



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**RIANN DE QUEIROZ NÓBREGA**

**DESTOXIFICAÇÃO DE FURFURAL PRESENTE EM LICOR LIGNOCELULÓSICO  
POR MEIO DA ADSORÇÃO VIA CARVÃO ATIVADO**

João Pessoa - PB

2018

**RIANN DE QUEIROZ NÓBREGA**

**DESTOXIFICAÇÃO DE FURFURAL PRESENTE EM LICOR LIGNOCELULÓSICO  
POR MEIO DA ADSORÇÃO VIA CARVÃO ATIVADO**

Trabalho Final de Curso apresentado a Universidade Federal da Paraíba-UFPB, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva

João Pessoa - PB

2018

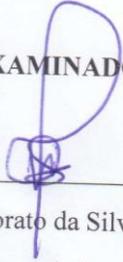
**RIANN DE QUEIROZ NÓBREGA**

**DESTOXIFICAÇÃO DE FURFURAL PRESENTE EM LICOR LIGNOCELULÓSICO  
POR MEIO DA ADSORÇÃO VIA CARVÃO ATIVADO**

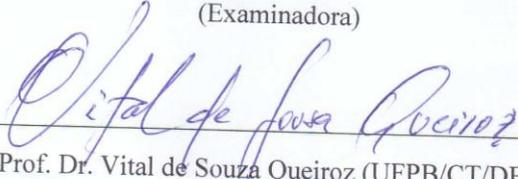
Trabalho Final de Curso apresentado à  
Universidade Federal da Paraíba como  
requisito necessário para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 19 de junho de 2018

**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva (UFPB/CT/DEQ)  
(Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dra. Josilene de Assis Cavalcante (UFPB/CT/DEQ)  
(Examinadora)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Vital de Souza Queiroz (UFPB/CT/DEQ)  
(Examinador)

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

N754d Nobrega, Riann de Queiroz.

Destoxificação De Furfural Presente Em Licor  
Lignocelulósico Por Meio Da Adsorção Via Carvão Ativado  
/ Riann de Queiroz Nobrega. - João Pessoa, 2018.  
48 f. : il.

Orientação: : Prof Flávio Luiz Honorato da Silva.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. 1. Adsorvente 2. bagaço 3. hidrólise 4. furfural. I.  
Prof Flávio Luiz Honorato da Silva. II. Título.

UFPB/BC

A todas as mulheres presentes na minha vida. Em especial, à vovó e à Amanda, que me apoiaram, intensivamente, nessa jornada.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar o dom da vida e me segurar nos momentos mais difíceis.

Ao meu pai, Elcimar, que sempre foi fonte de inspiração para mim. Está sempre me mostrando que, com pequenas atitudes, podemos sim mudar o mundo.

À mainha, pelo carinho e amor.

À vovó, Maria José, e a minha tia, Elciane, que estiverem sempre comigo me apoiando e aconselhando. Vocês foram peças fundamentais para essa conquista.

À Consuelo, que foi uma mãe para mim. Me ensinou e educou como um filho. Meu muito obrigado.

À Amanda, com quem compartilho desde o início as dificuldades da vida acadêmica, pela sua compreensão e força dada a mim nos momentos que mais precisei. Obrigado por todo amor, carinho, paciência e dedicação. Sem o seu amor e apoio, eu não chegaria ao final desta etapa.

À minha sogra, Elenilda, por ser detentora do melhor café que existe. Obrigado por me proporcionar uma segunda família.

Aos meus amigos, Felipe e Jonathan, que sempre estiveram comigo, enfrentando todas as adversidades do curso.

Aos amigos que ajudaram de alguma forma na realização desse trabalho: Ana, Lorena, Felipe e Débora

Ao Prof. Flávio que, desde o início do curso, foi meu incentivador e abriu as portas das pesquisas acadêmicas. Pela orientação, no decorrer desses anos, meu muito obrigado.

Aos professores Josilene de Assis Cavalcante e Vital de Souza Queiroz, por terem aceito o convite para fazer parte da banca examinadora desse trabalho.

“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito.”

Martin Luther King

## RESUMO

Por consequência dos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis aliado ao grande descarte de produtos agroindústrias, tem-se verificado o aproveitamento e a geração de bioprodutos de valores financeiramente viáveis, como, por exemplo, a produção de etanol de segunda geração. Tal produção é realizada pela reutilização de materiais lignocelulósicos, uma vez que estes apresentam quantidades significativas de açúcares aproveitados posteriormente no processo fermentativo. Nativo das regiões litorâneas do Brasil, o caju é uma das frutas mais consumidas pelos brasileiros. São cerca de 250 mil toneladas de amêndoas e 2 milhões de toneladas de pedúnculo produzidos anualmente. Todavia, grande parte da produção do pedúnculo é perdida ou muitas vezes não utilizada, resultando em um desperdício de 85%. O bagaço do pedúnculo do caju passa, inicialmente, por um pré-tratamento via hidrólise ácida para garantir a separação seletiva dos constituintes desse resíduo. Contudo, durante a hidrólise, são liberados produtos indesejáveis ao processo fermentativo, como o ácido acético, 5-hidroxiacetilfurfural e furfural. Este trabalho tem como objetivo geral a destoxificação de furfural por meio da adsorção utilizando o carvão ativado como principal adsorvente. Os estudos de adsorção foram conduzidos em sistema de batelada, utilizando uma solução sintética com 0,1% de furfural e pH =4. O efeito da relação massa de adsorvente por volume de adsorvato e tempo de contato foram avaliados. Utilizando uma massa de 5 g, o carvão ativado adsorveu  $88,5 \pm 1,9\%$  do furfural presente em na solução sintética. Foram feitos estudos cinéticos e verificou-se que o tempo para a reação entrar em equilíbrio foi de aproximadamente 15 minutos. O carvão ativado pulverizado mostrou-se bastante eficiente no processo de adsorção do furfural, removendo 91,3% do inibidor fermentativo do licor proveniente da hidrólise ácida do bagaço.

**Palavras-chave:** Adsorvente. Bagaço. Hidrólise. furfural.

## ABSTRACT

Bioproducts of financial viable values, such as the second generation ethanol, have been produced and used as a consequence of the environmental problems caused by the fossil fuels combined with the large disposal of agroindustrial products. The production of second generation ethanol is carried out by the reuse of lignocellulosic materials, since these have significant amounts of sugars subsequently used in the fermentation process. Native of the coastal region of Brazil, cashew is one of the fruits most consumed by Brazilians. About 250 thousand tons of almonds and 2 million tons of peduncle are produced annually. However, much of the peduncle production is lost or often unused, resulting in a waste of 85%. The peduncle cashew bagasse initially passes through a pretreatment through acid hydrolysis to ensure the separation of its constituents. Nevertheless, during the hydrolysis, undesirable products are released into the fermentation process, such as acetic acid, 5-hydroxymethylfurfural and furfural. This work has as main objective the detoxification of furfural by adsorption using activated carbon as the main adsorbent. The adsorption studies were conducted in a batch operating system using a 0.1% furfural synthetic solution at pH = 4. The effect of the adsorbent mass ratio per adsorbate volume through time was evaluated. Using a mass of 5 g of adsorbent, the activated carbon adsorbed  $88.5 \pm 1.9\%$  of the furfural present in the synthetic solution. Kinetic studies were conducted and it was found that the time for the reaction to reach equilibrium was approximately 15 minutes. The pulverized activated carbon was very efficient in the process of adsorption of furfural, removing 91.3% of the fermentative inhibitor derived from the bagasse acidic hydrolysis.

**Keywords:** Adsorbent. Bagasse. Hydrolysis. Furfural.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da cadeia linear de celulose, enfatizando sua unidade de repetição (celobiose). .....	18
Figura 2- Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses. ....	19
Figura 3 – Representação das estruturas do caju. ....	20
Figura 4 - Efeito do pré-tratamento ácido nos materiais lignocelulósicos. ....	22
Figura 5 - Representação do furfural e possíveis nomenclaturas. ....	24
Figura 6 - Ilustração do processo da adsorção. ....	25
Figura 7– Representação de carvão ativo pulverizado (>80 mesh). ....	29
Figura 8- Ilustração das etapas da ativação química. ....	29
Figura 9 - Fluxograma apresentando cada uma das etapas de processamento do licor pré-hidrolisado. ....	32
Figura 10 - Obtenção do licor e do bagaço do pedúnculo do caju pela hidrólise ácida em um reator de 20 L AU/E-20, Regmed Indústria Técnica Ltda. ....	33
Figura 11 - Capacidade de adsorção de furfural pelo carvão ativado em relação à variação de massa do adsorvente. ....	37
Figura 12- Percentual de remoção do furfural pelo carvão ativado em relação à variação de massa do adsorvente. ....	38
Figura 13- Cinética de adsorção do furfural pelo adsorvente carvão ativado. ....	39
Figura 14 -Cinética de adsorção do furfural pelo carvão ativado pela capacidade de adsorção (mg/g). ....	39
Figura 15 - Modelo cinético pseudo-segunda ordem para o carvão ativado. ....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais características dos processos de adsorção física e química.....	26
Tabela 2 – Classificação do tamanho dos poros de acordo com a IUPAC. ....	28
Tabela 3- Parâmetros cinéticos da adsorção de furfural pelo carvão ativado. ....	40
Tabela 4 -Caracterização do licor negro antes e após adsorção. ....	41

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Objetivo Geral.....	17
1.2. Objetivos Específicos .....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
2.1. Resíduos Lignocelulósicos .....	18
2.2.1. Celulose .....	18
2.2.2. Hemicelulose .....	19
2.2.3. Lignina.....	20
2.3. Pedúnculo do caju .....	20
2.4. Etanol .....	21
2.5. Pré-tratamento.....	21
2.5.1. Pré-tratamento com ácidos .....	22
2.5.2. Inibidores .....	23
2.6. Adsorção .....	24
2.6.1. Quimissorção e fisissorção .....	25
2.6.2. Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	27
2.7. Adsorventes .....	28
2.8. Carvão Ativado .....	29
2.9. Cinética de Adsorção .....	30
2.9.1. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	30
2.9.2. Modelo de pseudo-segunda ordem .....	31
3. METODOLOGIA.....	32
3.2. Hidrólise do bagaço do pedúnculo de caju em reator de 20L.....	33
3.3. Preparo das soluções sintéticas de furfural .....	33
3.4. Determinação da curva de calibração do furfural .....	34
3.5. Caracterização do licor negro .....	34
3.6. Ensaio de adsorção .....	34
3.6.1. Cinética do carvão ativado .....	35
3.7. Adsorção do inibidor furfural no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.2. Efeitos da variação da massa do adsorvente.....	37
4.3. Cinética de adsorção .....	38

4.4. Adsorção do inibidor furfural no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju	41
5. CONCLUSÃO.....	42
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	43

## 1. INTRODUÇÃO

Em consequência das atividades industriais neste século XXI, fica evidente que as necessidades energéticas no mundo, em sua maioria, ainda são baseadas nos combustíveis fósseis, tais como o carvão mineral, gás natural e, em especial, o petróleo. Porém, as reservas desses combustíveis são finitas e as suas atividades de exploração e produção, principalmente em áreas offshore, têm o potencial de causar uma grande variedade de acidentes ambientais graves, como o caso da plataforma Deepwater Horizon, da British Petroleum, a qual foi responsável pelo vazamento de 3,9 milhões de barris no Golfo do México. Além dos impactos ambientais, a instabilidade econômica dos oligopólios desses combustíveis ocasiona a procura incessante por fontes alternativas capazes de proporcionar energia limpa e financeiramente viável.

Dessa forma, uma fonte importante e promissora para a produção de combustíveis renováveis (etanol) é o material lignocelulósico, principalmente os resíduos agroindustriais, tais como resíduos do processamento da palma (dendê), bagaço de cana, resíduos municipais, palha de milho, trigo, arroz, limão, laranja, entre outros, sendo essas as fontes mais usadas e pesquisadas na atualidade (HAMELINCK, HOOIJDONK e FAAIJ, 2005; RABELO et al., 2011).

São produzidos milhões de toneladas de biomassa lignocelulósica anualmente, porém a maior parte é descartada, provocando um acúmulo de matéria orgânica na natureza. No Brasil, a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada anualmente é de 597 milhões de toneladas (LEITÃO et al., 2010).

Os resíduos lignocelulósicos são constituídos de carboidratos polimerizados (celulose e hemicelulose) e lignina, apresentando pequenas quantidades de extrativos e sais minerais (ROCHA & SILVA, 2006). As composições desses materiais variam e são constituídos principalmente por celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%). Tais constituintes podem ser convertidos em energia, produtos químicos e alimentos (KUMAR & SINGH 2008).

A celulose, principal constituinte da parede celular vegetal, é o composto orgânico mais abundante na terra. É representada por um homopolímero de cadeia linear formado por unidades de  $\beta$ -D- glicose unida entre si. A unidade repetitiva da celulose, denominada celobiose, contém

seis grupos hidroxilas que estabilizam ligações de hidrogênio intra e intermolecular (SILVA et al., 2009; SUMMERSCALES et al., 2010).

A hemicelulose é um polissacarídeo com baixa massa molar, interceptado por microfibrilas de celulose que favorecem a elasticidade e evitam que as microfibrilas se toquem. Corresponde de 10 a 40% da matéria seca dos resíduos lignocelulósicos. (TAMARINI et al., 2004). É dividida em pentosanas (xilose e arabinose) e hexanas (galactose, manose e glucose) que possuem, respectivamente, as fórmulas gerais  $C_5H_8O_4$  e  $C_6H_{10}O_5$ . (SILVA et al., 2009; SUMMERSCALES et al., 2010).

A lignina é um biopolímero que constitui uma macromolécula complexa de estrutura polifenólica. Junto com a hemicelulose e a pectina, a lignina preenche os espaços entre as fibrilas de celulose, atuando como o material de ligação entre os componentes da parede celular, sendo responsável pela sua resistência.

Devido a associação dos constituintes dos resíduos lignocelulósicos, verifica-se uma grande resistência ao ataque de agentes enzimáticos, químicos ou microbianos. Para isso, é necessária a separação seletiva de cada fração por técnicas de pré- tratamento, deslignificação e hidrólise para que estas frações sejam aproveitadas (PURI & PEARCE, 1986).

Os materiais lignocelulósicos podem ser tratados através de processos físicos, químicos ou enzimáticos, de forma que ocorra a liberação de açúcares fermentáveis. Dentre estes processos, a hidrólise ácida é a mais viável e mais utilizada para a produção de etanol (CHENG et al., 2008).

Entretanto, durante a hidrólise ácida são liberados produtos indesejáveis ao processo fermentativo como, por exemplo, furfural, oriundo da degradação de pentoses e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) proveniente da desidratação de hexoses. Além desses produtos, são gerados também, ácido acético sintetizado por meio dos grupos acetil, produtos de degradação da lignina, compostos aromáticos e metais pesados provenientes da corrosão dos equipamentos (MUSSATO & ROBERTO, 2004; BINOD et al., 2010).

Em suma, a maioria das leveduras são suscetíveis aos compostos oriundos da hidrólise ácida, causando um baixo rendimento e produtividade em etanol, sendo necessário um tratamento de destoxificação antes da fermentação para melhorar o desempenho.

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). Assim, Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido

fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987).

A eficiência do processo de adsorção depende do adsorvente a ser utilizado. Este deve possuir, como principal característica, uma área específica alta (sólidos altamente porosos). O efeito da adsorção leva em consideração critérios como tempo de contato, temperatura, pressão, pH e a área superficial do adsorvente.

O carvão ativado é utilizado com adsorvente na adsorção de moléculas orgânicas que causam odor, sabor e toxicidade (LETTERMAN, 1999). A adsorção em carvão ativado possibilita recuperar o produto puro e reutilizá-lo, além de um reduzido custo de energia (BENKHEDDA *et al.*, 2000). Outra vantagem é que o carvão ativado pode ser separado com facilidade do líquido tratado, permitindo a otimização do processo.

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma planta tropical, nativa das regiões litorâneas do Brasil, dispersa em quase todo território brasileiro, onde sua área de ocorrência está compreendida entre as latitudes de 30° Norte e 31° Sul, sendo cultivado atualmente em 27 países. Cerca de 95% da produção nacional é realizada pelos estados nordestinos do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, onde encontram-se os maiores plantios. A agroindústria proporciona uma produção de aproximadamente 250 mil toneladas de castanha e 2 milhões de toneladas de pedúnculo por ano (PAULA PESSOA *et al.*, 1995; OLIVEIRA, 2008).

Por se tratar de um pseudofruto altamente perecível quando armazenado em temperatura ambiente, o pedúnculo do caju é facilmente descartado contribuindo para o desperdício de milhares de toneladas por ano do produto (LOPES *et al.*, 2011). Estima-se que cerca de 40% (p/p) do bagaço são rejeitados pelas indústrias de produção de suco, perdendo um excelente substrato de baixo custo. (FERREIRA *et al.*, 2004; MATIAS *et al.*, 2005; ROCHA *et al.*, 2006). Nesse contexto, verifica-se a rentabilidade do bagaço do pedúnculo pelo seu alto valor energético e financeiro. Assim, se torna viável a produção de etanol utilizando o resíduo lignocelulósico do pedúnculo do caju.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como ênfase o estudo da destoxificação dos licores pré-tratados do bagaço do pedúnculo do caju por meio da adsorção com carvão ativado a fim de diminuir consideravelmente a concentração do inibidor furfural para uma posterior fermentação.

### **1.1.Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho foi analisar a adsorção do furfural do licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo do caju para uma posterior fermentação, com o intuito de se obter maiores rendimentos na produção de etanol.

### **1.2.Objetivos Específicos**

- Hidrólise do bagaço do pedúnculo de caju;
- Análise da capacidade de adsorção do carvão ativado em soluções sintéticas diluídas de furfural variando a massa do adsorvente;
- Análise do percentual removido de furfural a partir do adsorvente na solução sintética de furfural 1% e no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju;
- Estudo do comportamento cinético do adsorvente, aplicando os modelos cinéticos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Resíduos Lignocelulósicos

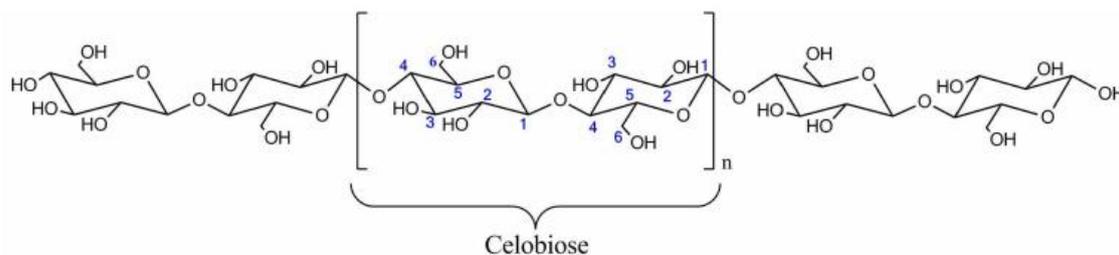
Os materiais lignocelulósicos são os materiais orgânicos mais abundantes do planeta terra, representando cerca de 60% da biomassa vegetal. Tais materiais podem ser divididos em seis grupos: resíduos de colheitas (bagaço de cana, palha de milho etc.), madeira de lei (álamo alpino e álamo), madeira de conífera (pinheiro e abeto), resíduos celulósicos (lodo de papel e papel reciclado, jornais etc.), biomassas herbáceas (feno de alfafa, caníço-malhado etc.) e resíduos sólidos municipais (CARDONA et al., 2010).

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por uma rede complexa composta de três polímeros: celulose (30% a 50%), hemicelulose (15% a 35%) e lignina (10% a 30%), juntamente com pequenas quantidades de outros componentes, tais como grupos acetila, minerais e substituintes fenólicos. Estes polímeros são organizados, dependendo do tipo de biomassa, em estruturas não uniformes tridimensionais complexas em diferentes graus e composição (ISIKGOR & BECER, 2015).

#### 2.2.1. Celulose

A celulose, que responde isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, é a fonte mais abundante deste elemento base dos componentes orgânicos. É um polissacarídeo formado por moléculas de glicose unidas por meio de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas.

**Figura 1** - Representação da cadeia linear de celulose, enfatizando sua unidade de repetição (celobiose).



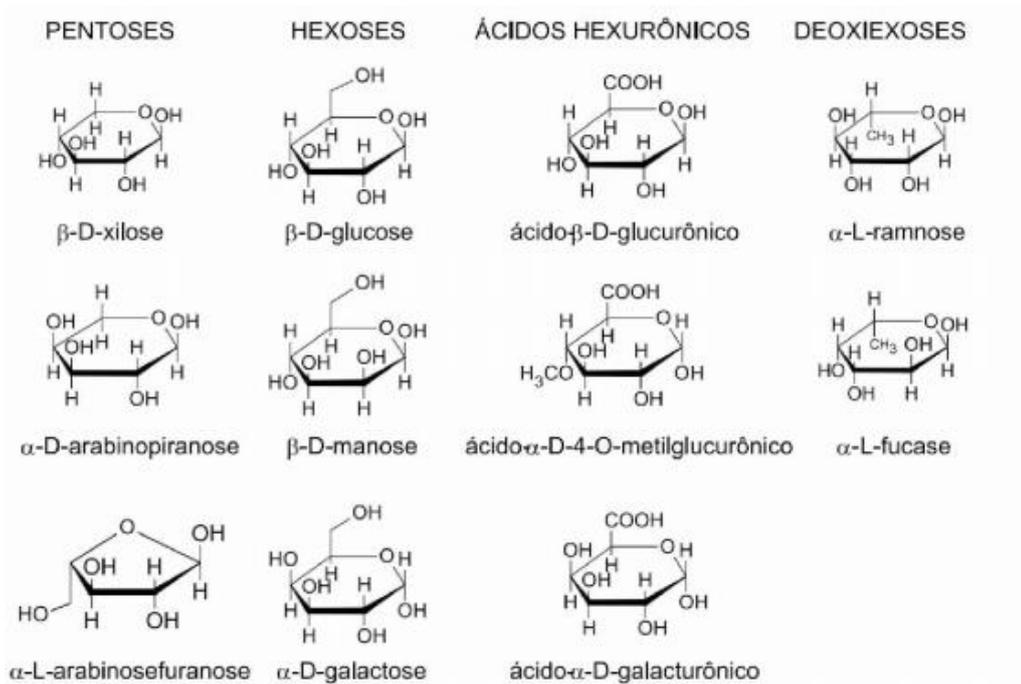
Fonte: Adaptado de Pitarelo, 2007.

Cadeias de celulose são estabilizadas e ligadas entre si por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, formando as fibrilas elementares, que contêm cerca de 36 cadeias justapostas e apresentam 3 nm a 4 nm de largura.

### 2.2.2. Hemicelulose

As fibrilas citadas anteriormente são unidas umas às outras através da hemicelulose, o segundo mais abundante componente da biomassa vegetal, que é um polissacarídeo amorfo, composto por vários açúcares de cinco e seis carbonos, como arabinose, galactose, glicose, manose e xilose, além de desoxiaçúcares e ácidos urônicos. Essas estruturas são cobertas pela lignina, um polímero aromático formado por três estruturas básicas fenólicas, o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico e seus derivados (DELMER & AMOR, 1995).

**Figura 2-** Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.



Fonte: MORAES et al.,2005.

Diferentemente da celulose, as hemiceluloses são macromoléculas de natureza heteropolissacarídea e com ramificações. Dada sua característica amorfa, não forma arranjo fibroso, logo é mais susceptível à hidrólise química em condições mais amenas (PEREIRA JR. et al., 2008).

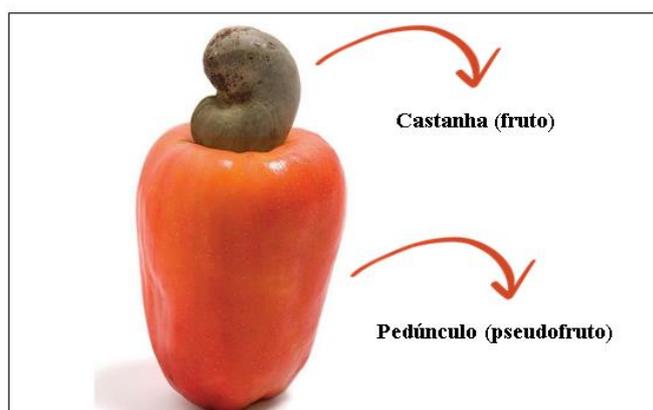
### 2.2.3. Lignina

A lignina é constituída por uma estrutura polimérica complexa formada por grupos alifáticos e aromáticos. É considerada um material hidrofóbico, ramificado e pode ser classificado como um polifenol. Este é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenil propano, que contém hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil. Sua estrutura está fundamentada nos três de precursores monoméricos: álcool coniferílico (grupo guaiacila) (G), álcool sinapílico (grupo siringila) (S) e álcool p-cumarílico (grupo p-hidroxifenila) (H). A lignina confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra (MEIRELES, 2011).

### 2.3. Pedúnculo do caju

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma planta tipicamente brasileira, a qual foi disseminada pelos colonizadores portugueses para os outros países desde o século XVI. Sua área ocupada corresponde a aproximadamente 700.000 hectares, sendo a região nordeste responsável por 99% dessa extensão territorial. Os estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte possuem cerca de 90 % da área cultivada no país. Nessas regiões, a cajucultura destaca-se, no contexto sócio e econômico, pelo valor nutritivo e comercial dos seus produtos. (SOUZA *et al.*, 2002

**Figura 3** – Representação das estruturas do caju.



Fonte: AUTOR (2018).

O caju também é conhecido pela sua castanha de alta qualidade. O fruto do cajueiro, tem como característica ser carnoso, suculento e hipertrofiado. Este pode ser dividido, segundo Faria (1994), em três partes: a casca (65,4 %), a película (2,5 %) e a amêndoa (32,1 %).

A porção comestível, o pedúnculo, é constantemente confundido com o fruto. O pedúnculo floral como também é conhecido, revela-se sob a forma de vitaminas e sais minerais. Além disso, possui grandes quantidades de vitamina C, ultrapassando frutas como a goiaba, mamão, limão e o tomate.

#### **2.4. Etanol**

O etanol, comumente conhecido como álcool etílico ( $C_2H_5OH$ ) é produzido desde os primórdios pela fermentação dos açúcares encontrados em biomassa. Atualmente, a maior parte do etanol industrial é obtido pelo mesmo processo, ainda que exista também outras formas produção, como a síntese por meio do eteno, produto derivado do petróleo. (BASTOS, 2007).

A bioconversão de materiais lignocelulósicos em etanol e outros insumos químicos está ganhando evidência pelo baixo custo, por se tratar de uma matéria-prima renovável e pela grande disponibilidade na natureza (SUDIYANI Y, et al. 2013).

O etanol trata-se de um produto renovável com características combustíveis, que contribui para a redução do efeito estufa e diminui consideravelmente a poluição da atmosfera, minimizando os seus impactos na sociedade. Atualmente, este é o principal biocombustível empregado mundialmente, correspondendo a 10% da energia mundial. Entretanto, estudos demonstram que a utilização mundial do etanol será de 27% em 2050 (IEA, 2010). Também se estima que em 2022 a produção chegue a 36 bilhões de galões de bioetanol por ano e a União Europeia almeja utilizar 10% de biocombustíveis de segunda geração no seu setor de transporte até 2020 (PORZIO *et al.* 2012; LIMAYEM & RICKE, 2012).

#### **2.5. Pré-tratamento**

O processo de produção de etanol a partir do bagaço do pedúnculo do caju necessita da transformação da celulose e hemiceluloses em glicose e xilose (monômeros) e, posteriormente, pela influência dos microrganismos, a conversão dessas frações em bioetanol. Todavia, a celulose nativa encontra-se retida pela matriz lignocelulósica, assim, a celulose torna-se muito resistente à ação hidrolítica, resultando em processos lentos de conversão da celulose no seu monômero(glicose). Devido a isso, torna-se necessário realizar um pré-tratamento do bagaço de modo a incrementar a exposição das fibras de celulose, tornando-a mais acessível aos agentes hidrolíticos, como enzimas e ácidos (ROCHA, 2010).

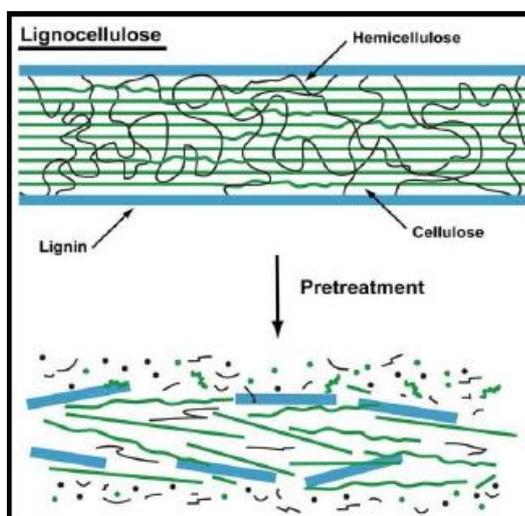
O objetivo do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é a redução da cristalinidade da celulose e solubilização das estruturas recalcitrantes da parede do vegetal. Assim, para que

o processo de síntese do bioetanol seja um processo financeiramente viável, necessita-se de uma seleção referente ao pré-tratamento a ser utilizado, uma vez que esta etapa irá influenciar diretamente os rendimentos de glicose durante a hidrólise enzimática do material. Um eficiente pré-tratamento minimizará os custos envolvidos na aquisição de enzimas, o que viabiliza o processo (ALZATE & TORO, 2006; HAHN- HÄGERDAL *et al.*, 2006).

### 2.5.1. Pré-tratamento com ácidos

A hidrólise ácida é um dos pré-tratamentos mais favoráveis e extensivamente estudados e utilizados. A eficiência da obtenção de xilose a partir da hidrólise da hemicelulose pode oscilar entre 75% a 90%, sendo este o principal monossacarídeo obtido. Também são obtidos outros açúcares em menores quantidades como glicose e arabinose (HUANG *et al.*, 2009).

**Figura 4** - Efeito do pré-tratamento ácido nos materiais lignocelulósicos.



Fonte: HECTOR (2009).

Apesar da elevada eficiência na recuperação de açúcares, também são produzidos subprodutos como ácido acético e furfural, os quais podem gerar problemas no processo por serem inibidores do processo fermentativo. Na prática, se utiliza ácido diluído e um controle das condições de temperatura, até 120 °C. Nessas condições é produzida menor quantidade dos inibidores da fermentação. São utilizados ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e principalmente o ácido sulfúrico (SAHA *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2012).

A utilização do ácido sulfúrico permite uma elevada reatividade da fibra celulósica, apresentando cerca de 90% de degradação desta ao ataque enzimático. Entretanto, ao utilizar

elevadas concentrações desse ácido, o processo demanda complexas configurações de equipamentos, necessitando um elevado consumo de água e energia (BAUDEL, 2006). Após esta etapa é imprescindível a neutralização do pH.

### 2.5.2. Inibidores

Durante o pré-tratamento ácido do material lignocelulósico, devido as altas temperaturas empregadas, não somente se obtém os açúcares provenientes da hidrólise e da dissolução da celulose e hemicelulose, como também se originam uma série de compostos que podem atuar como inibidores potenciais da fermentação. A concentração dos inibidores depende do tipo de matéria-prima, do pré-tratamento utilizado, das condições do processo e do emprego ou não de catalisadores ácidos (SAHA *et al.*, 2005).

Martin *et al.* (2007) relataram a produção dos seguintes inibidores após a aplicação do pré-tratamento ácido: ácido acético (oriundo da hidrólise do grupo acetil presente na fração hemicelulósica), aldeídos, álcoois aromáticos, bem como compostos fenólicos (formados principalmente pela degradação parcial da lignina) e furaldeídos, como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF) formados pela degradação de pentoses e hexoses. Estes últimos também podem dar origem a outros produtos, como os ácidos fórmico e levulínico, respectivamente (RANATUNGA *et al.*, 1997).

#### 2.5.2.1. Furfural

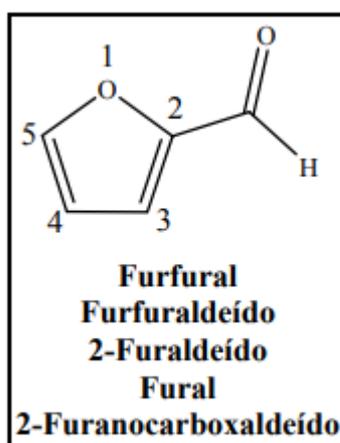
O furfural é um produto oriundo da degradação natural da xilose e pode ser obtido por meio da hidrólise de pentosanas em pentoses e, em seguida, pela ciclodesidratação das pentoses hidrolisadas. Com isso, o furfural pode ser formado, de modo geral, a partir de qualquer material que contenha grandes quantidades das pentoses arabinose e xilose. (ZEITSCH, 2000)

Estudos realizados pelo US Department of Energy, consideram o furfural um potencial composto de origem renovável para a produção de biocombustíveis. Este também foi indicado como um dos trinta produtos químicos de maior importância que podem ser obtidos a partir de fontes lignocelulósicas (WERPY & PETERSON, 2004). Entretanto, em altas concentrações, o furfural pode causar efeitos maléficos no meio para uma fermentação rentável.

Entre os efeitos negativos produzidos pelo furfural sobre os microrganismos, em particular nas leveduras de fermentação alcoólica, são: diminuição da taxa específica de crescimento; diminuição da produtividade volumétrica ou específica de etanol e a redução da

síntese de biomassa. O hidroximetilfurfural também apresenta os mesmos efeitos negativos produzidos pelo furfural, porém em uma menor intensidade (PAMPULHA & LOURERO, 1989).

**Figura 5** - Representação do furfural e possíveis nomenclaturas.



Fonte: NOGUEIRA (2014).

Além de produzir efeitos negativo, o furfural pode influenciar positivamente o processo fermentativo a fim de produzir de etanol. Segundo Palmqvist & Hahn-Hägerdal (2005) o efeito do furfural na fermentação de hidrolisados lignocelulósico se torna benéfico para o aumento da produção de etanol quando a concentração de furfural for aproximadamente 29 mmol.L<sup>-1</sup>.

O efeito tóxico provocados pelos furaldeídos (furfural e HMF) está associado ao fato de que, por serem aldeídos e quimicamente reativos, reagem com determinadas moléculas biológicas como lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos ocasionando danos a membrana celular.

## 2.6. Adsorção

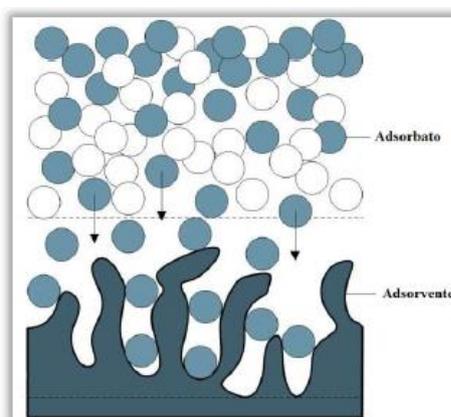
O processo de adsorção tem sido intensamente estudado pela comunidade científica devido a sua ampla aplicação ambiental, tecnológica, bem como biológica, tornando-se assim, uma ferramenta útil em diversos setores (DABROWSKI et al., 2005).

A remoção de contaminantes de efluentes, recuperação e separação de compostos, purificação de matérias-primas e a retirada de componentes tóxicos da fermentação são alguns dos exemplos da extensa aplicabilidade da adsorção (ROUQUEROL et al.,1999).

A adsorção é uma operação de transferência de massa entre duas fases, que estuda a habilidade de alguns sólidos em reter na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos e gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A

espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato; e a superfície sólida que o adsorvato se acumula é chamada de adsorvente (RUTHVEN, 1984). O material adotado como adsorvente deve apresentar alta porosidade e o processo ocorre principalmente na parede dos poros ou nos sítios ativos (McCABE et al., 2000). Quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável acontecerá a adsorção do adsorvato no adsorvente. Devido a isso, geralmente os adsorventes são sólidos e com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

**Figura 6** - Ilustração do processo da adsorção.



Fonte: MAIA (2017).

Segundo Do (1998), os processos de separação por adsorção estão relacionados por meio em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, de equilíbrio e cinéticos. Em relação ao estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, permitindo que moléculas específicas possam entrar no interior do poro, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. Por fim, o mecanismo cinético está baseado nas difusividades distintas das diversas espécies nos poros adsorventes.

### 2.6.1. Quimissorção e fisissorção

A adsorção é um fenômeno que pode ser classificado de acordo com as forças de interações que a domina (ROUQUEROL et al., 1999; RUTHVEN, 1984). Em suma, tal fenômeno possui interações que podem ser de características físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção).

Em relação à adsorção física, a junção das moléculas do adsorvato com a superfície do adsorvente se dá por meio de ligações fracas atribuídas às interações de Van der Waals ou, simplesmente, por meio de interações eletrostáticas, sendo que, esta última ocorre somente na presença de adsorventes que apresentam uma estrutura iônica.

Geralmente, o processo de fisissorção ocorre em temperaturas amenas e é relativamente rápido comparado a adsorção química. Como resultado, é possível a formação de diversas camadas de moléculas adsorvidas (KARGE, 2008; RUTHVEN, 1984). Por outro lado, diferente da adsorção física, a quimissorção, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta em interações bem mais forte do que no caso da fisissorção.

De acordo com Karge (2008), devido a essas características, o fenômeno de adsorção física é o mais utilizado em processos de separação, visto que o processo de dessorção é facilitado devido à fraca interação entre as espécies do sólido e do fluido. Já a quimissorção é amplamente utilizada em processos que exigem a remoção de contaminantes em baixas concentrações.

Outra diferença notável entre os tipos de adsorção é em relação a localidade desse fenômeno. Verifica-se que, na fisissorção, a adsorção ocorre em toda superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

**Tabela 1-** Principais características dos processos de adsorção física e química.

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Causada por forças Van der Waals	forças eletrostáticas/ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Alto Calor de adsorção
Não específica	Específica
Adsorvente quase não é afetado	Superfície modificada do adsorvente
Monocamada ou multicamadas	Preferencialmente monocamada

Fonte: Adaptado de RUTHVEN, 1984.

## **2.6.2. Fatores que influenciam o processo de adsorção**

A adsorção é um processo que depende de diversos fatores, sendo a natureza do adsorvente, do adsorvato e as condições operacionais os principais. Dentre as características do adsorvente, são essenciais a área superficial, o tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Em relação a natureza do adsorvato, esta vai depender da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. Já fatores como temperatura, pH e a natureza do solvente estão incluídos nas condições operacionais (COONEY, 1999).

### **2.6.2.1. Área Superficial**

De acordo com Sekar et al., 2004, por se tratar de um fenômeno de superfície, a potencialidade da adsorção é proporcional à área superficial específica. Para partículas maiores, verifica-se que a resistência à difusão é menor e boa parte da superfície interna da partícula não é utilizada para adsorção.

### **2.6.2.2. Propriedades do Adsorvente**

As propriedades físico-químicas do adsorvente é de extrema importância para a adsorção, visto que a capacidade e a taxa de adsorção dependem intimamente da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material reprodutor do adsorvente. (DOMINGUES, 2005).

### **2.6.2.3. Temperatura**

A temperatura tem um grande efeito se tratando da adsorção, visto que afeta diretamente sua constante de velocidade. Aumentando a temperatura, verifica-se também um aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, provocando ainda um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ et al., 2004).

Verifica-se também que o aumento na temperatura afeta diretamente na solubilidade e no potencial químico do adsorvato. Por causa disso, a alteração na temperatura de um processo proporciona a uma mudança na capacidade de adsorção.

Em relação a estrutura do adsorvente, o aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior de sua estrutura, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN et al., 2006).

#### 2.6.2.4. pH

Segundo Toledo et al., 2005, o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, visto que determina a carga da superfície do adsorvente e ainda governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, os íons de hidrogênio e hidróxidos podem ser fortemente adsorvidos competindo com o adsorvato que se deseja adsorver.

### 2.7. Adsorventes

Quando se deseja realizar uma adsorção eficaz, o primeiro passo a ser seguido é encontrar um adsorvente com características específicas ao processo. O melhor adsorvente para o processo é aquele que é comercialmente viável, com uma alta seletividade, alta resistência mecânica, grande área interfacial, além de possuir um tempo de vida alto e ser de baixo custo (GOMIDE, 1988)

Os adsorventes mais utilizados atualmente é o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais. Para que o adsorvente seja viável para o processo adsorvativo é necessário que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a  $1000\text{m}^2\text{ g}^{-1}$  (SCHNEIDER et al., 2003)

Os adsorventes, geralmente, possuem uma estrutura porosa complexa, com poros de tamanho e forma indefinidos. O tamanho desses poros é essencial para o acesso das espécies de adsorvato. De acordo com a IUPAC é possível classificar os poros de acordo com seu tamanho (THOMMES et al., 2015). A classificação verifica-se na tabela abaixo.

**Tabela 2** – Classificação do tamanho dos poros de acordo com a IUPAC.

<b>Classificação dos Poros</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>
Microporos	2
Mesoporos	Entre 2 e 50
Macroporos	Maiores do que 50

Fonte: THOMMES et al. (2015).

## 2.8. Carvão Ativado

O carvão ativado é um material poroso, amorfo, com uma área superficial entre 600 e 1200 m<sup>2</sup>/g. É obtido, em sua maioria, por fontes naturais (biomassa). Não apenas a biomassa, como também qualquer fonte carbonácea presente na natureza pode ser transformada em carvão. As principais fontes economicamente viáveis para a produção do carvão podem ser madeiras de pinus, acácia, casca de coco, turfa, resíduos agroindustriais, bagaço de cana, casca de arroz, espiga de milho, além de outras centenas de opções (XU *et al.*, 2014; SOUSA *et al.*, 1994; GONÇALVES, *et al.*, 2006; TSAI & DOONG, 2015; JR *et al.*, 2007; HAN, *et al.*, 2015).

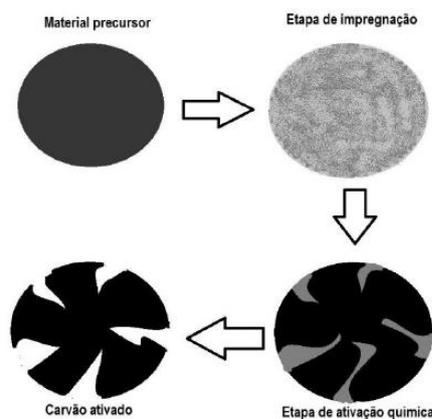
**Figura 7**– Representação de carvão ativo pulverizado (>80 mesh).



Fonte: <https://eg.all.biz/mshuq-alfhm-albtruly-almklsn-g114659>

Seu processo de fabricação se dá por meio de dois estágios fundamentais: a carbonização da matéria-prima e a ativação do material carbonizado. O estágio de carbonização enfatiza na retirada da água e materiais voláteis da fonte carbonácea. Já a ativação pode ser realizada por meio do processo físico ou químico.

**Figura 8**- Ilustração das etapas da ativação química.



Fonte: MARTINI (2017).

No processo químico de ativação, coloca-se um ativador químico, que pode ser ácido fosfórico ou cloreto de zinco, em contato com a matéria prima submetida a aquecimento em condições controladas de pressão e temperatura. Em seguida, separa-se o agente em excesso do carvão ativado. Posteriores a esse processo, são realizadas as etapas de resfriamento, peneiramento, lavagem, secagem, moagem e classificação granulométrica.

Na ativação física, por meio de um tratamento térmico, é criada uma estrutura porosa envolta do material. Em seguida, é realizada a ativação influenciada sob fluxo de vapor de água ou dióxido de carbono o que torna o processo vantajoso por ser economicamente viável. Entretanto, a estrutura porosa resultante não é tão desenvolvida quando comparada com a estrutura presente na ativação química (WU, *et al.*, 2005).

## 2.9. Cinética de Adsorção

O estudo cinético do processo adsorptivo fornece informações importantes para o entendimento do sistema adsorvato e adsorvente. A cinética controla a eficiência do processo, já que mede a taxa de adsorção da fase fluida em relação ao tempo. Assim, tal estudo proporcionará a descrição da velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características do adsorvente, adsorvato, além das características operacionais citadas anteriormente.

Alguns modelos cinéticos lineares são utilizados para ajustar os dados da cinética de adsorção. Os mais estudados e aplicados são os modelos de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem.

### 2.9.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Esse modelo é aplicado para sistemas líquidos-sólidos, onde há uma certa resistência à transferência de massa pela camada externa do material adsorvente. A taxa de remoção é representada por meio da equação 1 desenvolvida por Lagergren (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Sendo  $k_1$  a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) e  $q_t$  a quantidade de soluto adsorvido no material sólido em determinado tempo  $t$  ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ).

Considerando que no tempo inicial não há concentração de adsorvato no sólido ( $t=0$  e  $q=0$ ). Aplica-se essa condição de contorno e origina-se a equação 2 (LAGERGREN, 1898).

Por integração obtém-se a Equação 3:

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Simplificando, temos:

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

### 2.9.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda baseia-se da adsorção da fase sólida e avalia se a cinética de adsorção é controlada por difusão externa. Tal modelo descreve o comportamento do processo em toda a faixa de variação do tempo de contato (HO et al., 2002). Partindo da equação a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde  $k_2$  é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Linearizando, obtém-se a equação 5:

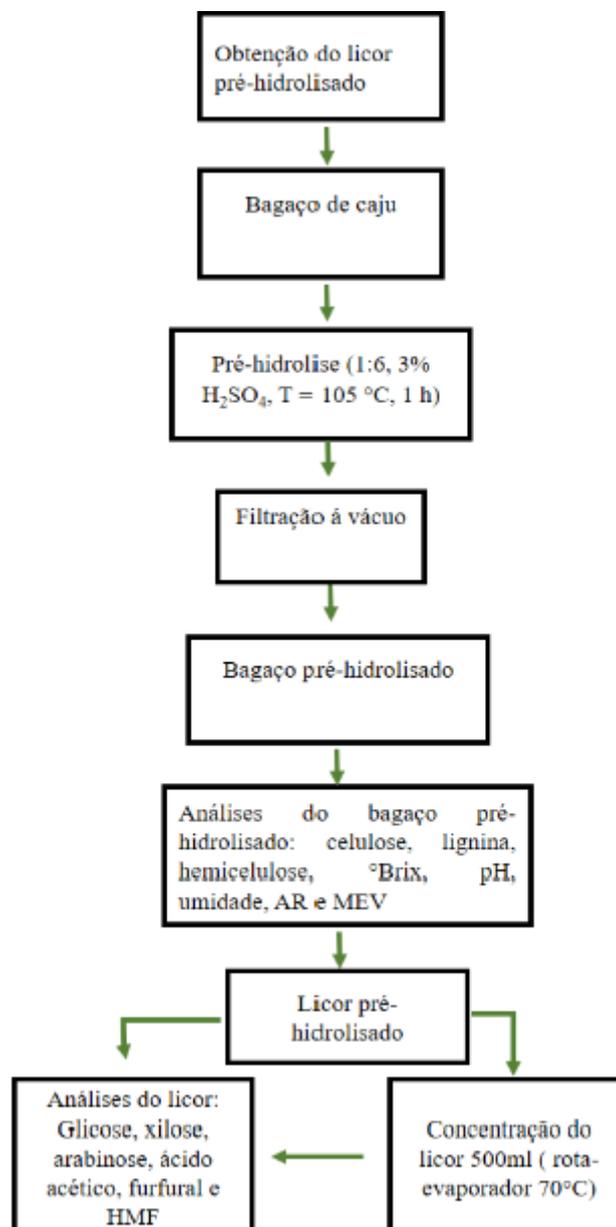
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Segundo Nascimento (2014), plotando o gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$ , obtém-se os valores de  $q_e$  e  $k_2$  a partir dos coeficientes de intercepto e de inclinação da curva. Se a plotagem de  $(t/q_t)$  versus  $t$  apresentar uma relação linear próxima a 1, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é aplicável.

### 3. METODOLOGIA

A matéria-prima utilizada no projeto foi o licor do pré-tratamento hidrotérmico do bagaço do pedúnculo do caju, assim como o próprio bagaço. Este foi adquirido na indústria de produção de polpa IDEAL, localizada na cidade de João Pessoa-PB. As etapas da metodologia adotada para a produção do licor estão representadas na Figura 9

**Figura 9** - Fluxograma apresentando cada uma das etapas de processamento do licor pré-hidrolisado.

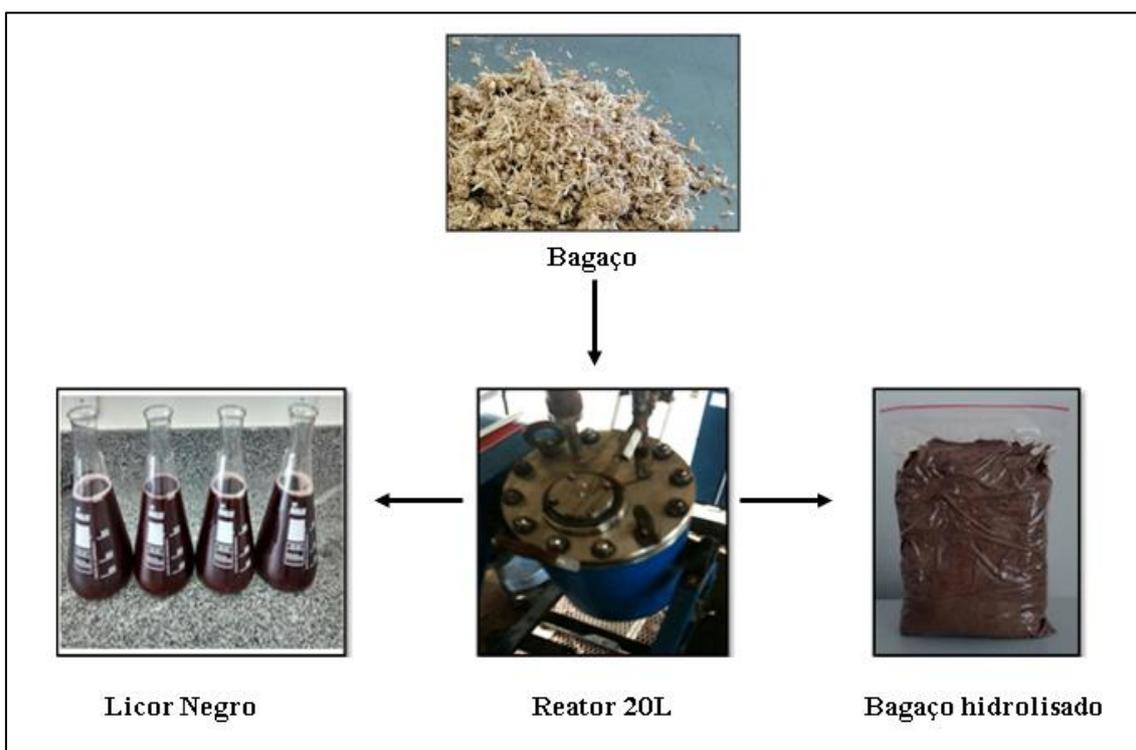


Fonte: AUTOR (2018).

### 3.2. Hidrólise do bagaço do pedúnculo de caju em reator de 20L

Foi utilizado um reator de 20 L de capacidade da marca AU/E-20, Regmed Indústria Técnica Ltda. No reator, foi colocado o bagaço junto com solução ácida (sulfúrico) de 3%. O reator foi fechado e a temperatura foi aumentada por meio de controle de resistência elétrica. No fim do processo, foi retirada a pressão do reator para acelerar o resfriamento da mistura. A temperatura foi reduzida a 90 °C e, posteriormente, o reator foi esvaziado separando a fase sólida (bagaço hidrolisado) da fase líquida (licor negro). A Fase sólida foi caracterizada e o licor foi submetido à análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a fim de determinar a presença de ácidos orgânicos, inibidores e açúcares.

**Figura 10** - Obtenção do licor e do bagaço do pedúnculo do caju pela hidrólise ácida em um reator de 20 L AU/E-20, Regmed Indústria Técnica Ltda.



Fonte: AUTOR (2018)

### 3.3. Preparo das soluções sintéticas de furfural

Para fazer o estudo da destoxificação no presente trabalho, foram utilizadas soluções sintéticas de furfural com concentração de 0,1 % e pH de 4,3 em álcool etílico 50%. Tais condições foram utilizadas para simular as condições do licor pré-hidrolisado. Assim, foram

realizados 14 ensaios variando a massa do adsorvente (carvão ativado) a fim de verificar a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de furfural desse adsorvente.

Diluiu-se 1g de furfural (0,87ml) em 100ml de álcool etílico 99,5%, resultando em uma solução sintética com 1% de furfural. Foi coletada uma alíquota de 1 ml da solução de 1% e diluiu-se em um balão de 1 L com álcool etílico 50%. A concentração final da solução sintética foi de 0,01mg/mL.

### **3.4. Determinação da curva de calibração do furfural**

Foram retiradas alíquotas de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mL da solução-padrão de furfural (0,01 mg/mL). Em seguida, as amostras foram diluídas em solução de álcool a 50% até o volume de 10 mL. Foi realizado o branco com 10 mL de solução de álcool a 50%. Por fim, foi adicionado em cada tubo 4 gotas de anilina e 1 mL de ácido acético glacial. Os tubos foram agitados e colocados em banho de água a 15°C por 15 minutos. A leitura das absorvâncias foi realizada no espectrofotômetro modelo U2M (QUIMIS®) a um comprimento de onda de 520 nm.

### **3.5. Caracterização do licor negro**

O licor pré-hidrolisado foi caracterizado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC- VARIAN, Waters, Califórnia USA), equipado com sistema isocrático de solvente, válvula "Rheodyne" com alça de 20 µl; acoplado com uma coluna AgilentHi-Plex H (7,7 x 300 mm, 8 µ), a uma temperatura de 65 °C, detector de índice de refração (VARIAN), e Software de processamento GALAXIE Chromatography Data System. A fase móvel utilizada foi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,009 mol L<sup>-1</sup>, a um fluxo de 0,6 mL/min. O tempo de duração da corrida foi de 1 h (MEDEIROS, 2015). Por meio desse método, determinou-se os teores de xilose, glicose e arabinose, além dos compostos inibidores da fermentação (ácido acético, 5-Hidroximetilfurfural e furfural) em amostras do licor pré-hidrolisado, antes e após a adsorção com o adsorvente carvão ativado.

### **3.6. Ensaios de adsorção**

Os estudos do processo de adsorção do inibidor furfural foram realizados em batelada, sob condições de temperatura controlada a 30°C, conduzidos em frascos erlenmeyers de 500mL contendo 200mL da solução mãe preparada a 0,1% de concentração e pH 4,3. As massas do adsorvente (carvão ativado) utilizadas foram de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0g. Depois de pesadas, as amostras foram colocadas em erlenmeyers. Estes foram transferidos para um shaker

com a temperatura controlada de 30°C e sem agitação. A cada 5 minutos foram retiradas alíquotas de 6 ml e esse volume foi centrifugado por 5 minutos à 3600 rpm por meio de uma Centrífuga Excelsa® II da marca FANEM. As alíquotas foram retiradas até um tempo total de 30 minutos. No sobrenadante obtido na centrifugação foi adicionado 2 gotas de anilina e 0,5 ml de ácido acético para as futuras leituras no espectrofotômetro, a fim de se obter as concentrações finais do furfural referentes a cada tempo. Esse procedimento foi realizado em duplicata para uma maior precisão dos resultados.

A quantidade adsorvida de furfural pela massa do adsorvente é calculada de acordo com a Equação 6:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (6)$$

Pela equação, “q” corresponde a quantidade do inibidor por uma determinada massa de adsorvente (mg. g<sup>-1</sup>), V é o volume em ml da solução em contato com o adsorvente, C<sub>0</sub> é a concentração inicial do inibidor na solução (mg mL<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> é a concentração final do inibidor na solução (mg mL<sup>-1</sup>) e “m” é a quantidade em gramas de adsorvente utilizada.

Também foi calculada o percentual de remoção do furfural pelo adsorvente carvão ativado de acordo com a equação 7.

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

Onde η corresponde à eficiência de remoção do furfural (%), C<sub>0</sub> representa a concentração inicial do inibidor na solução e C<sub>e</sub> é a concentração final do inibidor na solução expressa em mg mL<sup>-1</sup>.

### 3.6.1. Cinética do carvão ativado

Para verificar a cinética de adsorção do furfural com o adsorvente carvão ativado, fez-se variar o tempo de contato entre a solução mãe de furfural e o adsorvente, conduzidos sob temperatura controlada a 30°C. O tempo de contato foi analisado num intervalo de 30 minutos, analisando alíquotas 6 mL a cada 5 minutos, em duplicata. As alíquotas foram postas em tubos Falcon nos intervalos: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos e centrifugadas duas vezes a 3600 rpm. Em seguida analisadas no espectrofotômetro para determinação final da concentração do furfural.

### **3.7. Adsorção do inibidor furfural no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju**

Pelos ensaios de adsorção, foi utilizada a massa de cada adsorvente que melhor adsorveu o furfural da solução mãe de 0,1% de concentração. Com isso, a massa do adsorvente foi pesada e colocada em erlenmeyers de 500ml contendo 200 ml do licor negro. Em seguida, o erlenmeyer foi colocado em um shaker rotativo a 30°C com 200 rpm. O tempo de adsorção foi de 30 min para o carvão ativado. Por fim, a amostra foi centrifugada por 10 minutos a 3600 rpm e colocada em tubo falcon de 15 ml para futuras análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

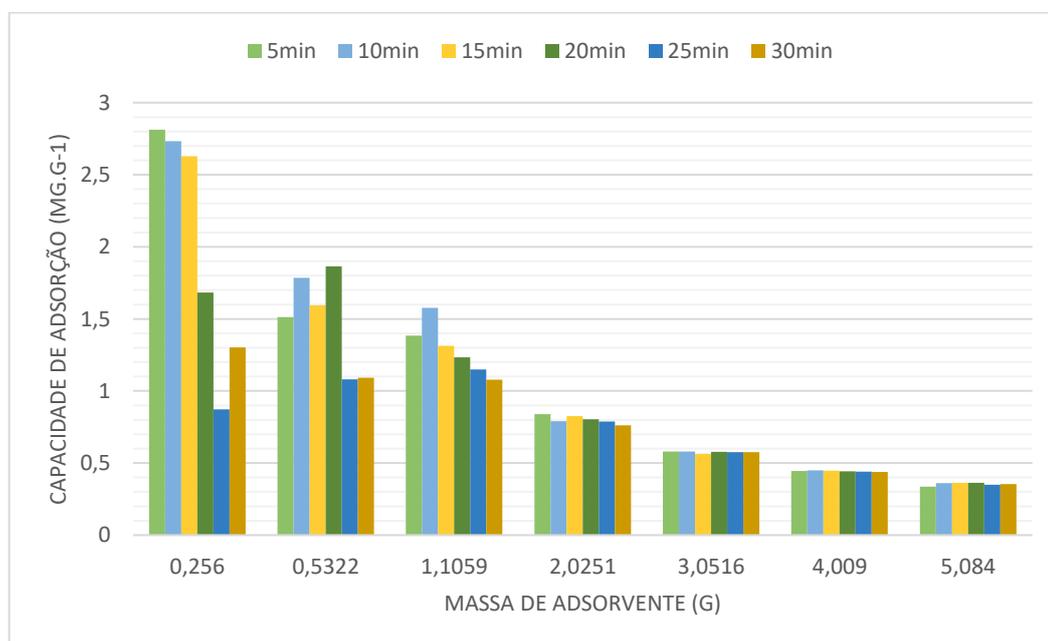
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.2. Efeitos da variação da massa do adsorvente

Nas Figuras 11 e 12, estão representados os resultados oriundos da capacidade de adsorção, bem como o percentual de remoção de furfural na solução sintética 0,1% referente ao adsorvente carvão ativado. A figura 11, especificamente, apresenta como a capacidade de adsorção varia com a variação de massa de adsorvente, onde cada cor representa um tempo de adsorção analisado.

De acordo com Barros et al. (2018), observa-se que os valores da capacidade de adsorção ( $q$ ) do furfural pelo carvão ativado variaram de maneira inversamente proporcional ao aumento de massa. Os valores de maior capacidade de adsorção foram obtidos com as menores massas de carvão ativado, como verificado pela Equação 6.

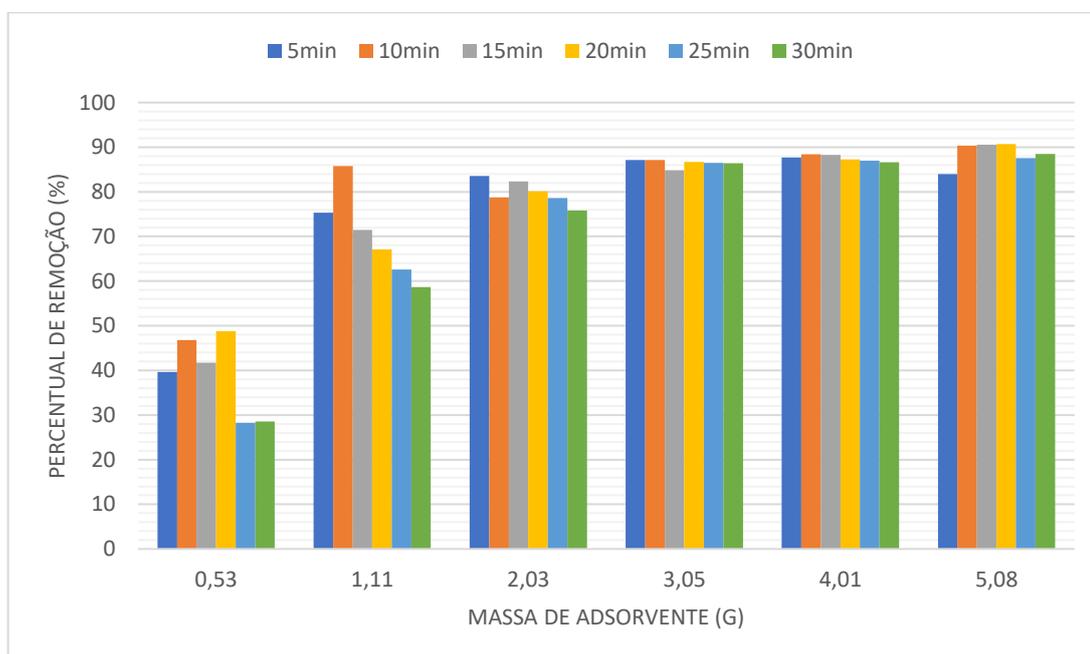
**Figura 11** - Capacidade de adsorção de furfural pelo carvão ativado em relação à variação de massa do adsorvente.



Fonte: BARROS et al. (2018).

Por outro lado, os resultados da Figura 12 especificam o percentual de remoção de furfural da solução pelo carvão ativado, onde maiores percentuais de remoção do furfural foram observados para maiores massas do adsorvente. Foi obtido a percentagem máxima de remoção de aproximadamente  $91 \pm 1,6$  % ao utilizar 4 e 5 g de carvão ativado.

**Figura 12-** Percentual de remoção do furfural pelo carvão ativado em relação à variação de massa do adsorvente.



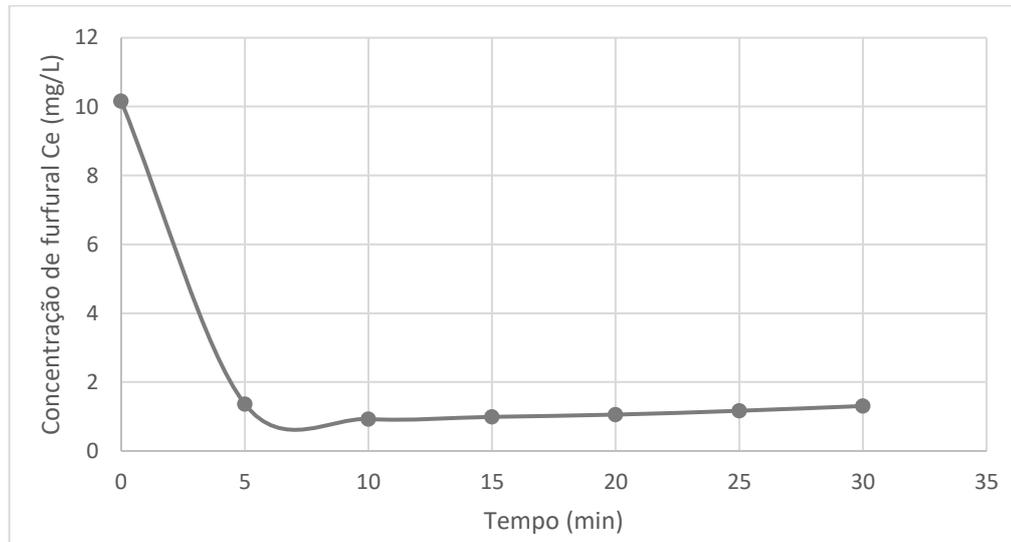
Fonte: BARROS et al. (2018).

Pelo gráfico da Figura 12, pode-se verificar qual massa do adsorvente removeu maior quantidade de furfural da solução-mãe 0,1% e pH=4. Percebe-se que a massa de 5 gramas de carvão ativado adsorveu maior quantidade de furfural, removendo  $88,5 \pm 1,9\%$  de inibidor fermentativo da solução.

### 4.3. Cinética de adsorção

De acordo com os resultados obtidos referentes no item anterior, escolheu-se a massa de adsorvente que apresentou maior eficiência de adsorção do furfural para se estudar as cinéticas das reações de adsorção com o carvão ativado. Assim, o intervalo de tempo utilizado para tal cinética foi de 30 min. Na Figura 13, apresenta o resultado obtido da cinética da remoção do furfural na solução sintética pelo adsorvente carvão ativado.

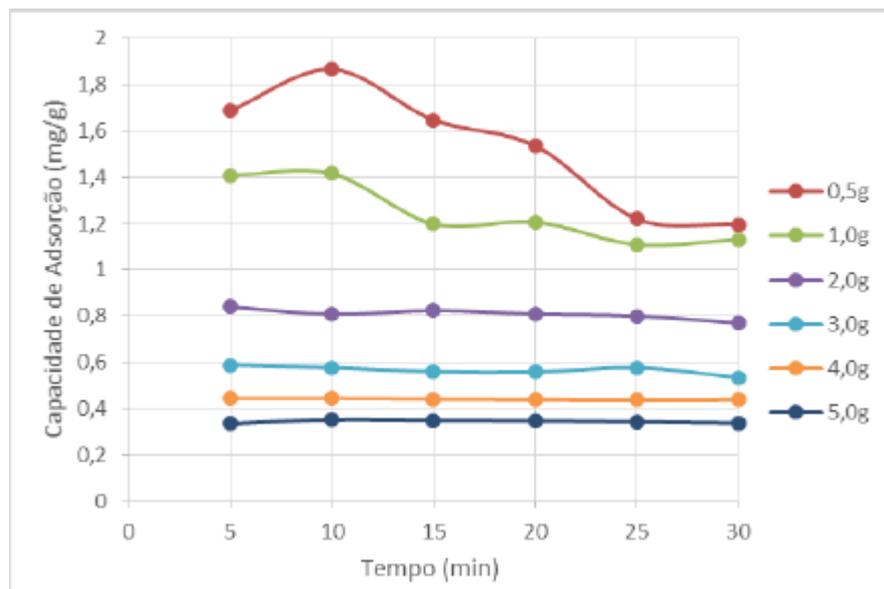
**Figura 13-** Cinética de adsorção do furfural pelo adsorvente carvão ativado.



Fonte: BARROS et al. (2017).

Pelo gráfico da Figura 13, foi verificado que se que a reação de adsorção ao longo do tempo foi rápida, pois a concentração decresceu rapidamente e atingiu o equilíbrio num intervalo de tempo de aproximadamente 15 minutos, variando a concentração de furfural de 10,16 mg/L para 1,31 mg/L.

**Figura 14** -Cinética de adsorção do furfural pelo carvão ativado pela capacidade de adsorção (mg/g).

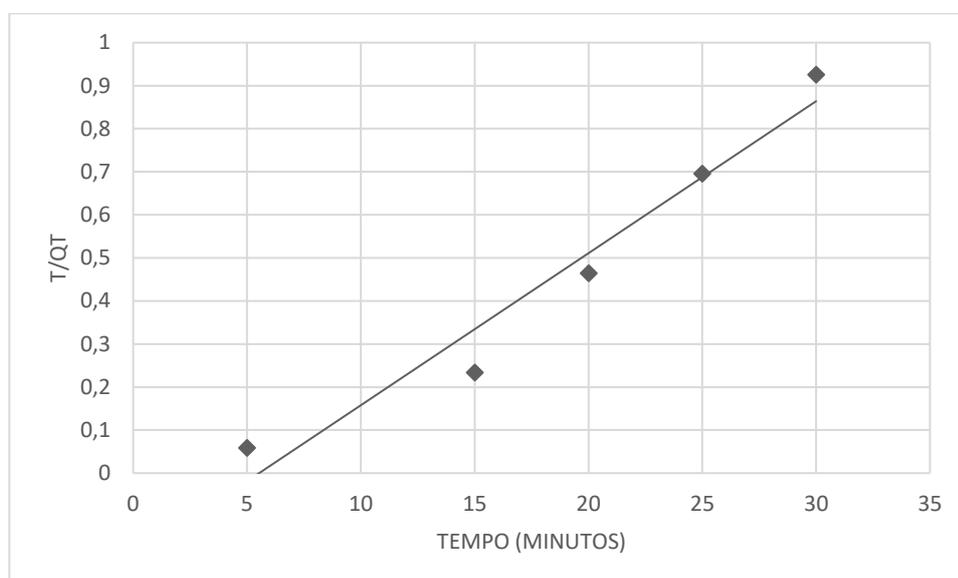


Fonte: BARROS et al. (2018).

A Figura 14 mostra o perfil em que ocorreu a variação da capacidade de adsorção com o tempo de contato do adsorvato com o adsorvente, para todas as massas testadas. Analisando os resultados obtidos para cada 5 minutos de tempo de reação, pode-se perceber que o equilíbrio ocorre em aproximadamente 25 minutos de contato.

Para descrever a cinética de adsorção do inibidor furfural, foi utilizado o modelo de pseudo- segunda ordem para cada massa de adsorvente. Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção foram obtidos pelas regressões não lineares dos dados experimentais.

**Figura 15** - Modelo cinético pseudo-segunda ordem para o carvão ativado.



Fonte: BARROS et al. (2017).

**Tabela 3**- Parâmetros cinéticos da adsorção de furfural pelo carvão ativado.

Modelo Cinético	Parâmetros Cinéticos
Pseudo- segunda ordem	$Q_e = 1,217 \text{ mg.g}^{-1}$ $K = 1,304 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,996$

Fonte: BARROS et al. (2018).

Vale salientar que o modelo de pseudo-segunda ordem é o melhor que se adapta ao processo, visto que apresenta taxa de capacidade de adsorção no equilíbrio igual a  $1,217 \text{ mg.g}^{-1}$  e um alto coeficiente de determinação ( $R^2$ ), cujo valor é 0,996.

#### 4.4. Adsorção do inibidor furfural no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju

Posteriormente aos testes de adsorção realizados com a solução sintética 0,1%, foi realizado o experimento em amostras de licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju, previamente caracterizado, a fim de comprovar o efeito adsorptivo do carvão ativado sobre o furfural presente no licor negro.

Para este experimento, utilizou-se uma massa de 5,0 g de carvão ativado, escolhida a partir dos testes anteriores, que resultaram em maiores percentuais de adsorção para a maior massa de adsorvente.

As análises foram realizadas em triplicata, em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A Tabela 4 mostra os teores dos açúcares (Glicose, xilose e arabinose), bem como os compostos inibidores (Ácido acético, HMF e Furfural) presentes no licor pré-hidrolisado, antes e após adsorção com o adsorvente.

**Tabela 4** -Caracterização do licor negro antes e após adsorção.

<b>Composição do Licor Negro</b>	<b>Glicose (g/L)</b>	<b>Xilose (g/L)</b>	<b>Arabinose (g/L)</b>	<b>Ácido acético (g/L)</b>	<b>HMF (g/L)</b>	<b>Furfural (g/L)</b>
Licor <i>In natura</i>	7,21	29,69	13,49	0,38	0,19	0,82
Licor CA	7,56	29,99	13,06	0,00	0,041	0,072

Licor CA – licor após adsorção com carvão ativado

Fonte: BARROS et al. (2018).

Explicando a tabela, tem-se que o licor *in natura* se refere à amostra antes da adsorção, e o licor CA se refere às amostras de licor após adsorção com carvão ativado.

Foi verificado que o carvão ativado adsorveu praticamente quase toda a quantidade de furfural presente no licor negro, diminuindo a concentração de 0,82 g/L para 0,072 g/L e verificando um altíssimo percentual de remoção de 91,3%.

## 5. CONCLUSÃO

Os testes de adsorção foram realizados sob uma solução sintética de furfural a 0,1% e pH=4. O primeiro teste analisou a adsorção com diferentes massas do adsorvente carvão ativado, tendo como resultado uma remoção de  $88,5 \pm 1,9\%$  para esse adsorvente.

Em relação ao tempo de equilíbrio, este foi atingido num período de aproximadamente 15 minutos. Após esse tempo quase todo o furfural presente na solução já se apresentava adsorvido pelo carvão ativado pulverizado, variando a concentração de furfural de 10,16 mg/L para 1,31 mg/L.

Se tratando do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos, foi notado que o fenômeno da adsorção por meio do carvão ativado se adaptou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, demonstrando com isso, que o mecanismo controlador da reação seja a adsorção química.

Também ficou claro a viabilidade econômica desse trabalho, visto que o carvão ativado pode ser sintetizado por meio de qualquer fonte carbonácea presente na natureza.

Por conseguinte, o carvão ativado pulverizado mostrou-se bastante eficiente no processo de adsorção do furfural em relação ao processo que foi submetido, removendo 91,3% do inibidor fermentativo do licor negro. Sua utilização na remoção de produtos que atrasam o processo fermentativo é bastante eficaz, já que o carvão ativado se mostrou um bom adsorvente em relação ao adsorvato apresentado na problemática desse trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALZATE, C. A. C.; TORO, O. J. S. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. **Energy**. v.31, p.2447-2459, 2006.

BARROS, A; NÓBREGA, R; MODEIROS, L.L; SILVA, F.L.H; FERREIRA, J.M. Avaliação da cinética de adsorção de furfural pelo adsorvente carvão ativado. In: 12° **Encontro Brasileiro de Adsorção**, 2018, Gramado, RS. Anais EBA, 2018.

BASTOS, V. D. (2007) Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias. BNDES/Setorial. Disponível em: <<http://homologa.ambiente.sp.gov.br>>. Acessado em:05/2018.

BAUDEL, H. M. Pré-tratamento e Hidrólise. In: III **Workshop Tecnológico Sobre Hidrólise Para Produção De Etanol**. Campinas, 2006.

BINOD, P, SATYANAGALAKSHMI, K, SINDHU, R, JANU, KU, SUKUMARAN, RK, PANDEY A. Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. **Renew Energ**. 2012; 37: 109-116.

CARDONA CA, QUINTERO, JA, PAZ IC. Production of bioethanol from the sugar cane bagasse: Status and Perspectives. **Bioresource Technology**. 2010;101:4754-60.

CHENG, K.; CAI, B.; ZHANG, J.; LING, H.; ZHOU, Y.; GE, J.; XU, J. Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by acid recovery process. **Biochemical Engineering Journal**, v.38, p.105-109, 2008.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. **Chemosphere**, v. 58, p. 1049 1070, 2005.

DELMER DP, AMOR Y. Cellulose biosynthesis. **The Plant cell**. 1995;7:987-1000.

DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and Kinetics. London: **Imperial College Press**, 1998.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, nov. 2006. Disponível

em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003184>> Acesso em: 20 maio. 2018

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Acesso em: 20 maio. 2018.

DOMÍNGUEZ, J. M. O. Efecto de los Productos de Degradación originados en la explosión por vapor de Biomassa de chopo sobre *Kluyveromyces marxianus*. 2003. Tese de Doutorado. Universidad Complutense. Madrid.

FERREIRA, A. C. H.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M.; LÔBO, R. N.; VASCONCELO, V. R. Valor nutritivo das silagens de capim-elefante com diferentes níveis de subprodutos da indústria do suco de caju. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.33, n.6, p.1380-1385, 2004.

GOMIDE, J. L. Situação atual e perspectivas futuras do setor de celulose e papel no Brasil. In: SIMPÓSIO BILATERAL BRASIL-FINLÂNDIA SOBRE ATUALIDADES FLORESTAIS, 1988, Curitiba. **Anais...** Curitiba: UFPR/IBDF, 1988. p.296-302.

HAHN-HÄGERDAL, B & Galbe, Mats & Gorwa-Grauslund, Marie & Lidén, Gunnar & Zacchi, Guido. (2007). Bio - ethanol — The fuel of tomorrow from the residues of today. **Trends in biotechnology**. 24. 549-56.

HAMELINCK CN, HOOIJDONK GV, FAAIJ AP. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short- middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy** 2005;28(4):384-410.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 1–33, 2002.

HUANG CF, TING-HSIANG L, GIA-LUEN G, WEN-SONG H. Enhanced ethanol production by fermentation of rice straw hydrolysate without detoxification using a newly adapted strain of *Pichia stipitis*. **Bioresource Technology**. 2009;100(17):3914-20.

IEA, International Energy Agency (2010). Disponível em:<<http://www.geografiaparados.com.br>>. Acessado em: 05/2018.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. **Polymer Chemistry**, 6, 4497-4559, 2015.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/>>. Acesso em: 20 maio. 2018

KARGE, H. G. Adsorption and Diffusion. **Springer Science & Business Media**, 2008.

KUMAR, R; SINGH, S; SINGH, O. V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. **Journal of Industrial Microbiology Biotechnology**, v.35, p.377-391, 2008.

LAGERGREN, S. (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption gel^ster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, 24 (4): 1-39.

LEITÃO, V. F.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; NEPOMUCENO, A. L.; MOLINARI, H. B. C.; BOM, E. P. S. Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, v.1, p.65-76, 2010.

LIMAYEM, A.; RICKE, S.C.; Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, **Progress in Energy and Combustion Science**. doi:10.1016/j.pecs.2012.03.002, 2012.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill, 2000.

MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; DE MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, 29 461-470, 2005.

MUSSATTO, S. I.; SILVA, C. J. S. M; ROBERTO, I. C. Fermentation performance of *Candida guilliermondii* for xylitol production on single and mixed substrate media. **Apply Microbiology Biotechnology**, v.72, p.281-686, 2006.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. Optimal experimental condition for hemicellulosic hydrolyzate treatment with activated charcoal for xylitol production. **Biotechnology Progress**, v.20, p.134- 139, 2004.

NASCIMENTO, B. Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

NOGUEIRA, Thais Cristina Mendonça. Síntese de Derivados Quinoxalínicos com Potencial Atividade Antitumoral e Aplicação do Furfural na Química Verde para a Obtenção de Substâncias de Alta Complexidade Estrutural. Rio de Janeiro, 2014. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

OLIVEIRA, V. H. Cajucultura. **Revista Brasileira de fruticultura**, v. 30, n 01, p. 01-03, 2008.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosics hydrolysates: Inhibition and detoxification. **Bioresource Technology**, v.74, p.17–24, 2000.

PAMPULHA, M. E.; LOURERO, D. M. C. Combined effect of acetic acid, pH, and ethanol on intracellular pH of fermenting yeast. **Applied Microbiology Biotechnology**, v.31, p.547- 550, 1989.

PAULA PESSOA, P.E.F.; LEITE, L.A.A. S.; PIMENTEL, C.R.M. Situação atual e perspectiva da agroindústria do caju. In: ARAÚJO, J.P.P.; SILVA, V.V. (Org.) Cajucultura: modernas técnicas de produção. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 1995. p.23- 42

PEREIRA JR. N.; BOM, E. P. S.; FERREIRA, M. A. Séries em biotecnologia - Tecnologia em bioprocessos. Rio de Janeiro: Escola de química/ UFRJ, 1, 62, 2008.

PITARELO, A. P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007

PORZIO, G. F., *et al.* Modelling lignocellulosic bioethanol from poplar: estimation of the level of process integration, yield and potential for coproducts. **Journal of Cleaner Production**. doi:10.1016/j.jclepro.2012.01.028,2012.

PURI, P.V; PEARCE, R G. Alkali-explosion pretreatment of straw and bagasse for enzymic hydrolysis. **Biotech. Bioeng.** 28:480-485.

RABELO SC, CARRERE H, MACIEL FILHO R, COSTA C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**. 2011;102(17):7887-95.

RANATUNGA, T. D.; JERVIS, J.; HELM, R. F.; MCMILLAN, J. D.; JATZIS, C. Identification of inhibitory components toxic towards *Zymomonas mobilis*CP4 (pZB5) xylose fermentation. **Applied Biochemical and Biotechnology**, v.67, p. 185–198, 1997.

ROCHA, Maria Valderez Ponte – Produção de Bioetanol a partir de Pedúnculo de Caju (*Anacardium occidentale L.*) por Fermentação Submersa. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia de Processos, Natal/RN, Brasil.

ROCHA, G. J. M.; SILVA, J. S. Estudo comparativo de polpas celulósicas obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por solução ácida e explosão a vapor. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos, SP. **Anais...**Santos: COBEQ, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and porous solids. Londres: **Academy Press**, 1999.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 1984.

SAHA BC, ITEN LB, COTTA MC, WU YV. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. **Process Biochemistry**. 2005;40(12):3693-700.

SCHNEIDER, E. RUBIO. Plantas aquáticas: adsorventes naturais para melhoria da qualidade das águas. Porto Alegre. 2003. Tese Doutorado. (Doutorado em Engenharia). Escola de

Engenharia – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Disponível em: <<http://www.lapes.ufrgs.br/LTM/PDF/IVO-TRABALHO1.PDF>>. Acesso em: 18 maio. 2018

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em: Acesso em: 20 maio. 2018.

SOUZA, P. A.; SIMÕES, A. N.; MENEZES, J. B.; ANDRADE, J. C.; FREITAS, D. F.; MENDONÇA, F. V. S. Caracterização Química de Pedúnculos de Caju ‘CCP-76’ em Diferentes Estádios de Desenvolvimento. Proceedings of the XVII Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2002.

SUDIYANI Y, ET AL. Utilization of biomass waste empty fruit bunch fiber of palm oil for bioethanol production using pilot – scale unit. **Energy Procedia**. 2013; 32:31-8.

SUMMERSCALES, J., et al., A review of bast fibres and their composites. Part 1 - Fibres as reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. 41(10): p.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v.83, n.1, p.1-11, 2002.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZREINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**, 2015

WERPY, T.; PETERSON, G. Top Value Added Chemicals From Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge>. Acesso em: 15 maio. 2018.

WU, Z.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. ESI FT-ICR mass spectral analysis of coal liquefaction products. **Fuel**, v. 84, p. 1790-1797, 2005.

ZACCHI G. Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today. **TRENDS in Biotechnology**, v.24, n.12, p.549-556, 2006.

ZEITSCH, K.J., 2000. The Chemistry na technology of Furfural na its Many by-Products Elsevier.

ZHANG D, ONG YL, LI Z, WU JC. Optimization of dilute acid-catalyzed hydrolysis of oil palm empty fruit bunch for high yield production of xylose. **Chemical Engineering Journal**. 2012;181-182:636-42.