva, 2022).

Um material promissor afim de ser empregado na remoção de furfural é o carvão, principalmente ativado quimicamente. Este material apresenta ampla área superficial e poros disponível, além da estabilidade frente aos contaminantes (Silva; 2022).

O estudo realizado por Nascimento (2019), buscou produzir carvão ativado do endocarpo do açaí para remover furfural. A respeito da porcentagem de remoção, o adsorvente conseguiu remover 52% do furfural presente na solução, sendo a capacidade adsortiva de 48,016 mg.g<sup>-1</sup>. Esses resultados demonstraram que o adsorvente utilizado possui potencial para remoção do inibidor.

Diante disso, foi observado por Nemr *et al.* (2021), que ao ser aplicado carvão ativado mesoporoso, afim de adsorver o corante azul de metileno, os resultados obtidos foram de 344,83 mg.g<sup>-1</sup> acerca da capacidade adsortiva. O carvão ativado conseguiu manter estabilidade na remoção do azul de metileno à medida que a concentração inicial aumentava, alcançando remoção de 99,96% com concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>. Por fim, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados obtidos, caracterizando principalmente prevalência de interações físicas entre os grupos heteroaromáticos e reativos do azul de metileno.

Outro estudo foi realizado por Wang *et al.* (2021), na qual o carvão ativado, obtido a partir da carbocimetilcelulose adsorveu os corantes violeta de metila, vermelho allura e vermelho congo. Para este estudo, as capacidades adsorptivas foram 1794,9 mg.g<sup>-1</sup>, 773,1 mg.g<sup>-1</sup> e 1736,9 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente. Diante disso, o carvão ativado apresentou excelente desempenho, com alta eficiência e disponibilidade de poros.

Em resumo, os estudos apresentaram o carvão ativado como promissor ao processo adsorptivo para diferentes compostos. Porém, sua síntese gera compostos voláteis e não voláteis. Esses compostos formados, normalmente não são tratados de forma adequada, agredindo o meio ambiente e possibilitando a contaminação do etanol ao ser empregado (Amin; Chung; Shah, 2022).

### **2.5.2 Biocarvão**

Diante da ausência de sustentabilidade causada pela ativação do carvão, surge um novo adsorvente. O biocarvão é produzido a partir da biomassa, geralmente utilizando resíduos agrícolas ou florestais, por meio de um processo de pirólise sob oferta limitada de oxigênio e temperaturas em torno de 400-600°C. Devido a sua porosidade e quantidade de carbono disponíveis na própria biomassa, possui uma variedade de aplicações incluindo o condicionamento do solo, geração de energia, redução de emissões dos GEE e principalmente como adsorventes (Sakhiya; Anand; Kaushal, 2020).

Perpassando as aplicações estão suas vantagens em relação ao carvão ativado, pois o biocarvão é geralmente mais barato de produzir por utilizar os resíduos que seriam descartados, com possibilidade de formação de biocombustíveis, como o bio-óleo e o biogás. Além do baixo custo, um fator importante é a sustentabilidade, por ser formado a partir de uma gama de fontes de biomassa e contribuir com a redução de efluentes industriais descartados de maneira inadequada (Oliveira *et al.*, 2017).

Aplicações do biocarvão derivado de diferentes resíduos de agricultura foram realizadas por Awogbemi e Kallon (2023) afim de produzir biocombustíveis. O estudo destacou as novas técnicas para conversão desses resíduos, sendo usadas para melhorar a geração dos biocombustíveis a partir da pirólise. Por fim, a aplicação de

tecnologias inovadoras promoveu a conversão sustentável apesar das diversas biomassas utilizadas.

Devido à variedade de fontes na produção do biocarvão, o endocarpo (caroço) do açaí torna-se destaque pela sua alta disponibilidade. Representando 87% do fruto, é uma ótima fonte de fibra com aproximadamente 53,20% de celulose, 12,26% de hemicelulose e 2,3% de lignina (Silva *et al.*, 2018). Essa composição é a principal fonte de estudos afim de empregar esse resíduo na produção de adsorventes eficientes, partindo da pirólise.

Estudos realizados por Feitoza *et al.* (2022), utilizaram o biocarvão a partir da semente do açaí como adsorvente para captação de catecol (um antisséptico tópico) de efluentes sintéticos. Como resultado obtido, a capacidade adsortiva máxima foi de 339,5 mg.g<sup>-1</sup> (40 °C) com remoção de 98,36% do catecol. Foi concluído que o caroço do açaí é uma excelente biomassa afim de preparar um bom biocarvão utilizado para tratar efluentes industriais reais.

Além disso, Pessôa (2019) aplicou o biocarvão a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis. O adsorvente apresentou capacidade adsortiva máxima de 33,73 mg.g<sup>-1</sup> antes de ser ativado, o que representa uma boa potência em remover compostos semelhantes aos corantes utilizados. Tal capacidade foi obtida principalmente devido a área superficial, que no estudo foi igual a 1,94 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> com diâmetro dos poros de 1,983 nm.

Santos *et al.* (2023), utilizaram o biocarvão produzido a partir do açaí para remover cloroquina do meio aquoso. Para o biocarvão ativado fisicamente, a capacidade adsortiva máxima foi de 15,56 mg.g<sup>-1</sup>, que é mais baixo do que o ativado quimicamente (40,31 mg.g<sup>-1</sup>). As cinéticas foram melhor ajustadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem, indicando novamente a prevalência de interações químicas entre o adsorvente e o contaminante.

Apesar de ser um material promissor para remoção de compostos tóxicos e reativos como radicais carbonila e anel furano, principais formadores do furfural, a literatura apresenta baixa capacidade de remoção do biocarvão em comparação ao carvão ativado (Bergamini, Kalinke, 2020; Elvas, 2022). Com isso, surge a perspectiva da incorporação de um material ao biocarvão capaz de aumentar as interações entre o adsorvente e o contaminante, disponibilizando sítios ativos para que o processo adsortivo ocorra de forma seletiva.

### 2.5.3 Óxido de grafeno

O grafeno é um nanomaterial bidimensional, formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Sua estrutura proporciona propriedades únicas como elevada área superficial, resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica. Uma das rotas mais comuns para obtenção é a partir da oxidação do grafite. A introdução dos grupos oxigenados aumenta a distância entre as camadas do grafite e facilita a esfoliação química, o que resulta na obtenção do óxido de grafeno (OG). Os grupos oxigenados do OG afetam propriedades do grafeno, como a condutividade e a resistência, mas também facilitam a dispersão em solventes polares e funcionam como sítios ativos para a funcionalização química. Além disso, o OG pode ser reduzido através de métodos químicos e térmicos (óxido de grafeno reduzido, OGr), resultando em propriedades mais próximas ao grafeno em comparação ao óxido de grafite, como alta condutividade, propriedades ópticas e alta mobilidade de elétrons (Phiri *et al.*, 2017).

Arelado as suas características está o *band gap*, na faixa do visível sendo incorporado aos fotocatalisadores como forma de reduzir o gasto energético aplicando luz ultra violeta para que a degradação dos compostos ocorra. O *band gap* é uma região entre a banda de condução e a banda de valência. Assim, a absorção de irradiação com energia correspondente ao *band gap* leva à promoção do elétron para a região de maior energia, resultando na formação de portadores de carga (elétrons e vacâncias). As vacâncias e os elétrons se difundem para a superfície, resultando em sítios oxidantes e redutores, respectivamente (Nakata; Fujishima, 2012).

Estudos realizados por Dalal *et al.* (2023) incorporaram OGr ao sulfeto de zinco (ZnS – OGr) para degradação do vermelho congo, um corante azo, utilizando a luz solar. O resultado obtido apresentou porcentagem de degradação de 98% com uma constante de taxa de  $0,0266 \text{ min}^{-1}$  seguindo a cinética de pseudo-primeira ordem. Tais resultados apresentam potenciais para aplicações industriais, podendo sofrer modificações com objetivo de otimizar a porcentagem.

Melhores eficiências foram relatadas por Sun *et al.* (2019) ao ancorar OGr com  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , aplicando luz visível durante o processo fotocatalítico. A porcentagem de degradação do material foi 100% na remoção do corante azul de metileno. Isso indica que a luz e o suporte influenciam nessa porcentagem de remoção do contaminante do meio.



Além das suas aplicações como fotocatalisador, o OG é dopado com diversos compostos a fim de melhorar a eficiência do suporte na adsorção, utilizado para captura de alguns contaminantes. Tais aplicações foram estudadas por Liu *et al.* (2023) e estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Revisão literária utilizando o Óxido de grafeno para adsorção de corantes tóxicos

<b>Adsorventes</b>	<b>Corantes</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Capacidade adsortiva (mg.g<sup>-1</sup>)</b>
OG dopado com N	Vermelho Congo	99,94	123,94
OG	Proflavina	90,23	240,45
OG	Azul de Metileno	96,05	379,89
OG-Ag	Azul de Metileno	90,34	54,80
OG-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Crisoidina Y	96,91	344,83
OG-Caulim	Azul de Metileno	86,23	28,02

Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2023).

Na Tabela 2 pode-se destacar o OG dopado com nitrogênio, principalmente por sua eficiência na remoção do vermelho congo, com porcentagem de 99,94% e capacidade adsortiva de 123,94 mg.g<sup>-1</sup> na adsorção do corante. Além disso, é notório que a eficiência na adsorção de corantes com OG ancorado com outro composto ou elemento tem eficiência superior quando comparado ao OG puro, apesar do OG-Caulim apresentar menor eficiência e capacidade adsortiva (86,23% e 28,02 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente).

Essas elevadas eficiências adsorptivas se devem principalmente a sua disponibilidade de vacâncias, na qual suas características podem colaborar com o surgimento de sítios ativos que favoreçam a adsorção do furfural. Tais sítios podem surgir sem a necessidade de emissão do feixe de luz diretamente, mas torna-se promissor na incorporação a fim de aumentar a seletividade do biocarvão ao inibidor. Assim como a emissão de feixes de luzes, as aplicações do OG como adsorvente indicam um material com potencial para remoção de compostos tóxicos do meio, principal característica do furfural (Araújo, 2018).

Devido as suas propriedades, o OG torna-se um adsorvente e catalisador promissor, em conjunto ao biocarvão produzido a partir do endocarpo do açaí.

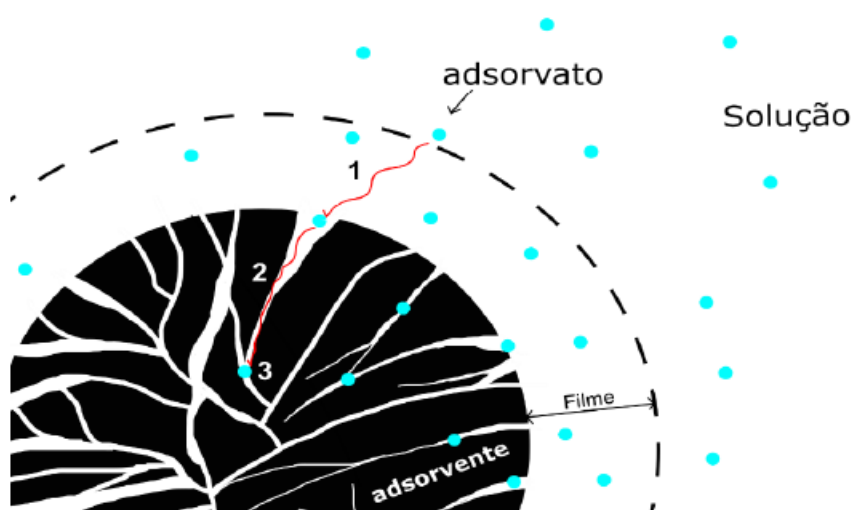
## 2.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo adsorptivo é descrito por dois principais parâmetros, os cinéticos e os de equilíbrio. Os parâmetros cinéticos são determinados a fim de estudar de que forma a concentração do adsorvato varia em relação ao tempo, com o objetivo de avaliar as condições na qual o equilíbrio é alcançado. Já o estudo de equilíbrio busca compreender o sistema e como ele se comporta ao alcançar um estado de adsorção estável (Freitas, 2022; Hu; Xu, 2020).

### 2.6.1 Cinética do processo e modelos

O estudo cinético envolve a transferência de massa adsorvato para o interior das partículas do adsorvente. Tal estudo determina a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo (Majd, 2022). Além disso, considerando o processo adsorptivo um fenômeno de transferência de massa, o mecanismo pode ser dividido em três etapas fundamentais, observadas na Figura 4.

Figura 4 - Etapas da transferência de massa



Fonte: Santos (2021)

Na figura 4 é possível observar as diferentes etapas de transferência de massa que se dão entre o adsorvente e o adsorvato, são elas:

- Difusão por meio do líquido: ocorre na etapa 1, na qual o adsorvato presente na solução se deposita na superfície do adsorvente, também chamada de transferência de massa externa;
- Difusão intra-poro: acontece na etapa 2, onde o adsorvato presente na superfície do adsorvente adentra aos poros do adsorvente;
- Difusão dentro do poro: trata-se da etapa 3, em que as moléculas adsorvidas já dentro dos poros se difundem dentro do mesmo.

Existem diversos modelos propostos para descrever o processo adsorptivo, que comumente são classificados em modelos de reação de adsorção e modelos de difusão por adsorção (Guo; Wang, 2019). A necessidade de um modelo adequado tem como objetivo a previsão da mudança de condições utilizadas em escala laboratorial, bem como auxiliar a aplicação em escala industrial.

Visando essa necessidade, o modelo de pseudo-primeira ordem, expresso a partir das equações desenvolvidas originalmente por Lagergren (1898), é descrito conforme a Equação 2.1 apresentada a seguir:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Sendo  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorvato removida em um determinado tempo e a capacidade de adsorção no equilíbrio, respectivamente. Outro parâmetro é o  $t$  (min) o tempo de contato, e  $k_1$  a constante da taxa de pseudo-primeira ordem.

Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem se baseia na capacidade de adsorção do sólido no equilíbrio (Schneider, 2008). Sua expressão é fundamentada na Equação 2.2.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.2)$$

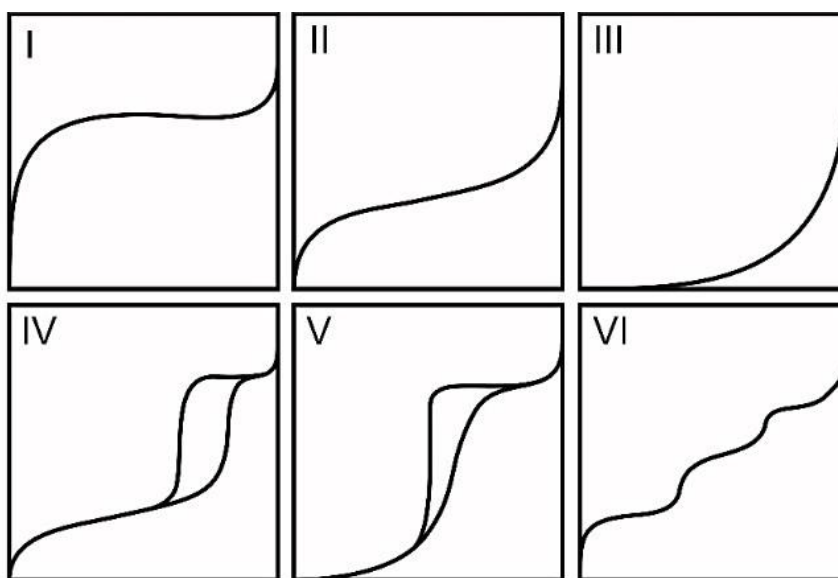
Na qual  $k_2$  é a constante cinética relacionada a taxa de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

### 2.6.2 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio

O equilíbrio ocorre quando a concentração do analito na fase líquida se mantém constante. É nessa etapa que a capacidade de adsorção pode ser determinada, onde a concentração de equilíbrio na fase fluida está em função da temperatura e de outros parâmetros físico-químicos. Desse modo, essa relação é chamada de isoterma de adsorção (Marín, 2015).

As isotermas de adsorção fornecem informações acerca do processo adsorptivo, bem como as interações entre o adsorvato e a superfície do material devido suas propriedades químicas e físicas (Pessôa, 2018). Diante de diversos sistemas existentes, há também variações de isotermas quanto a sua forma que dependem principalmente das interações adsorvente/adsorvato. Neste sentido, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classificou os sistemas gás-sólido a partir das diferenciando as formas das isotermas em seis tipos, apresentados na Figura 5 (Freitas, 2022).

Figura 5 - Tipos de isotermas pela IUPAC



Fonte: Freitas (2022)

O tipo I é caracterizado por um material microporoso, com diâmetro de poros menores que 1 nm e pode incluir mesoporos menores que 2,5 nm. Inicialmente há um

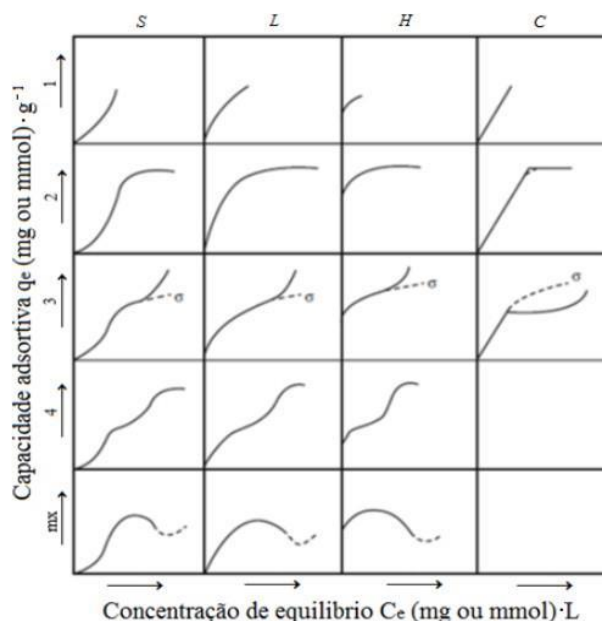
aumento rápido seguido de etapa lenta até atingir o equilíbrio, explicado pelo modelo de Langmuir.

A isoterma II é característica de adsorção física em apenas uma camada em materiais não-porosos ou que apresentam macroporos diante de baixas pressões e multicamadas em pressões elevadas, próximas do ponto de saturação. A do tipo III é apresentada diante da interação entre as moléculas do próprio adsorvato prevalecendo, quando comparada as interações entre o adsorvente e o adsorvato, tornando a adsorção desfavorável. Além delas, a isoterma do tipo IV ocorre quando há mesoporos, ocorrendo a condensação capilar no interior dos poros, que de acordo com Reis (2013) é quando ocorre o preenchimento do espaço residual do poro, permanecendo mesmo após a adsorção em multicamadas por um condensado da fase gasosa pelo menisco, na qual esse condensado capilar é frequentemente acompanhado por histerese.

A isoterma de forma V, ocorre em adsorventes meso e microporosos, semelhante ao tipo II com interações fracas entre adsorvato-adsorvente. Finalmente, a isoterma do tipo VI representa uma adsorção camada por camada em material com alta uniformidade e não-poroso, sendo a altura do degrau a representação da capacidade das camadas adsorvidas (Al-Ghouti; Da'Ana, 2020; Santos, 2021).

Além disso, Guiles *et al.* (1960) classificaram as isotermas para o sistema sólido-líquido em 4 principais classes de isotermas (S, L, H e C), e cinco subclasses (1, 2, 3, 4 e mx). A Figura 6 demonstra esses tipos de sistemas, que representam de modo geral o comportamento apresentado em cada um.

Figura 6 - Classificação isotérmica para sistemas sólido-líquido



Fonte: Giles *et al.* (1960).

Na Figura 6, as classes representam o comportamento inicial da curva enquanto os subgrupos buscam descrever a forma final de cada uma. De modo geral, a medida em que a concentração de equilíbrio aumenta para cada classe, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato também tende a aumentar a depender da disponibilidade dos sítios ativos. A concavidade para cima indica baixa adsorção em baixas concentrações (tipo S), enquanto a concavidade para cima indica que os sítios ativos são energeticamente iguais quando iniciado na origem (tipo L), e o adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato quando a quantidade inicial adsorvida é alta (tipo H). A linear, indicando a constância no número de sítios ativos ao passo em que o soluto é adsorvido (tipo C) (Freitas, 2022).

A respeito das formas superiores das curvas, no subgrupo 1 os sistemas não atingem a saturação do adsorvente, enquanto no subgrupo 2 há formação de monocamada na superfície do adsorvente, causando a saturação. No subgrupo 3 há formação da segunda camada enquanto o subgrupo 4 indica a saturação dessa segunda camada. O subgrupo *mx* representa os sistemas na qual as atrações das moléculas do soluto são maiores entre si do que entre o adsorvente-adsorvato, e esse comportamento favorece a dessorção delas (Giles *et al.*, 1960).

A descrição dos modelos matemáticos que representam os dados de equilíbrio, buscam avaliar como será o processo, se a purificação desejada de fato pode ser

obtida, as informações fundamentais para viabilidade econômica do adsorvente e a quantidade máxima de soluto que o adsorvente tem capacidade de adsorver (Pessôa, 2019).

Tal descrição da isoterma de Langmuir (1918) assume a adsorção superficial, ocorrendo em sítios ativos definidos, sendo que cada sítio é ocupado apenas por uma molécula.

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.3.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

Sendo  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) a quantidade adsorvida na fase sólida em equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) a concentração do analito na solução em equilíbrio,  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) a constante da isoterma de Langmuir relacionada com a energia de adsorção e  $q_{m\acute{a}x}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) a capacidade máxima de adsorção.

Além disso, o modelo de Freundlich (1926) é utilizado para casos na qual a superfície do adsorvente é heterogênea, possibilitando a formação de mais de uma camada durante a adsorção. O modelo assume que há uma quantidade infinita de sítios ativos, de modo a não saturar o adsorvente.

A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 2.4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Onde  $K_F$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, diretamente ligada a capacidade adsortiva, e  $n$  é o fator de heterogeneidade.

Paralelo os modelos anteriores, o modelo de Sips (1948), também conhecido como modelo de Langmuir-Freundlich, é originado pela combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Essa combinação é representada pela Equação 2.5.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_{LF}C_e^m}{1 + K_{LF}C_e^m} \quad (2.5)$$

No qual,  $K_{LF}$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é a constante de adsorção Langmuir-Freundlich, e  $m$  o parâmetro de heterogeneidade.

### 3 METODOLOGIA

Nesta seção serão descritas as metodologias necessárias que incluem a produção do biocarvão, síntese do OG, incorporação do OG ao biocarvão e produção de soluções sintéticas de furfural. Além disso, a avaliação de características do adsorvente obtido, suas técnicas e por fim os estudos de adsorção do furfural utilizando como adsorvente o biocarvão do endocarpo do açaí incorporado com óxido de grafeno.

#### 3.1 SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE FURFURAL

As soluções foram realizadas utilizando o furfural (VETEC,  $1,16 \text{ kg.L}^{-1}$ ) em álcool etílico absoluto 99,8% PA (NEON), com padrão de concentração igual a  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . A partir desta concentração ocorre a atuação em níveis inibitórios e toxicológicos aos microrganismos e seres vivos respectivamente (Monlau *et al.*, 2015; Zuriaga *et al.*, 2023). A partir desse padrão foram realizadas diluições seguindo a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), sendo as avaliações de adsorção realizadas à uma concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A quantificação foi realizada a partir da espectroscopia UV/Visível (Genesys 10  $\mu\text{V}$ ), no comprimento de onda de 278 nm (Saien; Soleymani; Moradi, 2017). A curva analítica foi obtida a partir da diluição da solução estoque com concentrações de: 3, 5, 7, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20  $\text{mg.L}^{-1}$  e  $R^2 = 0,99808$ .

#### 3.2 PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES

Os endocarpos do açaí foram obtidos em feiras livres na cidade de Belém no estado do Pará. Após coleta foi realizada a secagem a fim de remover a umidade presente e transportado em sacos até a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em Recife-PE.

##### 3.2.1 Obtenção do biocarvão

O biocarvão foi obtido em reator pirolítico em batelada cilíndrico composto por um forno tubular vertical com capacidade de atingir até  $1100^\circ\text{C}$  acoplado a um



condensador tubular reto mantido a 15 °C. O reator se encontra no Latclim/Labrefino, LITIPEG/UFPE.

A pirólise ocorreu a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e um tempo total de reação de 2 h, sendo a primeira fase até alcançar a temperatura final de 550 °C e a segunda a permanência da temperatura até a coleta a última gota de bio-óleo produzido. Utilizou-se uma atmosfera inerte com gás nitrogênio como gás de arraste a uma taxa de 10 mL.min<sup>-1</sup>, transportando os vapores para o condensador. Após passar pelo condensador, os gases condensáveis foram coletados em uma proveta ao mesmo tempo que os gases não condensáveis armazenados em um *sample bag*. Enquanto o bio-carvão e as cinzas permaneceram no fundo do forno do reator pirolítico até o recolhimento.

### 3.2.2 Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado por meio do método de Hummers modificado (Araujo *et al.*, 2018; Hummers, 1958). Em um béquer de 500 mL foram adicionados 1,0 g de grafite em pó e 25 mL de ácido sulfúrico a uma temperatura de 10 ± 3 °C. O sistema manteve-se sob agitação durante 10 min até a completa homogeneização e a temperatura permaneceu abaixo de 12°C. Em seguida, 3,0 g de permanganato de potássio (Química Moderna) foram adicionados gradativamente. Após a adição, o béquer foi transferido para uma chapa aquecedora com temperatura de 32 ± 5 °C sob agitação durante um período de 3 horas.

Posteriormente, foram adicionados 200 mL de água destilada e 35 mL de peróxido de hidrogênio (NEON, 35% PA). Então, foram adicionados 50 mL de ácido clorídrico (Química Moderna, 5% PA) e a amostra foi lavada sucessivas vezes com água destilada. Por fim a amostra foi submetida ao processo de esfoliação por meio de tratamento com ultrassom por 4 h.

A concentração da suspensão foi determinada por meio de análise termogravimétrica com secagem de um volume conhecido do material em estufa a 60°C por 12 h e posterior pesagem.

### 3.2.3 Incorporação do óxido de grafeno ao biocarvão

A incorporação do óxido de grafeno ao biocarvão foi realizada pela técnica de impregnação por evaporação modificado, descrita por Marin (2017). Inicialmente foi misturado água destilada (40 mL), óxido de grafeno (0,4 g) e biocarvão (12 g), mantendo sob agitação a 80 °C, até completar a evaporação da fase líquida. Em seguida, realizada a calcinação em forno mufla a 300 °C por aproximadamente 3 h, com rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

O biocarvão com OG foi caracterizado por: análise elementar, análise de área de superfície por isothermas BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX) e pH do ponto de carga zero (pH<sub>Pcz</sub>).

#### 3.3.1 Análise elementar

Os endocarpos do açaí foram encaminhados para o Instituto de Química na Universidade de São Paulo, para análise elementar do carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e cinzas presentes na amostra. Os dados foram obtidos através da combustão completa da amostra até a corrida cromatográfica (Aproximadamente 8 min).

O equipamento utilizado foi o espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. Limite de detecção (LD: 0,01 mg.L<sup>-1</sup>); limite de quantificação (LQ: 0,10 mg.L<sup>-1</sup>).

#### 3.3.2 Área de superfície específica medida por isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> usando o método BET

A área superficial ( $S_{BET}$ ), os volumes dos poros e seus diâmetros foram determinados pelo método de BET, a partir de curvas N<sub>2</sub>. O método, que parte da equação de Kelvin, assume o esvaziamento gradual dos poros carregados de líquido a partir da queda de pressão.

Tal caracterização da superfície do adsorvente foi determinada utilizando isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (instrumento Quantachrome, modelo NovaWin2 v2.2), na qual o analisador de área superficial foi operado a -196 °C, após a secagem da amostra sólida por 3h a 180 °C.

### **3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

Os espectros de FT-IR foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando um espectrômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21 a fim de analisar as estruturas químicas presentes na superfície externa do material.

### **3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura com EDS**

As imagens foram obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura da marca EMSA/MAS acoplada com espectrofotômetro de energia dispersiva (EDS), localizado na Universidade Federal Rural de Pernambuco, utilizando uma tensão de 20 kV e corrente de 25 mA, com ampliação de 1000x. A amostra foi colocada sob uma superfície de alumínio com fita de carbono dupla face e em seguida coberto com uma fina camada de ouro. O suporte buscou evitar as distorções das imagens, causadas pelo surgimento de cargas na superfície do material.

### **3.3.5 Difração de raios-X**

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada a fim de determinar as fases cristalinas do biocarvão com óxido de grafeno. Para isso, foi usado um difratômetro Bruker D8 avançado, operando a 30 kV e 30 mA de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ), trabalhando na faixa de  $2\theta$  de 5° a 80° com passo de 0,05° e intervalos de tempo de 2 s.

### **3.3.6 Análise termogravimétrica**

As análises TG e DTG foram realizadas no LITPEG (UFPE), com rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> com vazão de nitrogênio gasoso de 25 mL.min<sup>-1</sup> elevando a temperatura até 1000 °C.

### 3.3.7 Determinação do pH do ponto de carga zero

A determinação do pH do ponto de carga zero foi realizada de acordo com a metodologia adaptada de Mahmood *et al.* (2011). Foi adicionado 0,1 g do material adsorvente em 50 mL da solução de cloreto de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, com diferentes condições de pH inicial (2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 12). A correção do pH inicial foi realizada utilizando a solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. As soluções foram mantidas sob agitação de 200 rpm por 24h em incubadora shaker, em temperatura ambiente. Ao final foi realizado a filtragem das amostras e medido o pH de cada filtrado.

## 3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados a fim de avaliar o perfil cinético e de equilíbrio do adsorvente e suas interações com o furfural.

### 3.4.1 Efeito entre a relação massa do adsorvente e volume da solução

A fim de avaliar a quantidade ideal de massa do adsorvente e sua relação com a quantidade adsorvida, foram pesadas diferentes massas do biocarvão com OG (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 g) sendo adicionadas a 25 mL da solução de furfural com dosagem de 2, 4, 6, 8, 10 g. L<sup>-1</sup>, permanecendo sob agitação de 200 rpm durante 180 min. A capacidade adsortiva foi calculada utilizando a Equação 3.1.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V_L}{m_{ads}} \quad (3.1)$$

### 3.4.2 Estudo cinético de adsorção

Para obtenção da curva cinética, as soluções foram mantidas em contato por diferentes tempos (5, 10, 15, 30, 45, 60 e 90 min) e analisadas as concentrações no espectro UV-Vis. A concentração inicial de furfural utilizada de 20 mg.L<sup>-1</sup> e uma razão de adsorvente/volume escolhido a partir do resultado obtido, a 30 °C e 200 rpm. Os

dados experimentais foram ajustados para os modelos de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não linearizados. Além disso, foi utilizado o *Teste F*, a fim de analisar a precisão dos modelos.

### **3.4.3 Estudo do equilíbrio adsorativo**

A fim de se obter as isotermas, o adsorvente foi adicionado ao frasco de Erlenmeyer contendo 25 mL da solução estoque de furfural com concentrações de 2, 5, 8, 11, 14, 17 e 20 mg.L<sup>-1</sup>. Os recipientes foram mantidos a aproximadamente 30°C sob agitação constante até alcançar o equilíbrio. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados a fim de se ajustarem aos dados obtidos, conforme descrito no item 2.6.2.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram discutidos para melhor compreensão do adsorvente utilizado, suas características após a incorporação do óxido de grafeno, e suas interações com o furfural.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Foi realizado o estudo acerca da caracterização do biocarvão com OG afim de identificar as variações causadas pela incorporação do OG ao material, em relação a estrutura de poros do adsorvente e a química de superfície após esse processo.

#### 4.1.1 Análise elementar

O resultado da análise elementar para a semente do açaí crua está destacado na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação da análise elementar para o caroço do açaí

Amostras	%C	%H	%O	%N	%Cinzas	Fonte
Caroço do açaí	45,16	5,95	46,14	0,89	1,75	Autor (2023)
Caroço do açaí 2	43,29	5,98	47,59	1,25	1,89	Feitoza <i>et al.</i> (2022)

Fonte: O autor (2023)

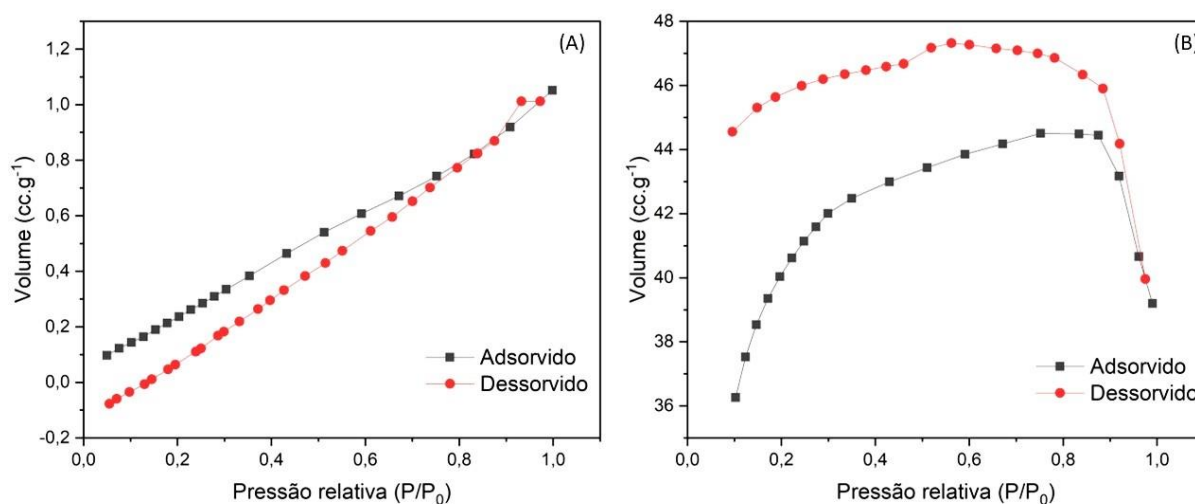
Na Tabela 3, quando se comparado o caroço do açaí utilizado com a amostra usada por Feitoza *et al.* (2022), aplicado na formação do biocarvão, verifica-se que as duas amostras possuem uma quantidade de carbono e oxigênio semelhantes, com quantidades elevadas destes elementos. A biomassa do açaí apresentou 45,16% de carbono, 5,95% de hidrogênio e 46,14% de oxigênio.

Um maior teor de carbono indica que a estrutura aromática se torna dominante após a pirólise. O teor de cinzas na amostra do caroço (1,75%) é comumente atribuído ao composto inorgânico deixado após pirólise na atmosfera de ar sintético. Esse teor obtido foi muito pequeno, quando comparado as outras frações, indicando que há poucos compostos inorgânicos na amostra, que podem ser removidos após incorporação do OG ao biocarvão. Além disso, tais valores potencializam esse resíduo para utilização como precursor na preparação do biocarvão, tornando o material mais poroso (Feitoza *et al.*, 2022).

#### 4.1.2 Área de superfície específica medida por isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> usando o método BET

A classificação e a quantificação da estrutura dos poros do material foram determinadas a partir da aplicação dos modelos propostos por BET e Barret, Joyner e Halenda (BJH). As isotermas do biocarvão e do biocarvão com OG estão expostas na Figura 7.

Figura 7 – Isotherma de adsorção/dessorção para o biocarvão (A) e o biocarvão com OG (B).



Fonte: O autor (2023)

Devido ao sistema ser gás-sólido, as isotermas da Figura 7 podem ser comparadas com a classificação determinada pela IUPAC (Figura 4). Para a isoterma

do material (Figura 7A), há semelhança com o tipo II, indicando fisissorção em monocamada entre a molécula de N<sub>2</sub> e o biocarvão. Além disso, o material (B) a isoterma possui o comportamento semelhante ao tipo IV, possuindo apenas um ponto de inflexão, característico de materiais mesoporosos. Esse tipo de isoterma possui mesoporos menores quando comparado ao biocarvão, refletido no volume dos poros, completamente reversíveis.

Através da Figura 7 constata-se também que o gás desorve a uma pressão relativa menor (0,09573) que a adsorvida (0,10245), apenas no biocarvão com OG (Figura 7B). Esse fenômeno é resultado da condensação capilar nas estruturas de mesoporos, e como consequência, quanto maior a diferença entre as curvas maior a distribuição de mesoporos no material (Rashid; Yusup, 2017). A área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros para os adsorventes biocarvão e biocarvão com OG na análise de adsorção/dessorção do N<sub>2</sub> estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados da análise microporosimétrica dos adsorventes estudados

<b>Amostras</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro dos poros (nm)</b>
Biocarvão	5,417	0,009	3,115
Biocarvão com OG	3,327	0,003	3,794

Em que: OG é o óxido de grafeno

Fonte: O autor (2023).

Como pode ser observado na Tabela 4, após a incorporação do óxido de grafeno a área superficial foi reduzida em 38,6%. O volume e o diâmetro dos poros da amostra de biocarvão (0,009 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 3,115 nm) e biocarvão com OG (0,003 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 3,794 nm) respectivamente obtidos apresentaram resultados aproximados. Para o adsorvente incorporado houve um aumento de 21,8% acerca do diâmetro em comparação ao biocarvão, podendo ser atribuído ao arranjo na qual o OG se deposita sobre a superfície do biocarvão.

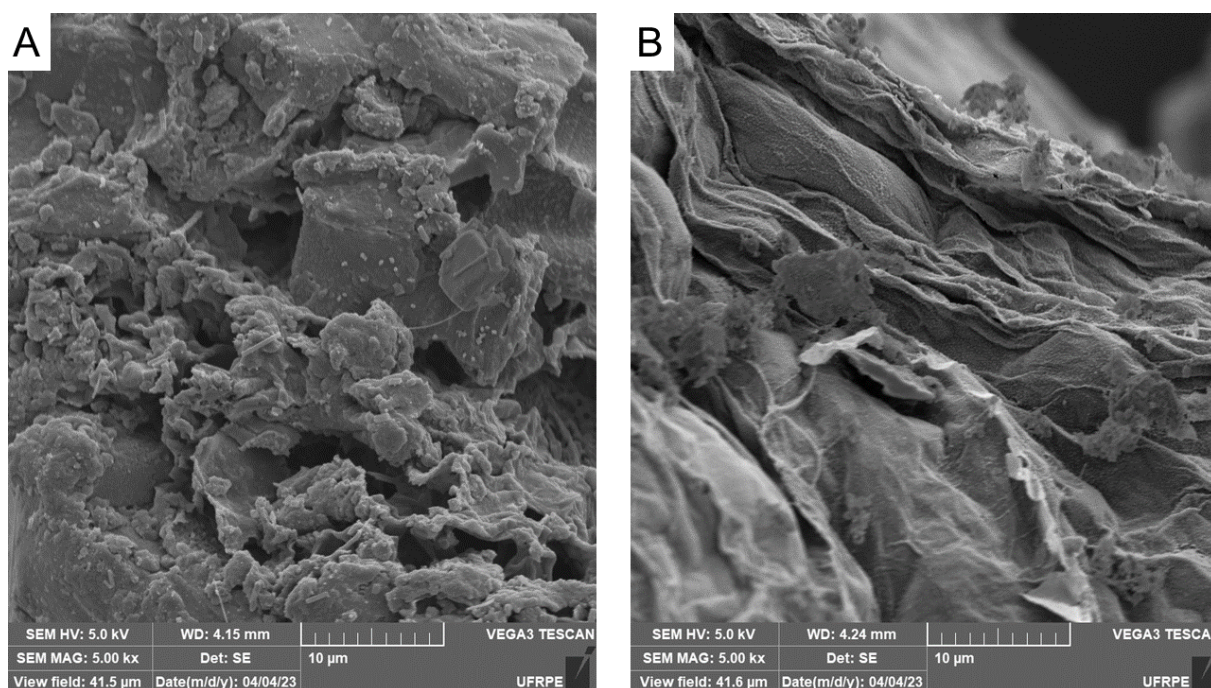


Tais resultados foram semelhantes aos obtidos por Guerreiro *et al.* (2022), utilizando biocarvão do açaí pirolisado a 450°C. Para área superficial, o valor obtido foi de 4,88 m<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> enquanto o volume dos poros foi 1,56 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e o diâmetro dos poros de 1,81 nm. Os resultados obtidos foram associados principalmente a microporos pelos diâmetros menores que 2 nm, quanto para ambos os adsorventes produzidos os diâmetros ultrapassam este limite, sendo caracterizado como mesoporoso.

#### 4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplado com EDS

O estudo de caracterização do biocarvão com OG foi realizado a fim de identificar as modificações nos poros e superfície do material, onde ocorreu a adsorção observado na Figura 8.

Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de biocarvão (A) e biocarvão com OG (B)



Fonte: O autor (2023).

Como observado na Figura 8, a amostra A do biocarvão apresentou poros aparentes, com superfície enrugada o que possivelmente facilita o processo adsorativo

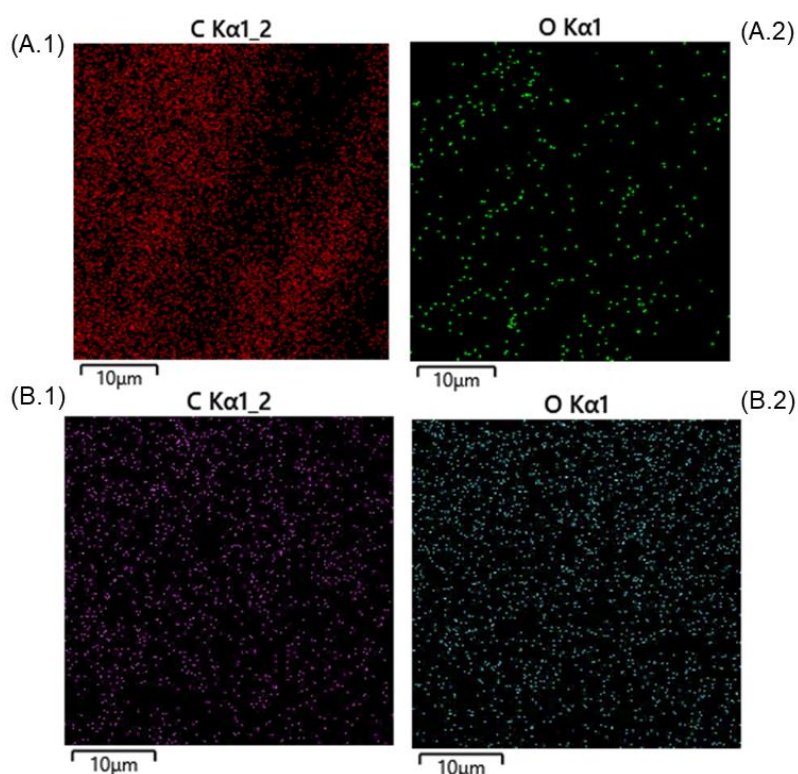
devido a disponibilidade de poros. Em contrapartida o biocarvão com OG (B) não apresentou poros aparentes.

A ausência de poros aparentes na estrutura do adsorvente B está provavelmente associada a etapa de incorporação do óxido de grafeno, que formou um filme na superfície externa do biocarvão. Além disso, outra possível causa dessa ausência de poros está ligada a etapa de carbonização na etapa de calcinação a temperatura de 300°C.

Como consequência do fechamento dos poros a superfície se tornou áspera, reduzindo a área superficial como observado por Nascimento (2018) com carvão vegetal da semente do açaí, e por Rosli *et al.* (2018) utilizando caules de bambu como matéria-prima.

Além disso, a Figura 9 apresenta a análise EDS do carbono e oxigênio presentes na superfície da amostra de biocarvão e biocarvão com OG.

Figura 9 - EDS do Carbono (1) e Oxigênio (2) na superfície do biocarvão (A) e do biocarvão com OG (B)



Fonte: O autor (2023).

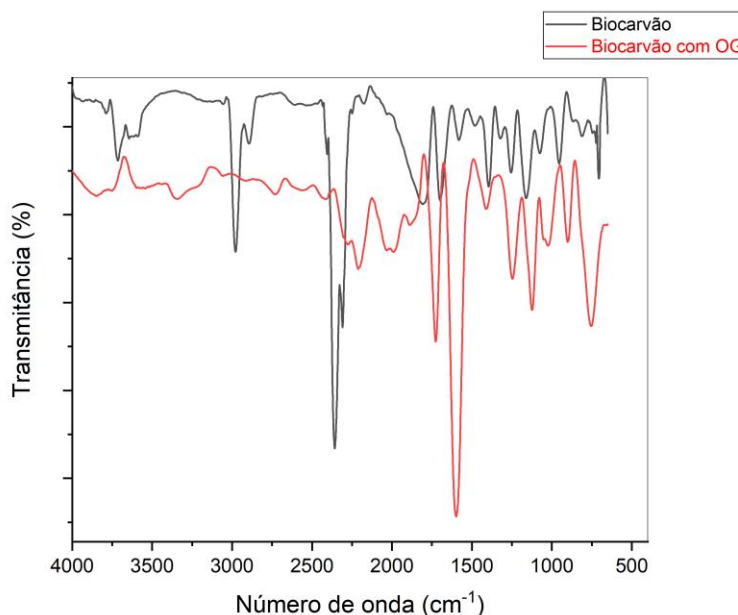
É possível notar sinais de carbono e oxigênio na superfície de ambos materiais produzidos, levando em consideração os elementos presentes na fita de carbono

usados para realização da análise. Dessa forma, é observada uma boa dispersão dos elementos sobre essa superfície do adsorvente B, quando comparado ao adsorvente A que apresentou maior concentração de carbono (Figura 9 A.1) em algumas localidades do espectro, bem como baixa quantidade de oxigênio disperso na superfície. O aumento notório nos sinais de oxigênio pode indicar a incorporação do OG depositado na superfície da amostra e caracterizado pela elevada quantidade de grupos funcionais oxigenados, assim como a distribuição dos carbonos devido a calcinação.

#### 4.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

O FT-IR apresentado na Figura 5, mostra a análise para o biocarvão e o biocarvão com OG, onde são observadas bandas características de ambos adsorventes indicando a impregnação.

Figura 10 - Espectro FT-IR para amostras de biocarvão e biocarvão com óxido de grafeno (OG)



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 10 verifica-se que o biocarvão apresentou 3 bandas principais, escolhidas a fim de representar a amostra de maneira abrangente, em 2350, 2920 e 1810  $\text{cm}^{-1}$ , sendo características de um material lignocelulósico. Em 2350  $\text{cm}^{-1}$ , a

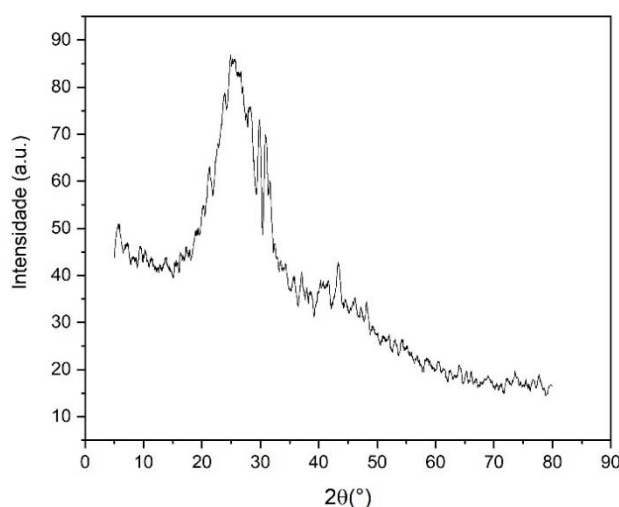
banda está relacionada a presença de C-H, indicando a pirólise incompleta, assim como em  $2920\text{ cm}^{-1}$ . A banda de  $1810\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C-C, característico de carvão e variando a intensidade de acordo com a estrutura cristalina do material (Kraus *et al.*, 2023; Souza *et al.*, 2023).

Ao incorporar o óxido de grafeno ao biocarvão, as 3 principais bandas foram em  $1620$ ,  $1630$  e abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . A banda de  $1620\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a ligação C=C, bem como vibrações do grupo C=O em  $1630\text{ cm}^{-1}$  e deformações de C-H abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, o pico relacionado a C-H reduziu significativamente, em  $2350\text{ cm}^{-1}$  indicando possivelmente o fechamento dos poros aparentes assim como observado na análise da microscopia eletrônica de varredura (Araújo, 2018).

#### 4.1.5 Difração de raios-X

A análise da difração de raios-X foi realizada a fim de estudar a mudança na estrutura do biocarvão após a incorporação do óxido de grafeno, comparando com a literatura os difratogramas já existentes acerca do biocarvão. O difratograma do adsorvente é apresentado na Figura 11.

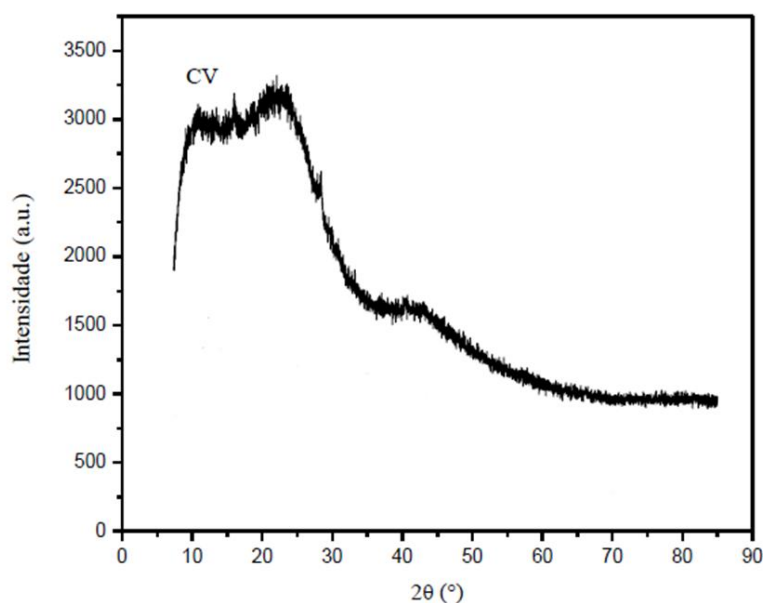
Figura 11 - Difratograma de raios-X para amostra de biocarvão com óxido de grafeno



Fonte: O autor (2023).

O difratograma em estudo apresenta duas reflexões amplas entre 20-30° e 40-50° correspondentes aos picos (002) e (100) da estrutura do grafite, tendo em vista que estes picos são característicos de estruturas de carbono de microcristais tipo grafite (Araújo, 2018). A Figura 12 apresenta o difratograma do carvão vegetal do açaí de Pessoa (2018).

Figura 12 - Difratograma do carvão vegetal do açaí



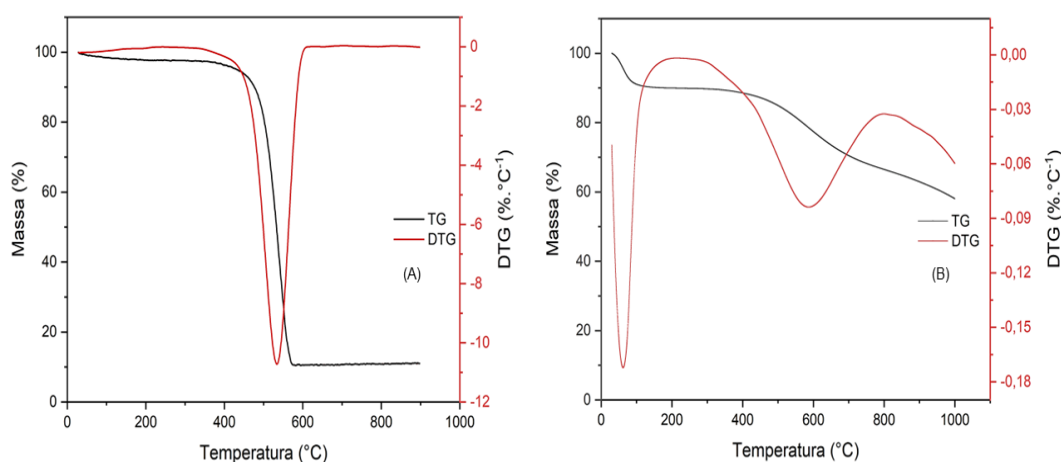
Fonte: Adaptado de Pessoa (2018)

A partir Figura 12, pode-se observar que a incorporação do OG não alterou a morfologia do biocarvão. Verifica-se os mesmos picos característicos do carvão, em 20-30° e 40-50°, menos ruidosos que indica que os planos cristalinos também não foram alterados.

#### 4.1.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica buscou estudar a estabilidade térmica da amostra após impregnação. A estabilidade térmica das amostras antes do procedimento de adsorção foi caracterizada por TG/DTG como observado na Figura 13.

Figura 13 - Curva de TG e DTG para amostras de biocarvão (A) e biocarvão com OG (B)



Fonte: O autor (2023).

De acordo com as curvas de TG/DTG apresentadas na Figura 13, verificou-se que o biocarvão com OG apresentou perda de massa de 30°C a 1000°C, se dividindo em dois estágios de perda de massa significativas vistas pela curva DTG. Enquanto as curvas TG/DTG relacionadas ao biocarvão apresentou apenas um estágio de perda de massa significativa.

A respeito da amostra de biocarvão com OG, a primeira perda de massa de 8,5% em torno de 91°C relacionado a evaporação de umidade presente na amostra. A segunda perda, de 12,30% ocorreu entre 440 e 620 °C podem ser atribuídas a decomposição de diferentes compostos orgânicos voláteis presentes no adsorvente.

Sobre a amostra de biocarvão, houve apenas um estágio entre 440 e 620°, atribuído novamente a decomposição de compostos orgânicos voláteis. Tais compostos voláteis são constituídos principalmente de metano (CH<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Jain; Tripathi; 2015).

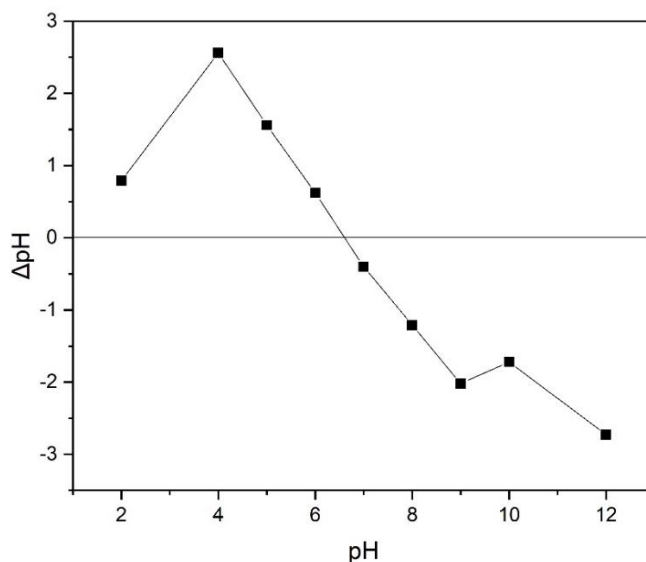
#### 4.1.7 Determinação do pH do ponto de carga zero

O pH<sub>PCZ</sub> é fundamental para identificar o valor no qual a carga da superfície líquida é zero, onde há o equilíbrio de cargas negativas e positivas nesta superfície. O comportamento do adsorvente em solução pode ser previsto a partir das conclusões



obtidas no estudo da análise. Diante disso, o  $pH_{PCZ}$  para o biocarvão com OG pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 -  $pH_{PCZ}$  para o biocarvão com OG



Fonte: O autor (2023).

Conforme pode ser verificado na Figura 14, o valor do pH obtido na análise foi 6,6 para o biocarvão com óxido de grafeno. Resultados próximos foram obtidos por Nascimento (2019), com  $pH_{PCZ}$  de 6,03 usando o biocarvão do endocarpo do açaí. O aumento no pH do adsorvente, quando comparado com a literatura, pode ter sido provocado pelos grupos oxigenados presentes na superfície do material.

Para o pH da solução maior que o  $pH_{PCZ}$ , a carga na superfície é negativa favorecendo a adsorção de cátions, porém quando o pH da solução é menor que o  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial é positiva resultando no favorecimento da adsorção de ânions (Galiassi; Coringa; Coringa, 2023).

## 4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

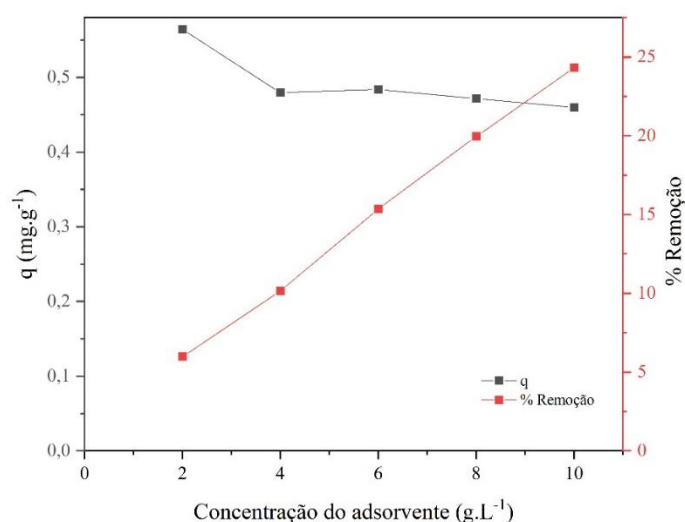
Os ensaios de adsorção foram realizados a fim de avaliar a interação do adsorvente com o furfural. Tal avaliação foi determinada a partir da relação massa do adsorvente e volume da solução, que determinou a massa ideal para realização dos estudos adsorptivos. Além disso, afim de obter o tempo mínimo no qual o biocarvão

com OG remove o furfural foi realizada a cinética, e em conjunto a isso foi realizado o equilíbrio para obter as isotermas.

#### 4.2.1 Relação massa do adsorvente e volume de solução

A partir da relação entre a massa do adsorvente e o volume de solução foi determinada a massa ideal do adsorvente, afim de ser aplicada nos estudos de cinética e equilíbrio, como visto na Figura 15.

Figura 15 - Relação massa de adsorvente e volume de solução



Fonte: O autor (2023)

Na Figura 15 pode ser observada a porcentagem de remoção e a capacidade adsorptiva. Nela, é possível verificar que as curvas se intersectam em 9 g.L<sup>-1</sup>, sendo o volume das soluções iniciais fixas logo a massa ideal para realização dos estudos posteriores é de 0,225 g de biocarvão com OG.

Além da determinação da massa ideal, o gráfico fornece informação acerca dos outros parâmetros como a capacidade adsorptiva no ponto de interseção correspondente a 0,465 mg.g<sup>-1</sup> bem como a porcentagem de remoção de 22,3% do contaminante em solução.

Quando o resultado obtido é comparado com os de Nascimento (2019), com relação massa/volume de 7g.L<sup>-1</sup>, sendo a capacidade adsorptiva de aproximadamente 80 mg.g<sup>-1</sup>. Dessa forma, o material desenvolvido apresentou capacidade

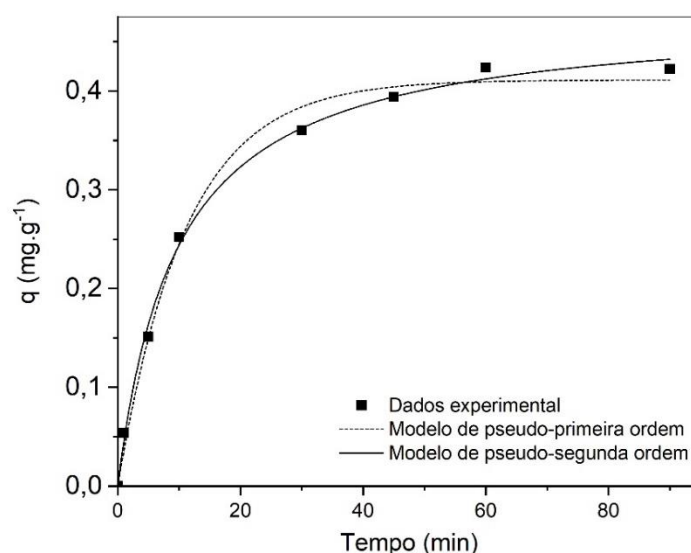


extremamente baixa de adsorver o contaminante, implicando também na utilização de uma massa maior para ser capaz de remover o furfural do etanol.

#### 4.2.2 Cinética de adsorção

O estudo da cinética adsorptiva teve como objetivo determinar o tempo para alcançar o equilíbrio na remoção do furfural, além de determinar a capacidade de adsorção do biocarvão conforme Figura 16.

Figura 16 - Cinética de adsorção do furfural no biocarvão com OG



Fonte: O autor (2023).

Foi observado na Figura 16 o aumento na quantidade adsorvida de furfural com o aumento do tempo até alcançar o equilíbrio. O tempo em que este equilíbrio ocorre é 60 minutos, com capacidade adsorptiva neste tempo de 0,42 mg.g<sup>-1</sup>. Tais resultados são determinados pela quantidade de poros disponível na superfície do material, sendo reduzido a medida em que o processo adsorptivo ocorre. Os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais e *teste F*

Modelos	Parâmetros	Resultados
Pseudo-primeira ordem	q (mg.g <sup>-1</sup> )	0,4111 ± 0,0088
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0905 ± 0,0079
	R <sup>2</sup>	0,9932
Pseudo-segunda ordem	q (mg.g <sup>-1</sup> )	0,4780 ± 0,0092
	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	9,5874 ± 0,7458
	R <sup>2</sup>	0,9974
<i>Teste F</i>	F <sub>cal</sub>	1,09
	F <sub>tab</sub>	4,28

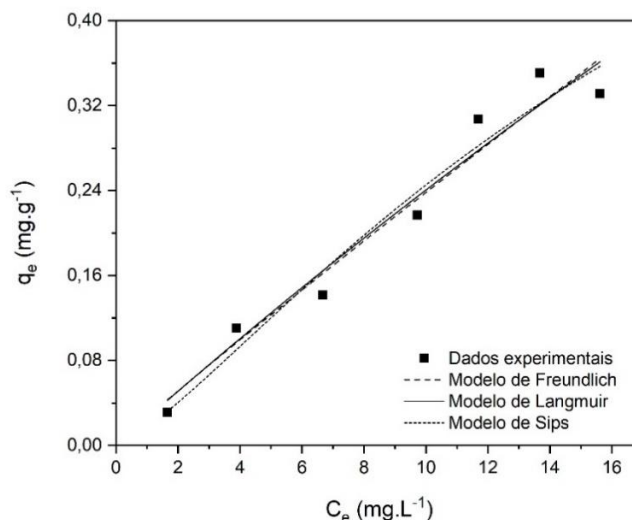
Fonte: O autor (2023).

A tabela 5 apresentou que ambos os modelos descreveram o fenômeno de adsorção tendo como base os R<sup>2</sup> similares. Porém, o *teste F* aprofundou a avaliação de desempenho dos modelos ajustados aos dados, já que os valores de capacidade adsorptiva foram próximos, bem como os R<sup>2</sup>. O valor obtido de F<sub>cal</sub> foi de 1,09, enquanto para o F<sub>tab</sub> de 4,28, ou seja, F<sub>cal</sub> < F<sub>tab</sub> com nível de confiança de 95%. Dessa forma, não há diferença significativa entre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para o sistema utilizado.

#### 4.2.3 Equilíbrio de adsorção

Afim de descrever a distribuição das moléculas que formam o adsorvato entre a fase sólida e líquida, quando o sistema alcança o equilíbrio, foram utilizadas isotermas de adsorção. Sob formas não lineares, foram ajustados três modelos aos dados obtidos, como observado na Figura 17.

Figura 17 – Curvas de equilíbrio de adsorção do furfural no biocarvão com OG



Fonte: O autor (2023).

As isotermas de adsorção observadas na Figura 17 apresentaram o perfil crescente proporcional ao aumento da concentração no estado de equilíbrio. Os parâmetros após os ajustes, tais como coeficiente de determinação ( $R^2$ ), capacidade máxima de adsorção e outras constantes obtidas para tais modelos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio adsorptivo determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados obtidos experimentalmente

Modelos	Parâmetros	Resultados
Freundlich	$K_F \text{ (mg.g}^{-1}\text{).(mg.L}^{-1}\text{)}^{-1/n_F}$	$0,02651 \pm 0,00916$
	$n_F$	$0,95365 \pm 0,13717$
	RSS	0,0039
	$R^2$	0,95686
Langmuir	$q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$3,37109 \pm 6,71054$
	$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$0,00768 \pm 0,01677$
	RSS	0,00379
	$R^2$	0,9581
Sips	$q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$0,84923 \pm 1,10661$
	$K_{LF} \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$0,02032 \pm 0,01453$
	$m$	$-0,30091 \pm 0,63223$
	RSS	0,00354
	$R^2$	0,96086

Em que:  $q_{\max}$  é a capacidade adsortiva máxima no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $[(\text{mg.g}^{-1}).(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}]$ );  $n$  (Freundlich) é a intensidade de adsorção;  $K_{LF}$  é a constante da isoterma de Langmuir-Freundlich ( $\text{L.mg}^{-1}$ ),  $m$  é o grau de heterogeneidade do sistema,  $\text{RSS}$  é a soma residual dos quadrados, e  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

Fonte: O autor (2023).

O modelo que melhor se adequou aos dados obtidos experimentalmente foi o modelo de Sips, devido ao maior valor de coeficiente de determinação (0,96086) e menor soma residual dos quadrados (0,00354), apresentando capacidade adsortiva máxima de adsorção de  $0,85 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $m$  menor que 1.

Porém, apesar de ser o modelo que se adequou melhor aos dados obtidos apresentou desvio-padrão de  $\pm 1,10661$ , ou seja, o intervalo de variação é muito grande. Como valor de  $q_{\max}$  foi de  $0,8492 \text{ mg.g}^{-1}$ , devido a esse desvio-padrão alto, o valor da capacidade adsortiva pode ser nulo o que indica que não ocorreu adsorção. Não apenas do modelo de Sips, mas também o de Langmuir apresentou valor de desvio-padrão extremamente alto ( $\pm 6,71054$ ) para o  $q_{\max}$  de  $3,37109 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Com esses resultados, o valor da capacidade adsortiva pode ser nulo, podendo indicar que não ocorreu adsorção.

## 5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e apresentados nesse trabalho, foi possível estudar a estrutura do biocarvão com OG, obtido através da utilização do resíduo do açaí pirolisado. Neste estudo foram avaliadas, além das características físicas e químicas do material proposto, a eficiência do adsorvente na remoção do furfural e sua capacidade na adsorção, considerando a sustentabilidade no desenvolvimento do processo.

Inicialmente, o caroço utilizado apresentou características promissoras para a produção do biocarvão, principalmente com alto teor de carbono em sua estrutura, característico de uma biomassa lignocelulósica. Após pirólise, tendo em vista as condições e objetivando a obtenção de bio-óleo, o biocarvão obtido apresentou rugosidade aparente que facilita a adsorção, porém ao incorporar o OG foi formado um filme que reduziu a área superficial do material de 5,4 para 3,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Os grupos funcionais oxigenados do OG apresentaram boa dispersão, e característicos de um material adsorvente, especialmente para remoção de aldeído, que faz parte da estrutura do furfural.

De acordo com as condições operacionais estudadas, a relação m/V igual a 9 g.L<sup>-1</sup> garantiu a alta capacidade adsorptiva alinhada a alta porcentagem na remoção, sendo o pH natural da solução suficiente para ocorrer a atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e o contaminante.

Diante dos resultados discutidos no estudo cinético, a interação entre o adsorvente e o adsorvato ocorreu em apenas 60 minutos, com capacidade adsorptiva máxima de 0,478 mg.g<sup>-1</sup>. Dentre os modelos utilizados para compreender o fenômeno, ambos se apresentaram adequados aos dados obtidos experimentalmente, com  $F_{cal} < F_{tab}$ , ou seja, os desvios-padrões não são significativamente diferentes. Tal avaliação foi realizada com 95% de confiança.

No estudo de equilíbrio, o modelo de Sips apresentou melhor ajuste aos dados, apresentando capacidade adsorptiva máxima de 0,84923 mg.g<sup>-1</sup>. Porém tal modelo apresentou variação da capacidade adsorptiva de  $\pm 1,10661$  mg.g<sup>-1</sup>, ou seja, pode não ter adsorvido o furfural no material.

Desse modo, o presente trabalho estudou o biocarvão do endocarpo do açaí com OG como adsorvente e constatou que ele possuiu baixa capacidade adsorptiva para tratar o furfural, o que pode ter ocorrido devido a presença do anel furânico.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, Nitin Kumar et al. Anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production and digestate valorization. **Chemosphere**, v. 295, mai. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133893>. Acesso em: 28 out. 2023.
- AHMED, Shams Forruque et al. Utilization of nanomaterials in accelerating the production process of sustainable biofuels. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, p. 1-19, fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102894>. Acesso em: 27 out. 2023.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, p. 122383, 2020.
- AMIN, M.; CHUNG, E.; SHAH, H. H. Effect of different activation agents for activated carbon preparation through characterization and life cycle assessment. International **Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 20, 25 ago. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-022-04472-6>. Acesso em: 11 nov. 2023.
- ANBIA, M.; MOHAMMADI, N. A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions. **Desalination**, v. 2, p. 150-153, 2009.
- ARAÚJO, Caroline Maria Bezerra. **Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- ATIKU, Y. M.; ABDULSALAM, S.; MOHAMMED, J.; AHMED, S. I. Conversion of Cellulosic Biomass to Bioethanol through Fermentation Using Native Microorganisms: A Review. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 27, 3 set. 2023.
- BARNES, Paul W. *et al.* Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future. **University of Wollongong**, 2019.

Disponível em:

<https://ro.uow.edu.au/cgi/viewcontent.cgi?article=1796&context=smhpapers1>.

Acesso em: 7 nov. 2023.

BEDRYK, Olesja *et al.* Industrial experience in using cyclic distillation columns for food grade alcohol purification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 192, p. 102-109, 25 fev. 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.02.026>. Acesso em: 8 nov. 2023.

BÍBLIA, N. T. Filipenses 4:13. In: Bíblia Sagrada. Tradução de Fernando. 3ª Edição. São Paulo - SP: Editora Mundo Cristão, NVT, 2023.

BINIAZ, Parisa; ROOSTAIE, Tayebe; RAHIMPOUR, Mohammad Reza. 3 -

Biofuel purification and upgrading: using novel integrated membrane technology.

**Advances in Bioenergy and Microfluidic Applications**, p. 69-86, 5 fev. 2021.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821601-9.00003-0>. Acesso em: 8 nov. 2023.

BOSQUESI, P.; A. Almeida; L. Blau; R. Menegon; J. Santos; M. Chung.

Toxicidade de fármacos nitrofurânicos. **Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.**, 2008, v. 29, n.3, p. 231-238.

BOURSCHEIT, Aldem. **Caroços do açaí movem economias na Amazônia**: De fornos industriais a bebidas, o uso das sementes reduz impactos ambientais e climáticos na floresta equatorial. 5 set. 2023. Disponível em:

<https://oeco.org.br/reportagens/carocos-do-acai-movem-economias-na-amazonia/#:~:text=A%20semente%20soma%20at%C3%A9%2085%25%20do%20peso%20do%20fruto.&text=Professor%20no%20Instituto%20Federal%20do,com%20tantos%20caro%C3%A7os%20de%20a%C3%A7%C3%AD%E2%80%9D>. Acesso em: 1 nov. 2023.

BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. Adsorption. **Encyclopedia**

**Britannica**, 27 Feb. 2023, <https://www.britannica.com/science/adsorption>. Acesso em: 10 nov. 2023.

CARVALHO, Rafael Stefenoni de. **Avaliação da produção de furfural a partir da xilose utilizando catalisadores de nióbio**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018.

CHEN, Xia *et al.* Causality analysis of the impacts of petroleum use, economic growth, and technological innovation on carbon emissions in Bangladesh.

**Energy**, v. 267, 15 mar. 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126565>. Acesso em: 7 nov. 2023.

CIOC, Răzvan C. *et al.* Efficient synthesis of fully renewable, furfural-derived building blocks via formal Diels–Alder cycloaddition of atypical addends. **Green Chemistry**, 31 ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D3GC02357E>. Acesso em: 7 nov. 2023.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar. **Safra 2023/2024**, Brasília, v. 11, ed. 2, 2023.

Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 27 out. 2023.

COZZI, Laura; GOULD, Tim. World Energy Outlook 2023. **International Energy Agency**, França, p. 5-347, 2023. Disponível em:

<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>. Acesso em: 26 out. 2023.

DALAL, C.; GARG, A. K.; JAIN, N.; NAZIRUDDIN, A. R.; PRAJAPATI, R. K.; CHOUDHARY, S. K.; SONKAR, S. K. Sunlight-assisted photocatalytic degradation of azo-dye using zinc-sulfide embedded reduced graphene oxide.

**Solar Energy**, v. 251, p. 315-324, 24 jan. 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.01.017>. Acesso em: 13 nov. 2023.

DASH, Bandita; MOHANTY, Jayashree. Effect of chemical pre-treatment on bioethanol production from defoliated dried neem (*Azadirachta Indica*) leaves.

**Materials Today: Proceedings**, 20 maio 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.138>. Acesso em: 28 out. 2023.

DIMOS, Konstantinos *et al.* Effect of Various Pretreatment Methods on Bioethanol Production from Cotton Stalks. **Fermentation** 2019, v. 5, 1 jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/fermentation5010005>. Acesso em: 31 out. 2023.



DUTTA, Saikat et al. Improved Graphene-Oxide-Derived Carbon Sponge for Effective Hydrocarbon Absorption and C–C Coupling Reaction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 23 jul. 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02053>. Acesso em: 2 nov. 2023.

ELVAS, Thaísa Magalhães. **Estudo do processo adsorptivo utilizando-se biocarvão e carvão ativado para remoção por adsorção de benzeno, tolueno e p-xileno**. Orientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti. 2022.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) -

Universidade Federal de Pernambuco, 2022. Disponível em:

<https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/47673/1/TCC%20-%20Tha%C3%ADsa%20Magalh%C3%A3es%20Elvas.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2024.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Perspectivas para o mercado brasileiro de combustíveis no curto prazo**. Brasília, DF. 2023.

ENERGY INSTITUTE. Statistical Review of World Energy. **Energy Institute**, n. 72, p. 2-60, 1 maio 2023. Disponível em: <https://www.energyinst.org/statistical-review>. Acesso em: 26 out. 2023.

FALZLZADEH, M.; ANSARIZADEH, M.; LEILI, M. Data of furfural adsorption on nano zero valent iron (NZVI) synthesized from Nettle extract. **Data in Brief**, v. 16, p. 341-345, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.11.035>. Acesso em: 9 nov. 2023.

FANG, Kai; YANG, Rendang. A comparison on the efficiency of raw activated carbon, oxidized, and sulfurized adsorbents for furfural adsorption. **Alexandria Engineering Journal**, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.10.047>. Acesso em: 28 out. 2023.

FEITOZA, Uendel dos Santos, Pascal S. Thue, Eder C. Lima, Glaydson S. dos Reis, Navid Rabiee, Wagner S. de Alencar, Beatris L. Mello, Younes Dehmani, Jörg Rinklebe, and Silvio L. P. Dias. 2022. Use of Biochar Prepared from the Açaí Seed as Adsorbent for the Uptake of Catechol from Synthetic Effluents.

**Molecules** 27, no. 21: 7570. <https://doi.org/10.3390/molecules27217570>. Acesso em: 11 nov. 2023.

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.

FERREIRA, Emilly Bezerra Candido. **Revisão da capacidade adsorptiva do biocarvão na remoção de hidrocarbonetos do petróleo**. Orientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2023.

FIELD, J. L.; RICHARD, T. L.; SMITHWICK, E. A. H.; LYND, L. R. Robust paths to net greenhouse gas mitigation and negative emissions via advanced biofuels. **Biological Sciences**, 24 ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1920877117> . Acesso em: 13 nov. 2023.

FIORANELLI, Anselmo; BIZZO, Waldir A. Generation of surplus electricity in sugarcane mills from sugarcane bagasse and straw: Challenges, failures and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 186, out. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113647>. Acesso em: 28 out. 2023.

FORNARO, D. H., dos Santos, J. A., & Marjotta-Maistro, M. C. (2023). Funcionamento da renovacalcMD: uma visão aplicada à produção do etanol de primeira geração. **Revista De Gestão E Secretariado (Management and Administrative Professional Review)**, 14(4), 5437–5459. <https://doi.org/10.7769/gesec.v14i4.1990> .

FREITAS, Raissa A. **Adsorção dos fármacos paracetamol e propranolol utilizando casca de amendoim como adsorvente**. 2022. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2022.

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

GALIASI, G. R. R.; CORINGA, E. A. O.; CORINGA, J. E. S. Capacidade adsorptiva do biocarvão de resíduo da acerola (*Malpighia emarginata D.C*) para emprego em tratamento terciário de efluentes. **XIV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, 2023. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.55449/congea.14.23.IX-003>. Acesso em: 28 dez. 2023.

GAMA, Aldirene. **Sedeme se reúne com representante da Fiepa e produtores de açaí da região**. 16 jun. 2023. Disponível em:  
<https://www.agenciapara.com.br/noticia/44633/sedeme-se-reune-com-representante-da-fiepa-e-produtores-de-acai-da-regiao>. Acesso em: 1 nov. 2023.

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, 2018.

GHOSH, S.; FALYOUNA, O.; MALLOUM, A.; OTHMANI, A.; BORNMAN, C.; BEDAIR, H.; ONYEAKA, H.; AL-SHARIFY, Z. T.; JACOB, A. O.; MIRI, T.; OSAGIE, C.; AHMADI, S. A general review on the use of advance oxidation and adsorption processes for the removal of furfural from industrial effluents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 331, 25 dez. 2021. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111638>. Acesso em: 8 nov. 2023.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Jounal of Molecular Liquids**, v. 288, 15 ago. 2019.

HOSSAIN, M.A., Chen, S. Nexus between Human Development Index (HDI) and CO2 emissions in a developing country: decoupling study evidence from Bangladesh. **Environ Sci Pollut Res** 28, 58742–58754 (2021). Disponível em:  
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-14822-5> . Acesso em: 7 nov. 2023.

HU, S.; XU, K. Physicochemical technologies for HRP and risk control. **High-Risk Pollutants in Wastewater**, p. 169-207, 2020. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3>. Acesso em: 10 nov. 2023.

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.

KALINKE, Cristiane; BERGAMINI, Márcio F. **Biochar quimicamente ativado: um inusitado material para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos**. 11 nov. 2020. Disponível em: <https://www.quimica.ufpr.br/paginas/lpq/biochar-quimicamente-ativado-um-inusitado-material-para-o-desenvolvimento-de-sensores-eletroquimicos/>. Acesso em: 2 fev. 2024.

KHOUNANI, Zahra *et al.* Assessing the environmental impacts of furfural production in a poplar wood biorefinery: A study on the role of mannitol concentration and catalyst type. **Industrial Crops & Products**, 1 ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117230>. Acesso em: 28 out. 2023.

KRAUS, S.; MUMBACH, G. D.; SILVA, J. C. G.; ALVES, J. L. F.; LAQUA, L. A. C.; MACHADO, R. A. F. Comportamento térmico e identificação simultânea dos produtos voláteis resultantes da pirólise da semente do butiá por TGA–FTIR. **Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia**, 2023.

KURNIA, Irwan *et al.* Enhanced adsorption capacity of activated carbon over thermal oxidation treatment for methylene blue removal: kinetics, equilibrium, thermodynamic, and reusability studies. **Royal Society of Chemistry**, v. 13, p. 220-227, 7 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d2ra06481b>. Acesso em: 2 nov. 2023.

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.

LEÃO, Tiago Scarabelli Veloso *et al.* Eficiência energética: a utilização de combustíveis no processo de calcinação. *Conexão ci.: r. cient. UNIFOR-MG*, Formiga, v. 8, n. 2, p. 01-15, jul./dez. 2013. Disponível em: <https://periodicos.uniformg.edu.br:21011/ojs/index.php/conexaociencia/article/view>

[w/210/330#:~:text=Esta%20efici%C3%Aancia%20se%20caracteriza%20por,um%20no%20processo%20produtivo%20estudado](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121097). Acesso em: 2 nov. 2023.

LI, Guo-Bi *et al.* Efficient purification of bioethanol by an ethanol-trapping coordination network. **Separation and Purification Technology**, v. 293, 15 jul. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121097>. Acesso em: 8 nov. 2023.

LI, Hailong *et al.* Machine-learning-aided thermochemical treatment of biomass: a review. **Biofuel Research Journal**, v. 10, p. 1786-1809, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.18331/BRJ2023.10.1.4>. Acesso em: 27 out. 2023.

LI, S.; YANG, Y.; SHAN, H.; ZHAO, J.; WANG, Z.; CAI, D.; QIN, P.; BAEYENS, J.; TAN, T. Ultrafast and ultrahigh adsorption of furfural from aqueous solution via covalent organic framework-300. **Separation and Purification Technology**, v. 220, p. 283-292, 1 ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.072>. Acesso em: 9 nov. 2023.

LIU, C. G.; XIAO, Y.; XIA, X. X.; ZHAO, X. Q.; PENG, L.; SRINOPHAKUN, P.; BAI, F. W. Cellulosic ethanol production: Progress, challenges and strategies for solutions. **Biotechnology Advances**, v. 37, 2019.

LIU, T.; ANIAGOR, C. O.; EJIMOFOR, M. I.; MENKITI, M. C.; WAKAWA, Y. M.; LI, J.; AKBOUR, R. A.; YAP, P. S.; LAU, S. Y.; JEEVANANDAM, J. Recent developments in the utilization of modified graphene oxide to adsorb dyes from water: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2023.

LUCARINI, A. C.; FERREIRA, N. L.; SOUZA, C. D.; FRANCISCO, F. P. L.; FONSECA, I. R.; ROSSI, L. G.; FERREIRA, V. M. Estudo da remoção de inibidores de fermentação após tratamento ácido e enzimático de palha de cana. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, 2017. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/download/2446941603022017095/pdf/10689>. Acesso em: 8 dez. 2023.

M&M - MEIO & MENSAGEM. **Efeitos da mudança climática e o papel das empresas no combate**. 16 jun. 2023. Disponível em:

<https://www.meioemensagem.com.br/proxima/efeitos-da-mudanca-climatica>.

Acesso em: 7 nov. 2023.

MA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Exportação brasileira de etanol sobe 26,3% em 2022, para 2,43 bilhões de litros**. 2023. Disponível em:

<https://www.novacana.com/noticias/exportacao-brasileira-etanol-sobe-26-3-2022-2-43-bilhoes-litros-120123>. Acesso em: 13 nov. 2023.

MAJD, M. M.; KERMANI, V. K.; GHALANDARI, V.; ASKARI, A.; SILLANÄÄ, M.

Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review

(2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, 15 mar. 2022.

MARIN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**.

Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

MARK, Sigma-Aldrich. **Furfural**. 2023. Disponível em:

<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/319910>. Acesso em: 17 nov. 2023.

MATIAS, Beatriz dos Santos. **Análise de ciclo de vida aplicado ao projeto de uma planta de desidratação de etanol**. 2023. Trabalho de conclusão de curso

(Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2023. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11422/20294>.

Acesso em: 28 out. 2023.

MAZABA, A. V.; SÁNCHEZ, J. A. R.; SANTOYO, M. C.; MORAL, S.;

RODRÍGUEZ, J. G.; USCANGA, M. G. A. Multi-response optimization of acid hydrolysis in sugarcane bagasse to obtain high xylose concentration. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.

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.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Etanol: Uma fonte de energia renovável**. Brasília, DF. 2021.

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.

MOURA, Everaldo S. **Inspeção e processos aplicados na fabricação de vasos de pressão de 4m³ para armazenamento de gás liquefeito de petróleo**. 2023. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Ânima Educação, 2023. Disponível em: <https://repositorio.animaeducacao.com.br/items/c7e52067-a9bc-4867-a382-d5d70304ae36>. Acesso em: 8 dez. 2023.

MOURA, I. A. A.; DANTAS, J.; FIGUEIREDO, N. A. C.; CAVALCANTI, I. L. R.; SILVA, M. C. D. Produção do etanol lignocelulósico proveniente da bananicultura: métodos de pré-tratamento utilizados. **Recursos Naturais: Energia de Biomassa Florestal**, 31 mar. 2021.

NAKATA, K., FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, **Journal of Photochemistry and Photobiology**. Photochemistry Reviews, vol. 13, n. 3, 2012

NASCIMENTO, Bruna Figueredo. **Adsorção de furfural em carvão ativado do endocarpo de açaí**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

NASFi, M. Unraveling transport phenomena and chemical kinetics during biomass fast pyrolysis. **Chemical and Process Engineering**. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2023. English. (NNT : 2023EMAC0006). (tel-04203178). Acesso em: 1 nov. 2023.

NEGRÃO, Djanira R. *et al.* Inorganics in sugarcane bagasse and straw and their impacts for bioenergy and biorefining: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 1-14, set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111268>. Acesso em: 27 out. 2023.

NEMR, A. E.; SHOAIB, A. G. M.; SIKAILY, A. E.; MOHAMED, A. E. D. A.; HASSAN, A. F. Evaluation of Cationic Methylene Blue Dye Removal by High Surface Area Mesoporous Activated Carbon Derived from *Ulva lactuca*.

**Environmental Processes**, v. 8, p. 311-332, 13 jan. 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40710-020-00487-8>. Acesso em: 10 nov. 2023.

NIMANGRE, Laxman S. *et al.* ETHANOL PRODUCTION, PURIFICATION, AND ANALYSIS TECHNIQUES. **International Journal of Creative Research Thoughts**, v. 9, 7 jul. 2021.

NOBREGA, R. Q. **Síntese e caracterização de carvão ativado do resíduo do cacau (*theobroma cacao*) para a remoção de furfural**. 2021. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/ PB, 2021. Disponível em:

[https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id\\_trabalho=11051107](https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=11051107). Acesso em: 8 nov. 2023.

NORRRAHIM, Mohd Nor Faiz *et al.* Chemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for the Production of Bioproducts: An Overview. **Applied Science and Engineering Progress**, v. 14, 8 jul. 2021. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.14416/j.asep.2021.07.004>. Acesso em: 31 out. 2023.

NOVACANA. **Propriedades Físico-Químicas do etanol**. 2023. Disponível em: <https://www.novacana.com/noticias/propriedades-fisico-quimicas>. Acesso em: 14 dez. 2023.

OLIVEIRA, F. R.; PATEL, A. K.; JAISI, D. P.; ADHIKARI, S.; LU, H.; KHANAL, S. K. Environmental application of biochar: Current status and perspectives.

**Bioresource Technology**, v. 246, 17 nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122>. Acesso em: 11 nov. 2023

OLIVEIRA, Marcel de Campos. Influência de diferentes nutrientes no desenvolvimento do processo fermentativo sobre os reflexos no envelhecimento da cachaça: uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Tecnologia**,



**Educação e Ciências Ambientais**, v. 2, 2023. Disponível em:

<https://revista.uemg.br/index.php/ambciencias/article/view/6620>. Acesso em: 31 out. 2023.

PAN, Shiyu et al. Technoeconomic and environmental perspectives of biofuel production from sugarcane bagasse: Current status, challenges and future outlook. **Industrial Crops and Products**, v. 188, 15 nov. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115684>. Acesso em: 28 out. 2023.

PAULAI, F. R.; SERRANO, S. H. P.; TAVARES, L. C. Aspectos mecanísticos da bioatividade e toxicidade de nitrocompostos. **Química Nova**, v. 32, 2009.

PESSÔA, Thiago Sabino. **Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2019.

PHIRI, J., GANE, P., MALONEY, T.C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, **Materials Science and Engineering**, p. 9-28, 2017.

PIOVANI, Juliane Taise; TRIGOSO, Federico Bernadino Morante. Perspectivas Energéticas no Brasil e no mundo. **Engenharias - automação, robótica, metrologia e energia - volume 2: estudos e tendências**, v. 2, 3 out. 2023. 9, p. 133-149. DOI 10.37885/230212200. Disponível em: <https://www.editoracientifica.com.br/artigos/perspectivas-energeticas-no-brasil-e-no-mundo>. Acesso em: 26 out. 2023.

QUEIROZ, J. B. Microbiologia Industrial. 3. ed. Rio de Janeiro: **Guanabara Koogan**, 2018. p. 195-196

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 474–486, 2017.

REIS, Danielle C. N. S. P. SANTOS, Victor H. **Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando a remoção**

**de íons Cd(ii) e Pb(ii) em sistema de mistura binária.** 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2021. 2013. Monografia (Especialista em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) - Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ, 2013.

RITCHIE, Hannah; ROSADO, Pablo. Fossil Fuels. **Our World in Data**, 2022. Disponível em: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>. Acesso em: 5 nov. 2023.

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

SAIEN, Javad; SOLEYMANI, Ali Reza; MORADI, Mehrdad. Homogenous persulfate and periodate photochemical treatment of furfural in aqueous solutions. **CLEAN - Soil ir Water**, p. 1-10, 17 mar. 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/312405846\\_Homogenous\\_Persulfate\\_and\\_Periodate\\_Photochemical\\_Treatment\\_of\\_Furfural\\_in\\_Aqueous\\_Solutions](https://www.researchgate.net/publication/312405846_Homogenous_Persulfate_and_Periodate_Photochemical_Treatment_of_Furfural_in_Aqueous_Solutions). Acesso em: 3 fev. 2024.

SÁNCHEZ, J.; CURT, M. D.; ROBERT, N.; FERNÁNDEZ, J. Chapter Two - Biomass Resources. **The Role of Bioenergy in the Bioeconomy**, 2019.

SANTANA, Joana Eliza de; ANDRADE, Fábio Gabriel Silva de; FERREIRA, Aldebarão Fausto; GHISLANDI, Marcos Gomes; SOBRINHO, Maurício Alves da Motta. Isotherms, kinetics and thermodynamics of industrial dye acid red 27 adsorption on Sugarcane Bagasse Ash. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-15, 2 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-31917-x>. Acesso em: 2 fev. 2024.

SANTOS, R. K. S.; NASCIMENTO, B. F.; ARAÚJO, C. M. B.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; BRUCKMANN, F. S.; RHODEN, C. R. B.; DOTTO, G. L.; OLIVEIRA, M. L. S.; SILVA, L. F. O.; SOBRINHO, M. A. M. Removal of chloroquine from the aqueous solution by adsorption onto açaí-based biochars: Kinetics, thermodynamics, and phytotoxicity. **Journal of Molecular Líquids**, v. 383, 1 ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122162>. Acesso em: 11 nov. 2023.

SANTOS, Victor H. **Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando a remoção de íons Cd(ii) e Pb(ii) em sistema de mistura binária**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

SHARMA, V.; NARGOTRA, P.; SHARMA, S.; BAJAJ, B. K. Efficient bioconversion of sugarcane tops biomass into biofuel-ethanol using an optimized alkali-ionic liquid pretreatment approach. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, 11 nov. 2020.

SHEN, Guannan et al. High titer cellulosic ethanol production from sugarcane bagasse via DLCA pretreatment and process development without washing/detoxifying pretreated biomass. **Renewable Energy**, v. 186, mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.01.062>. Acesso em: 27 out. 2023.

SICA, Pietro *et al.* Quantitative and qualitative evaluation of novel energy cane accessions for sugar, bioenergy, 1 G, and 2 G ethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 203, p. 1-10, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117163>. Acesso em: 27 out. 2023.

SILVA, Matheus Almeida. **Modelagem e simulação de desintoxicação de licores simulados de pré-tratamento via adsorção em carvão ativado**. Rio Grande do Norte, Brasil, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/50602>. Acesso em: 28 out. 2023.

SILVA, S.B.; FREITAS, J. S.; SILVA, L. H. S.; SANTOS, R. M.; TRINDADE, L. R.; GONÇALVES, M. A. S.; MARTINS, L. H. S.; SILVA, N. S.; SILVA, D. A. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA SEMENTE DO AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA). **58º Congresso Brasileiro de Química**, 2018. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/10/2111-26601.html>. Acesso em: 11 nov. 2023.

SILVA, Vanessa Almeida da. **UFRJ desenvolve projeto para purificação de etanol**. 23 jun. 2020. Disponível em: <https://conexao.ufrj.br/2020/06/ufrj-desenvolve-projeto-para-purificacao-de-etanol/>. Acesso em: 2 nov. 2023.

SILVA, Yuri Leon dos Santos. **Produção de carvão vegetal e ativação térmica a partir de resíduos de bambu (*Bambusa vulgaris*) para adsorção de Cobre (II)**. Orientador: Alacid do Socorro Siqueira Neves 2019. 72 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia) – Campus Universitário de Ananindeua, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2019. Disponível em: <http://bdm.ufpa.br/jspui/handle/prefix/1565>. Acesso em: 02 nov. 2023.

SINGH, Smrita *et al.* Bio-Alcohol: Production, Purification, and Analysis Using Analytical Techniques. **Biofuel Extraction Techniques**, 28 abr. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781119829522.ch9>. Acesso em: 8 nov. 2023.

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

SOARES, L.B., Santana, M.B., da Silveira, J.M. *et al.* Evaluating the Production of Second-Generation Ethanol by *Spathaspora passalidarum* Immobilized on Sugarcane Bagasse. **Bioenerg. Res.** (2023). <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10634-2>

SOUZA, A. C.; OLIVEIRA, M. M.; SILVA, R. R. Caracterização da qualidade do carvão de Recife, Pernambuco, Brasil, por espectroscopia FTIR. **Revista Brasileira de Engenharia Química Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 225-234, 2023.

SUN, Q.; WU, K.; ZHANG, J.; SHENG, J. Construction of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composites as selective magnetically recyclable photocatalysts under visible light irradiation. **Nanotechnology**, 2019. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ab116a/meta>. Acesso em: 12 nov. 2023.

VAGRAS, Douglas; FOLHAPRESS. **Açaí brasileiro vira febre fora do país e ganha o mundo**: Maior produtor mundial de açaí, Brasil registrou aumento 132,5% nas exportações do fruto; mais de 90% da produção é do Pará, principal mercado consumidor. Minas Gerais: Douglas Vagras, 15 out. 2023. Disponível em: [https://www.em.com.br/app/noticia/economia/2023/10/15/internas\\_economia,157](https://www.em.com.br/app/noticia/economia/2023/10/15/internas_economia,157)

6667/acai-brasileiro-vira-febre-fora-do-pais-e-ganha-o-mundo.shtml. Acesso em: 1 nov. 2023.

WANG, H.; LI, Z.; YAHYAUI, S.; HANAFY, H.; SELIEM, M. K.; PETRICIOLET, A. B.; DOTTO, G. L.; SELLAUI, L.; LIA, Q. Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, 1 ago. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128116>. Acesso em: 10 nov. 2023.

WANG, Qiang *et al.* Exploring the role of nuclear energy in the energy transition: A comparative perspective of the effects of coal, oil, natural gas, renewable energy, and nuclear power on economic growth and carbon emissions. **Environmental Research**, v. 221, 15 mar. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115290>. Acesso em: 7 nov. 2023.

WANG, Shanli *et al.* Enhancing catalytic ozonation activity of aluminum oxide via fluorine-doping engineering for water purification. **Separation and Purification Technology**, 28 out. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125383>. Acesso em: 8 nov. 2023.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Chemical Safety Data Sheet: Furfural**. 2018. Disponível em: [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=pt&p\\_card\\_id=0276&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=pt&p_card_id=0276&p_version=2). Acesso em: 7 nov. 2023.

XIANG, H.; DAI, K.; KOU, J.; W, G.; ZHANG, Z.; LI, D.; CHEN, C.; WU, J. Selective adsorption of ferulic acid and furfural from acid lignocellulosic hydrolysate by novel magnetic lignin-based adsorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 307, 7 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122840>. Acesso em: 9 nov. 2023.

XIANG, Houle *et al.* Selective adsorption of ferulic acid and furfural from acid lignocellulosic hydrolysate by novel magnetic lignin-based adsorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 307, 15 fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122840>. Acesso em: 2 nov. 2023.

YAO, Bang et al. Catalytic hydrolysis of corncob for production of furfural and cellulose-rich solids: Product characterization and analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 168, 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106658>. Acesso em: 31 out. 2023.

YONG, Khai Jie *et al.* Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 161, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106458>. Acesso em: 7 nov. 2023.

YUAN, M.; LIU, Z.; TIAN, N.; DONG, J. X.; SHI, Q. Confinement effect and efficient adsorption of furfural onto ZIF-8-derived microporous carbon. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 98, p. 1166-1174, 31 jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.7325>. Acesso em: 9 nov. 2023.

ZHANG, Hong Yang et al. Bioethanol Production Based on *Saccharomyces cerevisiae*: Opportunities and Challenges. **Fermentation**, p. 1-14, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/fermentation9080709>. Acesso em: 27 out. 2023.

ZURIAGA, Estefanía *et al.* Evaluation of the toxicity profiles of three families of solvents from biomass: levulinate, lactate and furfural derivatives. **Green Chemistry**, v. 25, 15 ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D3GC01669B>. Acesso em: 7 nov. 2023.