



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

ANA CLÁUDIA RODRIGUES DE BARROS

**AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARVÃO ATIVADO E
ARGILA BENTONITA NA REMOÇÃO DO INIBIDOR FERMENTATIVO
FURFURAL**

João Pessoa - Paraíba

2017

ANA CLÁUDIA RODRIGUES DE BARROS

**AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARVÃO ATIVADO E
ARGILA BENTONITA NA REMOÇÃO DO INIBIDOR FERMENTATIVO
FURFURAL**

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 .

João Pessoa - Paraíba

2017

B277a Barros, Ana Cláudia Rodrigues de

Avaliação e Caracterização dos adsorventes carvão ativado e argila bentonita na remoção do inibidor fermentativo furfural./ Ana Cláudia Rodrigues de Barros. – João Pessoa, 2017.

49f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva.

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Adsorção 2. Carvão ativado 3. Argila bentonita 4. Furfural
5. Remoção I. Título.

ANA CLÁUDIA RODRIGUES DE BARROS

**AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARVÃO ATIVADO E
ARGILA BENTONITA NA REMOÇÃO DO INIBIDOR FERMENTATIVO
FURFURAL**

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

BANCA EXAMINADORA:

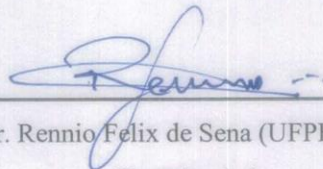


Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva (UFPB/CT/DEQ)
(Orientador)

Prof. Dra. Joelma Morais Ferreira (UFPB/CTDR/DTS)
(Co-Orientadora)



Profª. Dra. Josilene de Assis Cavalcante (UFPB/CT/DEQ)
(Examinadora)



Prof. Dr. Rennio Felix de Sena (UFPB/CT/DEQ)
(Examinador)

Dedico este trabalho aos meus pais, Manoel e Socorro, que são os responsáveis pelo meu crescimento pessoal e profissional e pela realização dos meus sonhos, e à minha família, que sempre me apoiou em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu agradeço à Deus, que me dá forças todos os dias para lutar pelos meus sonhos e guiar o meu caminho sempre.

Aos meus pais, Manoel e Socorro, que são os grandes responsáveis pela formação do meu caráter e da minha educação, apoiando-me sempre em todos os momentos e decisões da minha vida, com muito amor e carinho.

Às minhas irmãs e primas, Carol, Manuella, Joyce, Bruna, Camila, Gabi, Joseanne, Bárbara e Cassiana, que sempre estão presentes nos momentos em que mais precisei e me proporcionam muitas risadas, aprendendo umas com as outras diariamente.

Aos meus amigos que são como irmãos, fortalecendo-me sempre nos momentos de fraqueza, Ítalo, Bia, Lívia Fernanda, Sandrielly, Séfora, Letícia, Miqueias, Jefferson, Gustavo, Thiago, João, Lanne, e demais.

Aos amigos de João Pessoa e os que já passaram por aqui, que me acompanharam nessa jornada e compartilharam juntos comigo as sofrências e alegrias em todos os anos de curso.

Aos amigos que deram uma grande contribuição e foram essenciais durante a pesquisa e a realização deste trabalho, Riann, Lorena, Débora e Diogo.

Aos professores Joelma Morais Ferreira e Flávio Luiz Honorato da Silva, que sempre acreditaram no meu potencial e foram essenciais na minha formação profissional e acadêmica.

Aos professores Josilene de Assis Cavalcante e Rennio Felix de Sena, por terem aceito o convite para fazer parte da banca examinadora do meu Trabalho Final de Curso.

“Ser feliz é encontrar força no perdão, esperanças nas batalhas, segurança no palco do medo, amor nos desencontros. É agradecer a Deus a cada minuto pelo milagre da vida.”

Fernando Pessoa

RESUMO

Com a busca incessante por fontes de energia limpa para a redução dos impactos ambientais, a adoção de novas tecnologias vêm ganhando espaço com a utilização de matérias-primas sustentáveis. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o poder de adsorção do furfural, um inibidor presente no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju, pelos adsorventes carvão ativado e argila bentonita, para a viabilização do processo de fermentação do licor na produção de bioetanol. Os estudos de adsorção foram conduzidos em sistema de batelada, 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. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula. As propriedades físicas texturais dos adsorventes foram determinadas por meio das isotermas de adsorção-dessorção de N₂. De acordo com os resultados da caracterização dos adsorventes em microporosímetro ASAP 2020, pode-se verificar que dentre os adsorventes em estudo, o carvão ativado apresentou maior quantidade de sítios ativos para a adsorção. Através das isotermas de adsorção/dessorção e dos resultados da caracterização física do carvão ativado, os resultados mostraram que se trata de um sólido predominantemente mesoporoso. A mesma caracterização para a argila mostrou que a mesma se trata de um sólido macroporoso e que, de acordo com sua isoterma, pode-se dizer a argila possui baixa interação com as moléculas do adsorvato. Os resultados obtidos indicaram que entre os adsorventes estudados o carvão ativado apresentou-se como o mais viável na adsorção de furfural, visto que, com uma massa de 5,0g, adsorveu cerca de 88,5±1,9% do furfural presente em uma solução sintética; verificou-se que 15 minutos foi tempo suficiente para a reação entrar em equilíbrio cinético; os dados da cinética de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, o que indica que o mecanismo que controla a reação é a quimissorção. No experimento realizado com o licor pré-hidrolisado, verificou-se que foram adsorvidos 94,2% do furfural presente na amostra. Para a argila observou-se uma remoção de 25±4,9% de furfural em solução sintética e 48,6% com o licor pré-hidrolisado, com massa do adsorvente de 4,0g e tempo de alcance do equilíbrio superior a 5 horas.

Palavras-chave: adsorção, carvão ativado, argila bentonita, furfural, remoção.

ABSTRACT

With the incessant search for clean energy sources to reduce environmental impacts, the adoption of new technologies is gaining ground with the use of sustainable raw materials. The present work had the objective of evaluating the adsorption capacity of furfural, an inhibitor present in the prehydrolysed liquor of the cashew fruit bagasse, by the adsorbents activated carbon and bentonite clay, for the viability of the fermentation process of the liquor in the production of bioethanol. The adsorption studies were conducted in a batch system, synthetic solution with 0.1% furfural and pH = 4. The effect of adsorbent mass by volume of adsorbate ratio and contact time were evaluated. The kinetic data were adjusted to the pseudofirst order, pseudosecond order and intraparticle diffusion models. The physical properties of the adsorbents were determined by adsorption-desorption isotherms of N₂. According to the results of the characterization of adsorbents in ASAP 2020 microporosimeter, it can be verified that among the adsorbents in the study, the activated carbon had more active sites for the adsorption. Through adsorption/desorption isotherms and physical characterization of activated carbon, the results showed that it is a predominantly mesoporous solid. The same characterization for the clay showed that it is a macroporous solid and that, according to its isotherm, it can be said that the clay has low interaction with the molecules of the adsorbate. The results indicated that among the studied adsorbents, the activated carbon was the most viable in the adsorption of furfural, since, with a mass of 5.0 g, it adsorbed about 88,5±1,9% of the furfural present in a synthetic solution; it was found that 15 minutes was sufficient time for the reaction to enter kinetic equilibrium; the adsorption kinetics data better fit the pseudo-second order model, which indicates that the mechanism controlling the reaction is the chemisorption. In the experiment carried out with the pre-hydrolyzed liquor, it was verified that 94.2% of the furfural present in the sample was adsorbed. For the clay, 25±4,9% furfural removal in synthetic solution and 48.6% in the pre-hydrolyzed liquor were observed, with an adsorbent mass of 4.0 g and an equilibrium reach time of more than 5 hours.

Keywords: adsorption, activated carbon, bentonite clay, furfural, removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura das fibras da biomassa lignocelulósica.....	17
Figura 2 - Representação da desorganização da biomassa lignocelulósica.....	18
Figura 3 – Estrutura molecular do furfural.....	19
Figura 4 – Reação simplificada de formação do Furfural.....	19
Figura 5 – Carvão ativado.....	24
Figura 6 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	25
Figura 7 - Argila bentonita.....	26
Figura 8 - Estrutura molecular da montmorillonita.....	26
Figura 9 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.....	28
Figura 10 - Microporosímetro ASAP 2020 (MICROMERITICS).....	30
Figura 11 - Espectrofotômetro U2M (QUIMIS®).....	31
Figura 12 – Centrífuga Excelsa® II (FANEM)	33
Figura 13 – Isotermas de adsorção e dessorção: (a) do carvão ativado e (b) da argila bentonita.....	37
Figura 14 – Percentual de furfural adsorvido a partir da variação da massa de carvão ativado.....	38
Figura 15 – Percentual de furfural adsorvido a partir da variação da massa de argila bentonita.....	39
Figura 16 – Cinética de adsorção do furfural com o carvão ativado.....	40
Figura 17 – Cinética de adsorção do furfural com a argila bentonita.....	40
Figura 18 – Modelos cinéticos para o carvão ativado: (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem (b).....	41
Figura 19 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para a argila bentonita.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.....	21
Tabela 2 – Dados da caracterização do carvão ativado e da argila bentonita.....	36
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos da adsorção de furfural pelo carvão ativado.....	42
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos da adsorção de furfural pela argila bentonita.....	44
Tabela 5 – Caracterização do licor negro antes e após adsorção.....	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Objetivo Geral	14
1.2. Objetivos Específicos	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1. Bioetanol	16
2.2. Biomassas lignocelulósicas	16
2.3. Pré tratamento ácido	17
2.4. Furfural.....	18
2.5. Adsorção.....	20
2.5.1 Tipos de adsorção.....	21
2.5.2. Cinética De Adsorção	22
2.6. Adsorventes	23
2.6.1. Carvão ativado.....	23
2.6.2. Argila Bentonita	25
2.7. Caracterização Dos Adsorventes.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1. Caracterização dos adsorventes.....	30
3.1.1. Determinação da Área Superficial, tamanho e Volume de poros	30
3.2. Preparação da solução sintética.....	31
3.2.1 Determinação da concentração de furfural.....	31
3.2.2. Determinação da curva de calibração do furfural	32
3.3. Caracterização do licor.....	32
3.4. Ensaio de Adsorção	32
3.4.1. Influência da variação de massa de adsorvente.....	32
3.4.2. Cinética de adsorção.....	34

3.4.3. Adsorção do inibidor furfural no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Caracterização dos adsorventes	36
4.1.1. Determinação da Área Superficial, tamanho e Volume de poros	36
4.2. Efeitos da variação da massa dos adsorventes	38
4.3. Cinética de adsorção.....	39
4.4. Adsorção do inibidor furfural no licor pré- hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju.....	44
5. CONCLUSÃO.....	46
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento mundial acelerado gerou o agravamento de problemas ambientais, causando danos à biodiversidade, e entrando em contradição com a crescente preocupação com a preservação do meio ambiente.

A utilização de fontes de energias renováveis surge com a necessidade da diminuição dos impactos ambientais, que por sua vez, reduz a utilização de combustíveis fósseis (não renovável) e os gases liberados por sua combustão. O Brasil se destaca na produção de bioetanol, ou seja, o etanol produzido a partir da fermentação de biomassas vegetais lignocelulósicas, utilizando catalisadores biológicos, como as leveduras.

A instalação de biorrefinarias capazes de transformar vários tipos de biomassa, a preços competitivos em relação às atuais fontes fósseis, em combustíveis, produtos químicos, eletricidade e fonte de calor, contempla a consolidação mundial dos pesquisadores. De tal forma que as biorrefinarias e o uso da biomassa emergem como fundamentais para alcançar as metas de produção/consumo de etanol, em função das limitações das fontes atualmente empregadas. A biomassa lignocelulósica, que compreende vários polissacarídeos, é uma das matérias-primas mais promissoras, considerando sua grande disponibilidade e seu baixo custo (CARDONA & SANCHEZ, 2007).

As biomassas utilizadas para produção de bioetanol requerem uma série de etapas antes de se iniciar a fermentação, por terem estruturas complexas (polissacarídeos), pois as leveduras fermentam os mono e dissacarídeos da matéria-prima. Durante esse pré-tratamento, outros produtos indesejados são formados, sendo estes inibidores da fermentação.

O furfural é o principal produto da desidratação de pentoses. Vários estudos apontam que os efeitos negativos produzidos pelos inibidores, que impedem a respiração e afetam o crescimento microbiológico das leveduras, interferem negativamente na produção de bioetanol (eficiência do processo). Busca-se, então, alternativas que melhorem a pré-hidrólise de biomassas e obtenham de licores que ofereçam maiores rendimentos para o processo.

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta

superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é frequentemente usada na remoção de contaminantes que estão em baixa concentração em soluções líquidas ou gasosas, sendo muito empregada em remoção de poluentes, recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado (GUELFY et. al, 2007).

O carvão ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999). A viabilidade econômica do processo de adsorção está diretamente ligada com a possibilidade do reuso do carvão ativado.

A argila bentonita é utilizada como adsorvente em processos de clareamento na indústria têxtil, e também muito utilizada nos processos de remediação de solos. O interesse no uso da argila é justificado pelo seu baixo custo e por sua utilização não agredir o meio ambiente. Além disso, a argila é amplamente explorada e suas reservas são encontradas principalmente no território nacional. Cerca de 62% das reservas nacionais de bentonita, estão localizadas no estado da Paraíba, enquanto que o estado de São Paulo possui cerca de 28%, restando 10% distribuídas em outros estados brasileiros (ANDRADE, 2003).

1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi analisar a adsorção do furfural, um inibidor importante do processo de fermentação de biomassas para a produção de bioetanol, a partir de dois adsorventes: o carvão ativado e a argila bentonita. O estudo visou diminuir as concentrações de furfural do licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo do caju, que será fermentado posteriormente, a fim de se obter maiores rendimentos na produção de bioetanol.

1.2. Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização física dos materiais adsorventes
- Analisar a capacidade de adsorção dos adsorventes carvão ativado e argila bentonita em soluções sintéticas diluídas de furfural variando a massa dos adsorventes;

- Analisar o percentual removido de furfural a partir dos adsorventes na solução sintética de furfural 1% e no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju;
- Estudar o comportamento cinético dos adsorventes, aplicando os modelos cinéticos e determinar o que melhor representa o processo de adsorção;
- Fazer o estudo comparativo da adsorção dos adsorventes estudados na remoção de furfural.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo serão descritos os aspectos teóricos sobre bioetanol, o inibidor furfural, os adsorventes utilizados, o processo de adsorção e os estudos cinéticos.

2.1. Bioetanol

O estudo da fermentação de etanol tem uma grande importância devido ao aumento na demanda por este combustível (Gomez, 1985; Cuzens & Miller, 1997; Dorta et al.,2006). A utilização de materiais lignocelulósicos para produzir o bioetanol tem sido muito pesquisada nos últimos anos (Parisi, 1989; Pandey et al., 2000; Arvanitoyannis et al.,2006; Carrion & Dorta, 2009).

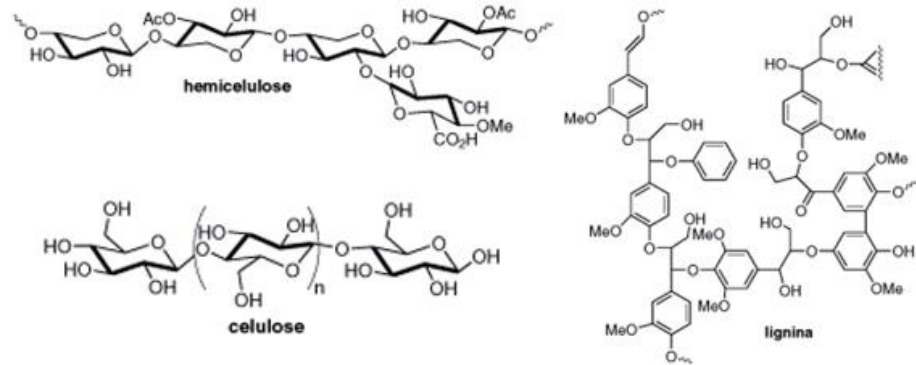
O etanol tem uma importância ambiental muito relevante, pois além de ser produzido a partir de uma matéria-prima renovável, gerar empregos na cadeia sucroalcooleira e novas oportunidades de negócios, o etanol também reduz a emissão de gases para a atmosfera, o que é uma preocupação mundial atualmente (SEBRAE,2013).

2.2. Biomassas lignocelulósicas

A instalação de biorrefinarias capazes de transformar vários tipos de biomassa, a preços competitivos em relação às atuais fontes fósseis, em combustíveis, produtos químicos, eletricidade e fonte de calor, contempla a consolidação mundial dos pesquisadores. De tal forma que as biorrefinarias e o uso da biomassa emergem como fundamentais para alcançar as metas de produção/consumo de etanol, em função das limitações das fontes atualmente empregadas. (MICHEL, 2007)

A estrutura das fibras da biomassa é composta de polissacarídeos, sendo 40-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose e de 10-25% de lignina. As estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos estão representadas na Figura 1. Estes materiais podem ser utilizados como substratos para processos fermentativos, pois mais de 70% da matéria seca é constituída de carboidratos (CARDONA & SANCHEZ, 2007).

Figura 1 – Estrutura das fibras da biomassa lignocelulósica.



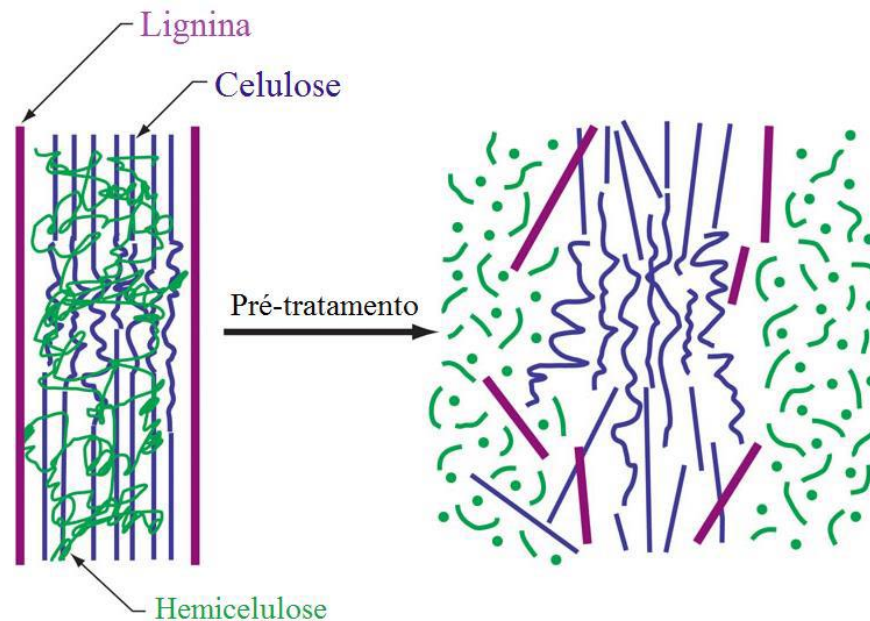
Fonte: Adaptado de FERREIRA, ROCHA e SILVA (2009)

O aproveitamento da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos vem gerando interesse principalmente pela sua abundância e seu caráter renovável (YU et al., 2008).

2.3. Pré tratamento ácido

Antes da hidrólise enzimática e da fermentação do etanol na produção de xilitol, faz-se necessário a preparação da biomassa para alteração da estrutura nativa da mesma. O pré-tratamento é feito a partir de uma hidrólise, onde soluções ácidas ou básicas (diluídas) alteram a estrutura dos polissacarídeos em açúcares mais simples (mono e dissacarídeos), desorganizando o complexo lignocelulósico (Figura 2). Dentre os carboidratos inclusos nas biomassas pré-hidrolisadas, estão as hexoses e as pentoses, onde os açúcares mais comuns são a glicose e a xilose, respectivamente.

Figura 2- Representação da desorganização da biomassa lignocelulósica



Fonte: MEDEIROS (2015)

A hidrólise com ácido diluído é um dos tratamentos mais eficientes na solubilização da fração hemicelulósica. A lignina é pouco dissolvida por este tratamento embora possa ser parcialmente quebrada. Ácidos fortes podem quebrar ligações glicosídicas de polissacarídeos, liberando os monossacarídeos individuais, mas também podem degradar açúcares monoméricos (YANG; WYMAN, 2008; JURADO et al., 2009).

Porém, durante o pré-tratamento ácido, ocorrem reações secundárias como a desidratação dos monômeros. Estas reações geram compostos indesejados, que inibem a fermentação, como o furfural, HMF, ácido acético e outros produtos voláteis em meio ácido.

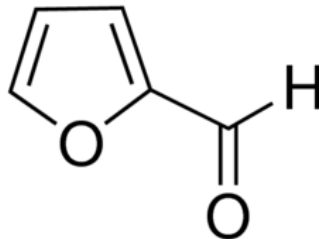
Juntamente com os açúcares, inúmeros inibidores tóxicos produzidos durante as condições severas na etapa do pré-tratamento afetam o desempenho dos micro-organismos fermentadores. (SILVELLO, 2016). Os inibidores tornam-se, então, fatores limitantes na viabilidade de conversão na produção de etanol, comprometendo o seu rendimento final do processo e aumentando o custo de produção.

2.4. Furfural

Furfural, de fórmula molecular $C_5H_4O_2$ - Figura 3, é um óleo límpido e incolor que quando exposto ao oxigênio do ar sofre oxidação tornando-se castanho-avermelhado. É um

aldeído heterocíclico e aromático é conhecido também como 2-furanocarboxialdeído, furaldeído, 2-furanaldeído, fural e furfuraldeído. (RIBEIRO *et al.*, 2012)

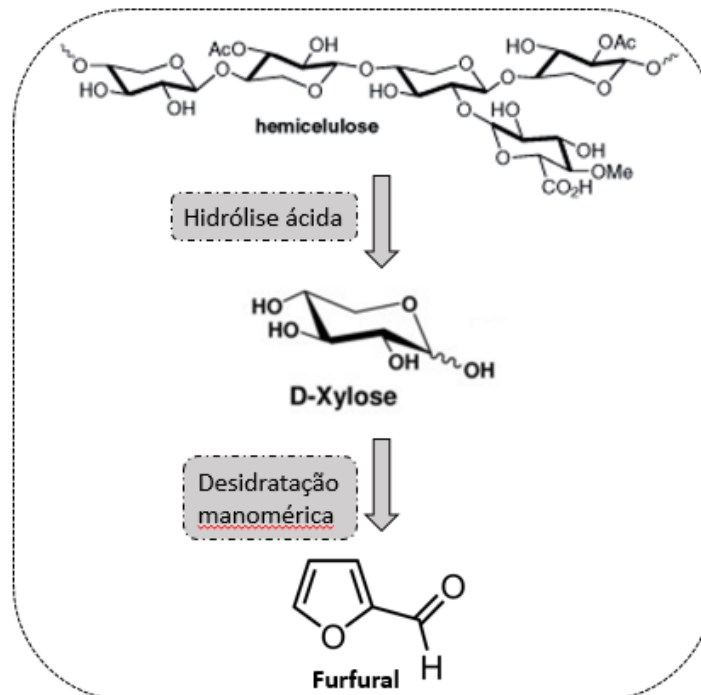
Figura 3 – Estrutura molecular do furfural



Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/185914?lang=pt®ion=BR>

Ácidos fortes são utilizados para a hidrólise da biomassa. Assim, a reação de formação do furfural a partir da biomassa lignocelulósica ocorre pela desidratação da pentose (D-xilose), sendo esta uma espécie de monossacarídeo obtido pela quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos da biomassa. Esta sequência de etapas pode ser representada pelo esquema da Figura 4.

Figura 4 – Reação simplificada de formação do Furfural



Fonte: Adaptado de Antunes, 2012 e Ferreira, 2009.

O furfural age nas leveduras reduzindo as atividades tanto enzimáticas como biológicas, com a quebra de DNA e inibição de RNA e proteínas. Os inibidores isolados já afetam a fermentação, e quando associados em um só sistema, os efeitos negativos no metabolismo das leveduras são maiores, pois as substâncias produzem um efeito sinérgico.

Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possuam grande potencial de adsorção de inibidores fermentativos dos licores pré-hidrolisados para a produção de bioetanol, que não comprometa as características do licor.

2.5. Adsorção

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 migração de componentes uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência. (Masel, 1996; Bruch, 1997; Andia 2009)

De acordo com Lettermen (1999), a adsorção de uma molécula pode ser representada pela seguinte reação química (Equação 1):



Onde A é o adsorbato, B representa o adsorvente e AB é o composto adsorvido.

Segundo Dallago et al., a adsorção é um dos processos de maior aplicação industrial para a eliminação de contaminantes em efluentes industriais, sendo um processo de baixo custo e alta eficiência. Em muitos casos, também é possível aplicar a dessorção, que é o processo reverso da adsorção, onde se remove as substâncias (adsorbatos) da superfície do adsorvente ao final da adsorção sem perda de duas propriedades químicas. Atualmente, utiliza-se bastante os bioadsorventes: adsorventes naturais que não oferecem riscos à natureza.

2.5.1 Tipos de adsorção

Pode-se diferenciar duas diferentes classes de interação entre as moléculas do seio do fluido e as moléculas do sólido de acordo com a força de interação: a adsorção física (ou fisissorção) e a adsorção química, ou (quimissorção).

A distinção pode ser basicamente atribuída à natureza e intensidade das interações que ocorrem entre o material que adsorve (adsorvente) e o material que é adsorvido (adsorbato). Na fisissorção, a interação ocorre por forças intermoleculares do tipo Van der Waals (interação de dispersão ou dipolo induzido, também chamada de forças de London, e interação dipolo-dipolo, por exemplo). Na quimissorção, a união ocorre por meio de ligações químicas (normalmente covalentes), que tendem a um número de coordenação máximo com o substrato. Os valores típicos da entalpia da adsorção física estão na faixa de 20 kJ mol^{-1} , enquanto que, na adsorção química, esse valor é da ordem de 200 kJ mol^{-1} (Atkins, 1997).

A quimissorção é altamente, onde só ocorre a adsorção nos sítios ativos dos sólidos adsorventes. Pode-se dizer que é uma adsorção localizada. A fisissorção é inespecífica, ou seja, adsorve a substância do seio do fluido que se pretende adsorver em toda sua superfície. Logo, é uma adsorção não localizada. (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

As principais diferenças entre os tipos de adsorção são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1- Diferenças entre a adsorção física e a adsorção química

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer a dissociação de moléculas
Ocorre em baixas temperaturas	Ocorre em altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer a polarização do adsorbato	Há transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

Fonte: GUELFY, SCHEER, 2007; RUTHVEN, 1984.

2.5.2. Cinética De Adsorção

A cinética de adsorção controla a eficiência do processo, uma vez que mede a taxa adsorção do adsorvato da fase fluida em relação ao tempo. Esse estudo traz informações do possível mecanismo que controla a reação de adsorção.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al, 2014).

Alguns modelos cinéticos lineares são utilizados para ajustar os dados da cinética de adsorção. Os mais difundidos são os modelos de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

De acordo com Nascimento et al. (2014), mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido com êxito pelos modelos anteriormente citados. Então, pode-se utilizar o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963).

2.5.2.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren propôs uma equação da velocidade a qual é um modelo de primeira ordem desenvolvido para a adsorção em sistemas líquidos – sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido (HO, 2004). Baseando-se na capacidade de adsorção dos sólidos, têm-se a Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}). Para se ajustar os dados ao modelo, é preciso que a equação seja linearizada. A equação de Lagergren (Equação 3) linearizada é:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Deve-se plotar um gráfico de $\log(q_e - q_t)$ em função de t , para se obter a constante de velocidade k_1

2.5.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também se baseia na adsorção da fase sólida e descreve o comportamento do processo em toda a faixa de variação do tempo de contato. Partindo da equação 4:

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

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 (mg g^{-1}).

Linearizando, obtém-se a equação 5:

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

Plotando o gráfico (t/q_t) versus t , pode-se obter os valores de q_e e k_2 a partir dos coeficientes de intercepto e de inclinação da curva. Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO, 2014)

2.6. Adsorventes

A eficiência desse processo depende muito do adsorvente utilizado, onde um bom adsorvente deve possuir uma área específica alta, ou seja, em geral, os adsorventes utilizados são sólidos altamente porosos. O grau de adsorção leva em conta vários critérios, dentre eles a temperatura, pressão, tempo de contato, pH do meio e área da superfície.

Para o estudo, dois adsorventes foram utilizados: O carvão ativado e a argila bentonita.

2.6.1. Carvão ativado

Segundo Conulson (1982), o carvão ativado (Figura 6) foi um dos primeiros adsorventes utilizados.

Figura 5 – Carvão ativado



Fonte: <http://formuladesabaoartesanal.com.br/carvao-ativado-e-os-beneficios-para-pele/>

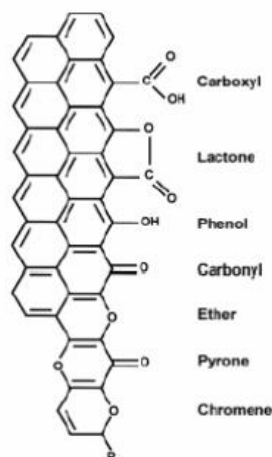
Ruthven (1984) diz que, geralmente, o carvão ativado é feito a partir da decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido da ativação utilizando vapor ou dióxido de carbono a altas temperaturas (entre 700°C e 1100°C). São materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna (FERNANDES, 2005).

A ativação é muito importante, pois é ela que vai determinar o tamanho dos poros e a área específica. Ele fala que o carvão ativado é apolar, e isso faz com que ele seja hidrofóbico e organofílico (RUTHVEN, 1984). Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (FERNANDES, 2005).

É muito utilizado na descoloração de açúcares, purificação de água, e também na recuperação de vapores de gasolina de automóveis (RUTHVEN, 1984). O carvão ativado é largamente utilizado nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais, além de servirem como catalisadores e suporte de catalisadores (SCHNEIDER, 2008).

Em sua estrutura (Figura 6), estão quimicamente ligados uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio e hidrogênio além de componentes inorgânicos. Na base da estrutura se encontram os átomos de carbonos insaturados com altas concentrações de pares de elétrons que exercem forte papel na quimissorção dos átomos de oxigênio, estes que representam forte influência na superfície química do carvão, sendo adsorvidos fisicamente ou quimicamente. (SCHNEIDER, 2008; FERNANDES, 2005).

Figura 6- Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.



Fonte: (SCHNEIDER, 2008).

Segundo Fernandes (2005), na superfície do carvão existem radicais ácidos e básicos. Roostaei e Tezel (2003) estudaram a adsorção de fenol sobre adsorventes com diferentes características superficiais, e observaram que os adsorventes básicos adsorvem melhor os compostos fenólicos.

2.6.2. Argila Bentonita

Para Souza Santos (1975), as argilas são rochas constituídas essencialmente por minerais argilosos, podendo apresentar outros minerais (não argilosos), além de matéria orgânica e outras impurezas, que. Quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, se torna plástica. Após sua secagem, torna-se consistente e rígida, e após queima a temperatura superior à 1000°C, adquire dureza.

As argilas são amplamente utilizadas desde a antiguidade. Atualmente, há uma grande aplicação da argila utilizada como adsorvente em processos de clareamento da indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários, ajuste das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e suporte para catalisadores. (SOUZA, 1968).

Bentonita é um tipo de argila que possui uma granulação muito fina, representada pela Figura 7.

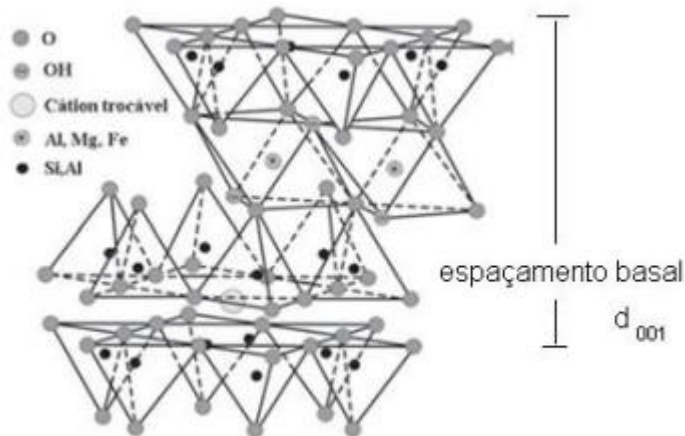
Figura 7 - Argila bentonita



Fonte: <http://metachem.com.br/blog/bentonita-origem-e-aplicacao-na-industria/>

A argila bentonita possui a montmorillonita como argilomineral mais abundante pertencente ao grupo das esmectitas. A montmorillonita, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, e possui estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio, comuns entre as folhas. (PAIVA et al., 2008). A figura 8 representa a estrutura molecular da montmorillonita:

Figura 8 - Estrutura molecular da montmorillonita



Fonte: FERNANDES & PENHA, 2013.

O interesse no uso da argila bentonita vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredam o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço, também algumas pesquisas já estudaram a possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural. (MIYASHIRO et al., 2015).

A Paraíba possui cerca de 62% das reservas nacionais de bentonita, São Paulo possui cerca de 28% e os estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná ficam com os 10% restantes (ANDRADE, 2003).

2.7. Caracterização Dos Adsorventes

Sabendo que a capacidade de adsorção dos adsorventes depende fortemente de suas características físico-químicas (como a porosidade e a área superficial específica), a caracterização dos adsorventes se faz necessária a fim de explicar como as propriedades de cada adsorvente influenciam no processo.

Microporos possuem elevada área superficial (interna) e, quando em elevada quantidade, contribuem expressivamente para aumento da área superficial específica do sólido (Greeg & Sing, 1982). A área superficial interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento, e com abertura para o exterior. Já a área superficial externa é constituída pela superfície dos meso e macroporos, e aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (Howard & Midgley, 1981).

Logo, para estudar a área superficial dos sólidos, é preciso também avaliar a porosidade dos mesmos. A contribuição dos poros para a área superficial específica pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção de gás (Storck et al., 1998). Com isotermas de adsorção de N₂ em regiões de baixa pressão, é possível calcular a área superficial específica de um sólido, conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir a superfície em monocamada e a área ocupada pela molécula do gás (Greeg & Sing, 1982).

A área superficial específica é inversamente proporcional ao diâmetro médio do poro. Isto é, uma grande superfície específica indica a presença de pequenos poros enquanto pequenos valores são característicos de materiais macroporosos de corpos não porosos (Svarovsky, 1987; Lowell & Shields, 1991).

Utilizam-se em geral, para este fim, isotermas desenvolvidas por BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938). A partir da equação desta isoterma o número necessário de moléculas para formar uma monocamada, pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada) pode-se então calcular a área específica do material. Este método também permite uma avaliação da porosidade do material.

A teoria BET é uma extensão da teoria de Langmuir, associada com o conceito de adsorção multimolecular. A teoria considera que apenas a primeira camada de moléculas

adsorvidas está ligada ao adsorvente por forças de adsorção. As moléculas da segunda camada em frente têm as mesmas propriedades do estado líquido e o calor de adsorção das mesmas é igual ao calor de condensação da substância adsorvida (BEZERRA, 2012).

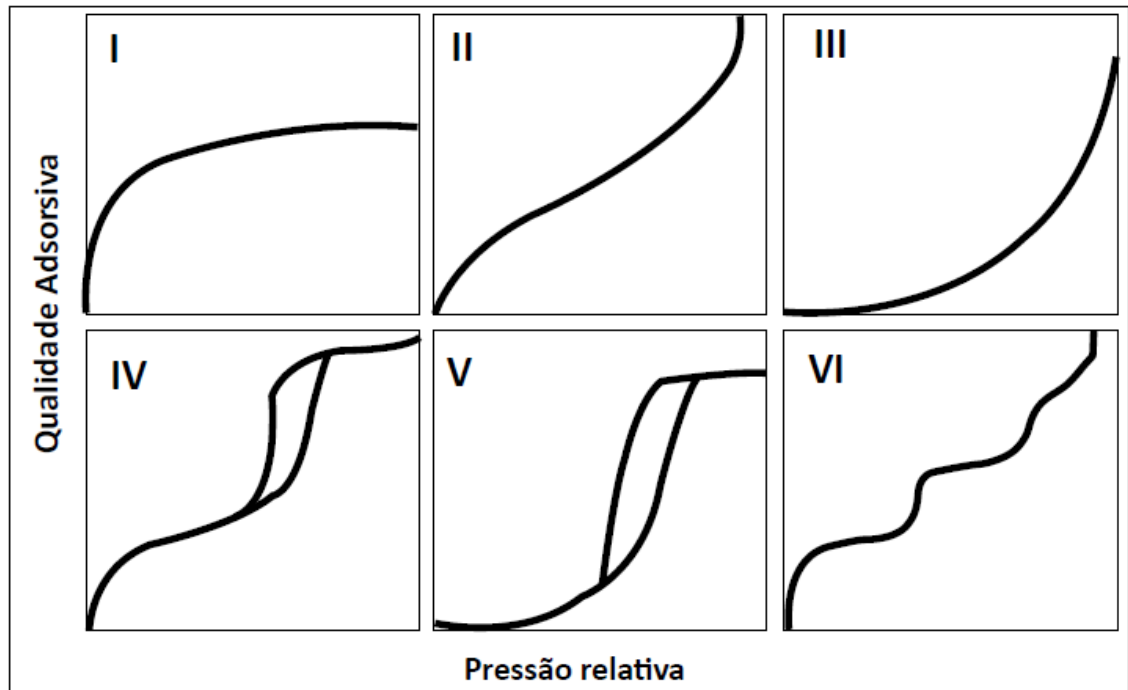
A de BET na forma linearizada pode ser representada pela Equação 6 por:

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\infty} c_3} + \frac{c_3 - 1}{V_{\infty} c_3} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (6)$$

Onde c_3 é a constante de BET, p_0 é a pressão de vapor do gás sobre a camada de adsorvato, p é a pressão parcial do gás, V_{∞} é o volume do gás que corresponde ao recobrimento de uma monocamada completa, V é o volume do gás adsorvido na amostra.

As isotermas de BET são classificadas de acordo com o seu formato, identificando de acordo com os seis tipos de isotermas reconhecidos e classificados pela IUPAC, como demonstrado na Figura 9.

Figura 9 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.



Fonte: NASCIMENTO, 2014.

A isoterma tipo I é característica de sólidos microporosos. São materiais com alta seletividade (peneiras moleculares). As isotermas do tipo II são típicas de materiais mesoporosos. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas em que as moléculas

de adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é característica de sólido de superfície quase uniforme, onde a forma é devida a formação completa das camadas monomoleculares antes da progressão para uma camada subsequente. (BEZERRA, 2012; FERNANDES, 2014).

A classificação aplicada para diâmetro de poro distingue: microporo como poros que são preenchidos com adsorbato durante o processo de adsorção e medem menos que 20 Å; mesoporos são superfícies nas quais ocorre adsorção monomolecular e polimolecular. A condensação capilar é possível onde esses microporos medem de 20 a 500 Å e os chamados macroporos incluem poros com mais de 500 Å, cuja substância adsorvida é transportada da superfície granular para o poro de diâmetro pequeno (Juszczak et al., 2002; Webb, 2001).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização dos adsorventes

3.1.1. Determinação da Área Superficial, tamanho e Volume de poros

Foram analisadas amostras de 0,25g dos adsorventes *in natura*, ou seja, antes da adsorção, para caracterização de área superficial específica, volume e distribuição de microporos pelo método de adsorção gasosa de nitrogênio a 77K baseando-se nos estudos de BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938), no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), localizado no Centro de Tecnologia da UFPB. O equipamento utilizado foi o Microporosímetro ASAP 2020 da marca MICROMERITICS, mostrado na Figura 10. As amostras de carvão ativado e argila bentonita foram desgaseificadas à vácuo antes da caracterização, à 300°C e 100°C, respectivamente, para perda de umidade e de outros contaminantes.

Figura 10 - Microporosímetro ASAP 2020 (MICROMERITICS)



Fonte: AUTORA (2017).

3.2. Preparação da solução sintética

Foram utilizados neste estudo, soluções sintéticas de furfural com 0,1% de concentração e pH=4,3 em álcool etílico 50%, para simular uma condição do licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium Occidentale L.*) através dos hidrolisados ácidos para serem utilizados na produção de bioetanol.

A solução sintética de furfural 0,1% foi preparada utilizando como base a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Diluiu-se 1 g de furfural (0,87 mL) a 100 mL de álcool etílico puro, e desta, a solução sintética foi preparada utilizando 1 mL da solução anterior para cada 1000 mL de álcool etílico 50%. (0,01 mg/mL).

3.2.1 Determinação da concentração de furfural

A análise das concentrações de furfural, antes e após adsorção, foram feitas no Laboratório de Bioengenharia (LaBio) da UFPB, determinadas pela metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), utilizando análise por Espectrofotometria UV/VIS, traçando, inicialmente uma curva padrão para o cálculo das concentrações a partir das absorvâncias de furfural medidas. O comprimento de onda utilizado para a análise do furfural foi de 520 nm. As amostras analisadas eram previamente preparadas com a adição de ácido acético glacial e anilina pura neón, agitadas e colocadas em banho à 15°C por 15 minutos. O equipamento utilizado para as análises com a solução sinética foi o Espectrofotômetro U2M (QUIMIS®), mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Espectrofotômetro U2M (QUIMIS®)



Fonte: AUTORA (2017).

3.2.2. 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 (solução-mãe) de furfural (0,01 mg/mL). Em seguida, as amostras foram diluídas em solução de álcool a 50% até o volume de 10 mL. Analisou-se “o branco” da curva, com 10 mL de solução de álcool a 50%, sem adição da solução-mãe de furfural. 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, aderindo às amostras uma coloração rosada (mais intensa para os tubos com maior quantidade solução). Posteriormente, foram lidas as absorvâncias no espectrofotômetro (Figura 11).

3.3. Caracterização do licor

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 H₂SO₄ 0,009 mol L⁻¹, a um fluxo de 0,6 mL/min. O tempo de duração da corrida foi de 1 h (MEDEIROS, 2015). Com este método, determinou-se os teores de açúcares (xilose, glicose e arabinose) e os compostos inibidores da fermentação (ácido acético, 5-Hidroximetilfurfural e furfural) em amostras do licor pré-hidrolisado, antes e após a adsorção com carvão ativado e argila bentonita.

3.4. Ensaio de Adsorção

Os estudos do processo de adsorção foram realizados em batelada, sob condições de temperatura controlada a 30 °C, conduzidos em frascos Erlenmeyers de 500 mL contendo 200 mL da solução mãe preparada a 0,1% de concentração e pH de 4,3. As amostras de adsorvente eram adicionadas nos frascos posteriormente.

3.4.1. Influência da variação de massa de adsorvente

Com o objetivo de se analisar a capacidade de adsorção dos adsorventes em função de diferentes massas, foram realizados ensaios em que se fez variar a massa adsorvente: para o

carvão ativado, as massas utilizadas foram de 0,5g, 1,0g, 2,0g, 3,0g, 4,0g e 5,0g, e para a argila bentonita, as massas utilizadas foram de 0,5g, 1,0g, 2,0g, 4,0g e 5,0g. As amostras foram colocadas em erlenmeyers, sob 30°C sem agitação, retirando alíquotas de 6ml em tubos Falcon a cada 5 minutos, até completar o tempo de 30 minutos do processo. A cada alíquota retirada, as amostras eram centrifugadas na Centrífuga Excelsa® II da marca FANEM (Figura 12, também utilizada nas posteriores centrifugações) por 5 minutos à 3600 rpm, onde foram retirados os sobrenadantes e centrifugadas mais uma vez sob as mesmas condições, para que o sólido (adsorvente + inibidor adsorvido) fossem separados da parte líquida.

Figura 12 – Centrífuga Excelsa® II (FANEM)



Fonte: AUTORA (2017).

O sobrenadante obtido da centrifugação era levado para ser analisado no espectrofotômetro, a fim de se detectar a concentração final de furfural na solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

A quantidade adsorvida de furfural pela massa do adsorvente é calculada de acordo com a Equação 7:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (7)$$

Onde q corresponde à capacidade de adsorção, ou seja é a quantidade do inibidor furfural por uma determinada massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V é o volume da solução em contato com o adsorvente (carvão) (mL), C_0 é a concentração inicial do furfural na solução (mg mL^{-1}), C_e é a concentração final do furfural na solução (mg mL^{-1}) e m é a quantidade de adsorvente (carvão) usada (g).

A percentagem remoção/adsorção de furfural foi calculada de acordo com a Equação 8:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

onde η corresponde à eficiência de remoção do furfural (%), C_0 e C_e têm o mesmo significado e unidades que foram indicados para a Equação 1.

3.4.2. Cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade. Calcular e entender os parâmetros cinéticos são importantes em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, além da quantidade adsorvida do adsorbato e do tempo de residência do mesmo na superfície do sólido.

3.4.2.1. Cinética do carvão ativado

Para analisar 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 estaticamente 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.

3.4.2.2. Cinética da argila bentonita

Para a análise da cinética de adsorção da argila bentonita, fez-se variar o tempo de contato entre a solução mãe de furfural e o adsorvente, conduzidos estaticamente sob temperatura controlada a 30°C . O tempo de contato foi analisado num intervalo de 300

minutos, analisando alíquotas 6 mL a cada 30 minutos, em duplicata. As alíquotas foram postas em tubos Falcon nos intervalos: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 minutos, e centrifugadas duas vezes a 3600 rpm. Em seguida analisadas no espectrofotômetro para determinação final da concentração do furfural. Para descrever o mecanismo de reação de adsorção para os dois adsorventes, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para descrever qual deles melhor se ajusta os dados experimentais. Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção foram obtidos pelas regressões lineares dos dados experimentais ajustados a cada modelo.

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

Após os ensaios de adsorção com variação da massa, foi utilizada a massa de cada adsorvente que melhor adsorveu o furfural da solução mãe de 0,1% de concentração para testar o seu poder de adsorção do inibidor furfural presente numa amostra de licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju, previamente caracterizado.

Nesta etapa, as massas dos adsorventes foram pesadas e colocadas em erlenmeyers de 500 mL contendo 200 mL do licor negro. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados em um shaker rotativo a 30 °C com 200 rpm, utilizando um tempo de adsorção de 5 horas. As amostras foi centrifugadas por 10 minutos a 3600 rpm e colocada em tubos Falcon de 15 mL para futuras análises.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos adsorventes

Nesta sessão, serão expostos e analisados os resultados das análises de caracterização do carvão ativado e da argila bentonita.

4.1.1. Determinação da Área Superficial, tamanho e Volume de poros

Os resultados da análise feita no microporosímetro ASAP 2020 para os dois adsorventes utilizados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados da caracterização do carvão ativado e da argila bentonita

Propriedades Adsorventes	Área Superficial BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Volume de microporo (cm ³ /g)	Tamanho médio de partícula (Å)
Carvão Ativado	685,9831	334,2881	0,153326	87,466
Argila Bentonita	0,3981	6,7582	0,003085	150697,299

Fonte: AUTORA (2017).

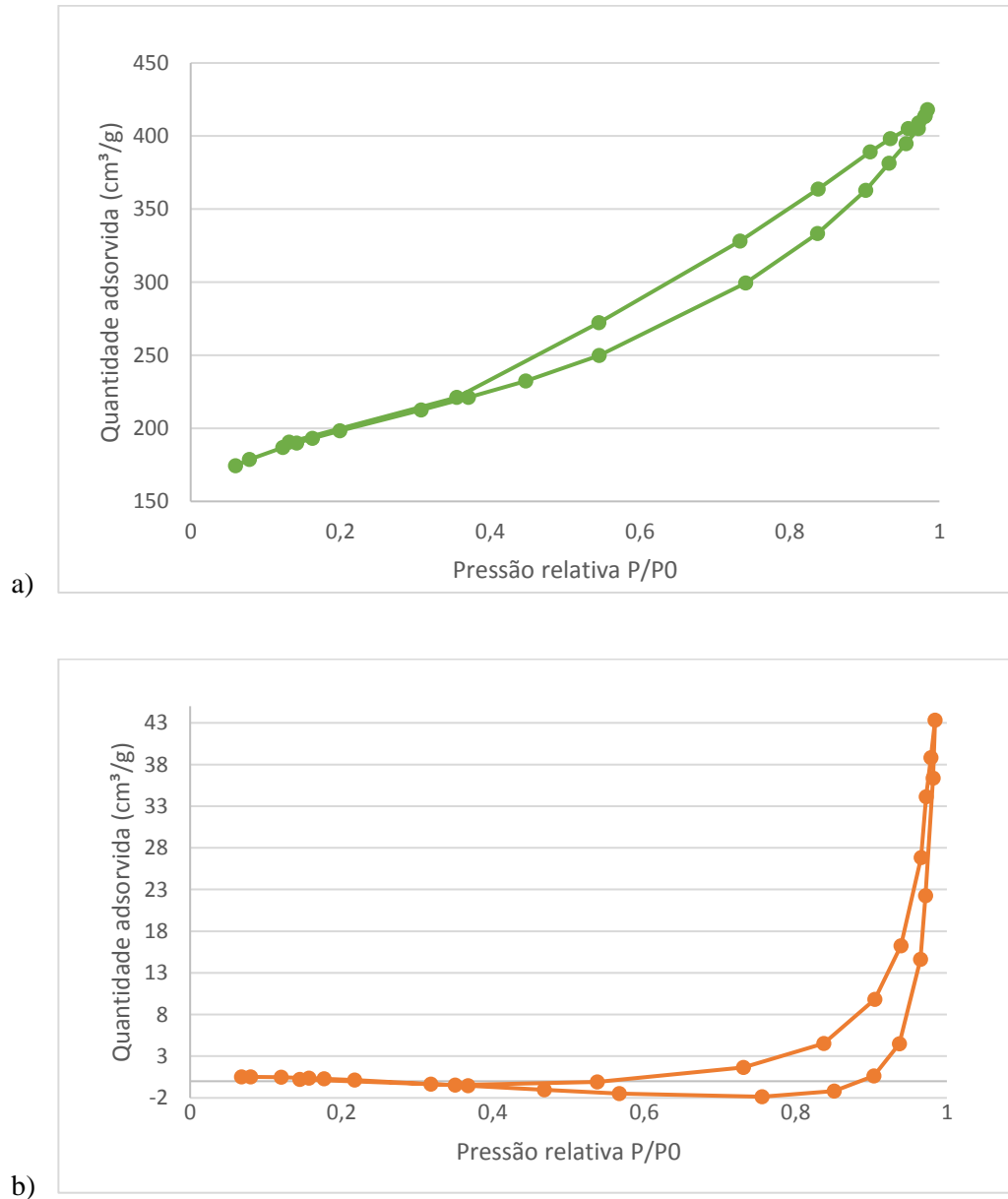
Pode-se observar, na Tabela 2, que os valores de área superficial BET do carvão é maior que a área da argila numa ordem de aproximadamente 1700 vezes, sugerindo assim, que o carvão possui maior quantidade de sítios ativos para a adsorção. O valor da área e do volume dos microporos sugerem que o número de poros do carvão ativado seja maior que o volume de poros da argila.

Para a distribuição de tamanho médio de poros, nota-se que o carvão ativado possui o diâmetro entre 20Å e 500Å, sendo, então, classificado como um sólido predominantemente mesoporoso. A argila bentonita possui o diâmetro de poro bem maior que 500Å, classificado, então, como um sólido macroporoso.

Estes dados podem fornecer informações das possíveis causas do baixo poder de adsorção do furfural pela argila bentonita, comparado ao carvão ativado.

As isotermas de adsorção e dessorção gasosa do nitrogênio são mostradas na Figura 13, para o carvão ativado e a argila bentonita, respectivamente.

Figura 13 – Isotermas de adsorção e dessorção: (a) do carvão ativado e (b) da argila bentonita.



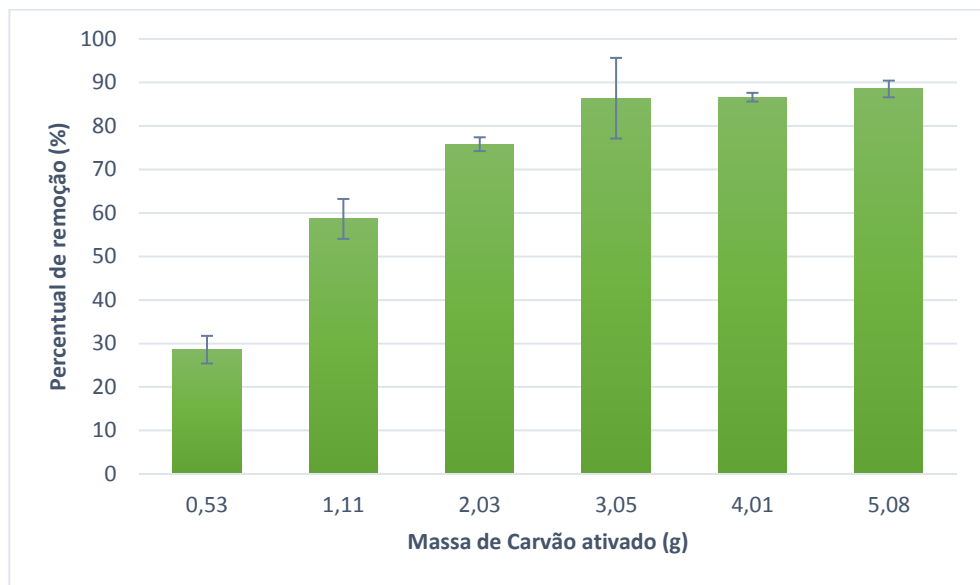
Fonte: AUTORA (2017).

A isoterma de adsorção e dessorção do carvão ativado possui o formato das isotermas do tipo II, que está relacionado à adsorção em mesoporos e macroporos. A isoterma da argila bentonita tem o formato semelhante às isotermas do tipo III, em que as moléculas do adsorvato têm baixa interação com os sítios dos adsorventes.

4.2. Efeitos da variação da massa dos adsorventes

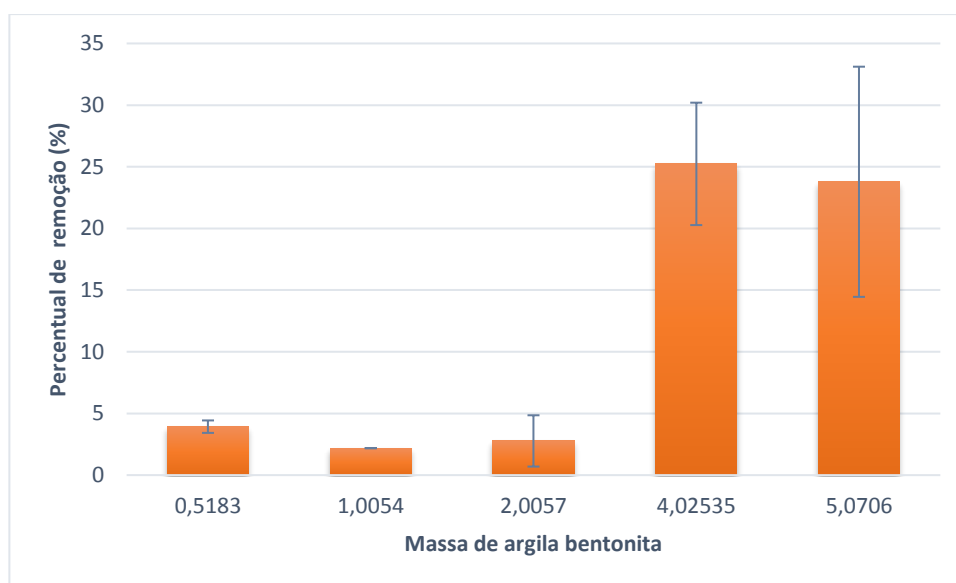
Nas Figuras 15 e 16 são apresentados os resultados obtidos a partir da variação da massa do carvão ativado e da argila, respectivamente, na adsorção do furfural da solução sintética 0,1%. Essa etapa refere-se ao Primeiro teste de adsorção, que teve como objetivo analisar qual massa de cada adsorvente melhor adsorveu o furfural da solução sintética de furfural.

Figura 14 – Percentual de furfural adsorvido a partir da variação da massa de carvão ativado



Fonte: AUTORA (2017)

Figura 15 – Percentual de furfural adsorvido a partir da variação da massa de argila bentonita



Fonte: AUTORA (2017).

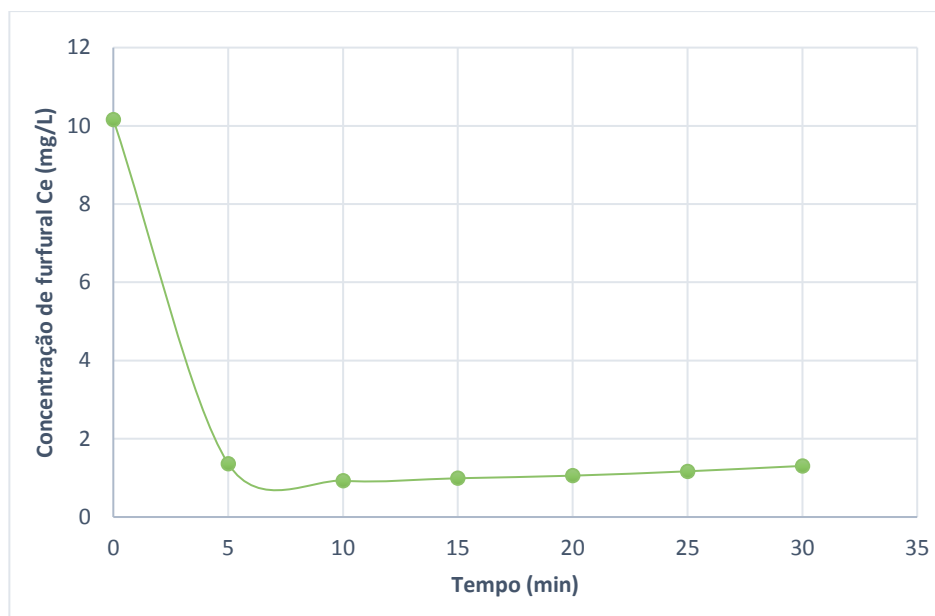
Observando as Figuras 14 e 15, isoladamente, pode-se verificar qual massa dos adsorventes removeu maior quantidade de furfural da solução-mãe 0,1% e pH=4. Percebe-se que a maior massa de carvão ativado (5,0g) adsorveu maior quantidade de furfural, removendo $88,5 \pm 1,9\%$ de inibidor da solução; com 4,0g em massa, a argila bentonita adsorveu $25,2 \pm 4,9\%$ de furfural da mesma solução. De modo a comparar os dois adsorventes, percebe-se que o carvão ativado apresentou uma eficiência muito maior do que a argila no processo de adsorção do furfural.

4.3. Cinética de adsorção

Baseando-se nos resultados com a variação das massas dos adsorventes, escolheu-se as massas de adsorventes que apresentaram maiores eficiências de adsorção do furfural para se estudar as cinéticas das reações de adsorção com o carvão ativado e a argila bentonita. Para a argila bentonita, utilizou-se um intervalo de tempo maior para o estudo, tendo em vista que em 30 minutos ele apresentou uma baixa adsorção, que pode ter ocorrido devido ao pouco tempo de contato.

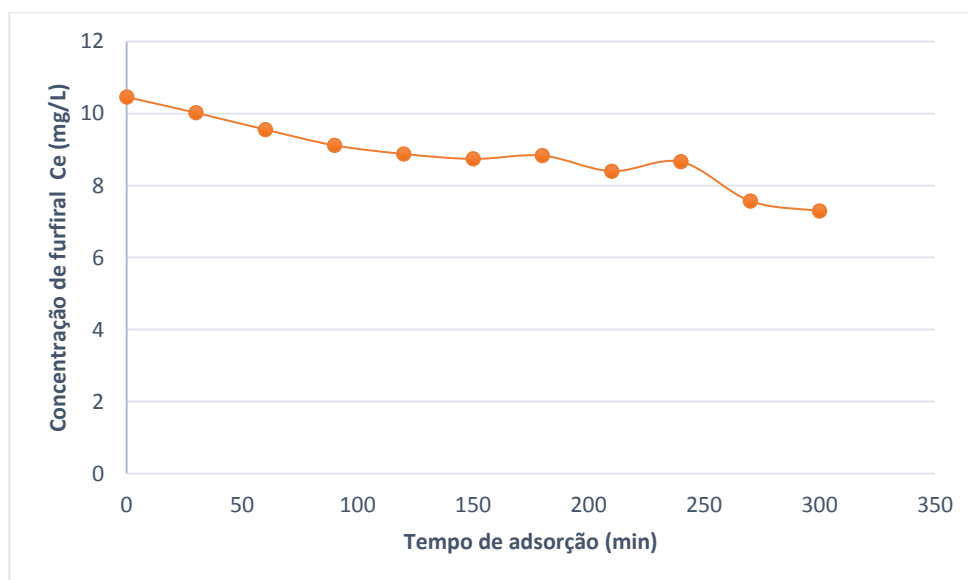
Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os resultados obtidos da cinética da remoção do furfural na solução sintética pelos adsorventes carvão ativado e argila bentonita, respectivamente.

Figura 16 – Cinética de adsorção do furfural com o carvão ativado



Fonte: AUTORA (2017).

Figura 17 – Cinética de adsorção do furfural com a argila bentonita



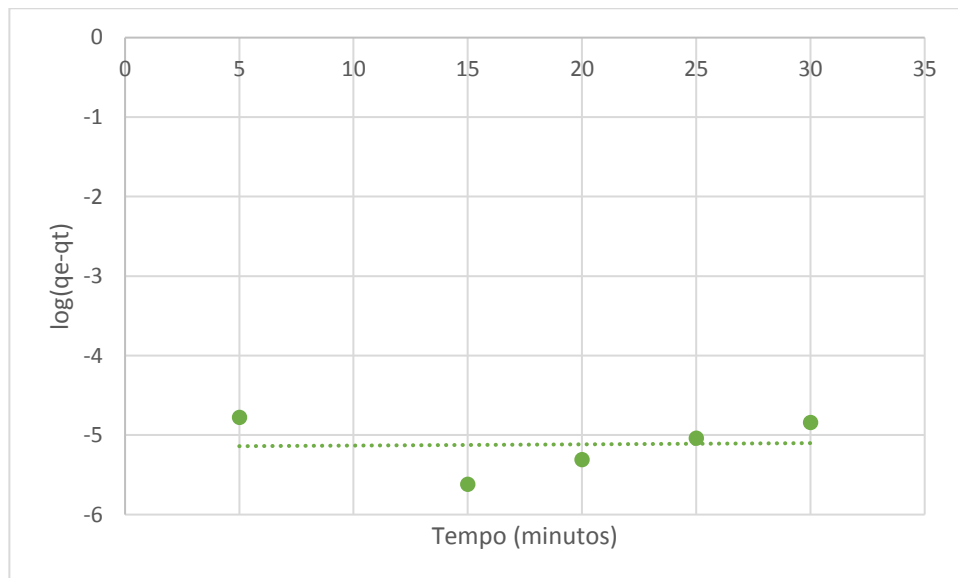
Fonte: AUTORA (2017).

Os gráficos mostram diferentes comportamentos em relação à concentração de furfural, inicialmente com 0,1% de furfural em solução. Para o carvão ativado, percebe-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. Já para a argila bentonita, percebe-se

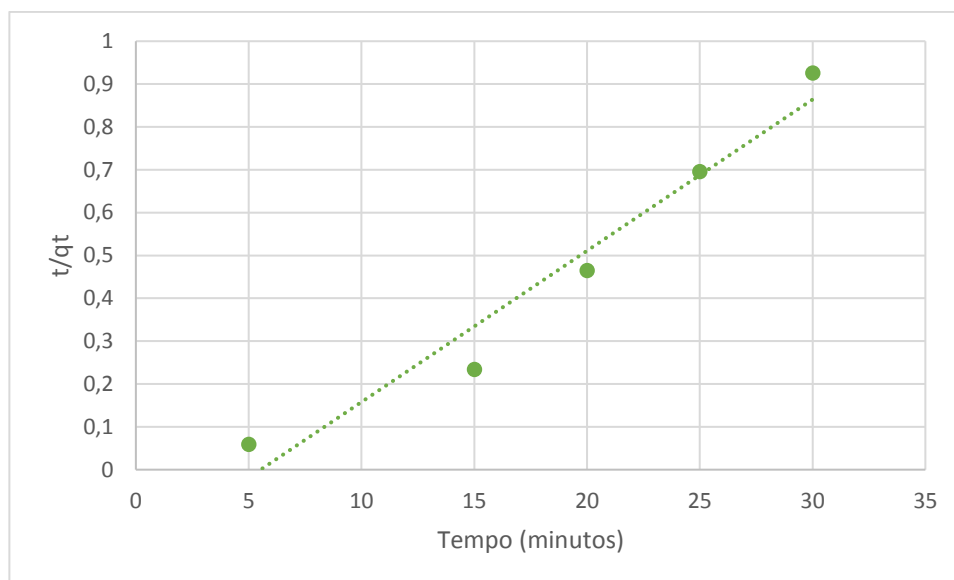
que a concentração de furfural decai lentamente, atingindo um valor final de 7,29 mg/L em um intervalo de tempo bem maior, aproximadamente de 300 minutos (5h). O gráfico da cinética da argila também mostra que a linha não atinge o tempo de equilíbrio cinético, pois o gráfico continua decrescendo, sugerindo que em mais tempo de contato, pode-se adsorver mais furfural com a argila.

Os dados experimentais da adsorção do furfural com o carvão ativado ajustados às Equações 3 e 5 dos modelos cinéticos linearizados são mostrados na Figura 19 os gráficos plotados a partir dos

Figura 18 – Modelos cinéticos para o carvão ativado: (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem (b).



(a) Modelo de Pseudo – Primeira ordem



(b) Modelo de Pseudo – Segunda ordem

Fonte: AUTORA (2017).

Na Tabela 3 estão descritos os parâmetros cinéticos de cada modelo ajustado.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos da adsorção de furfural pelo carvão ativado

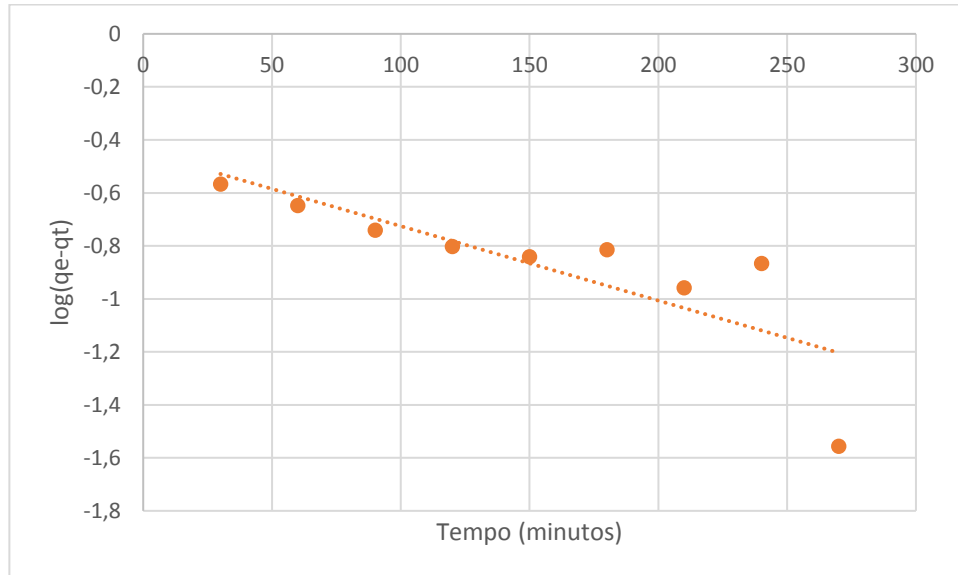
Modelos Cinéticos	Parâmetros Cinéticos
Pseudo-primeira ordem	$Q_e = 0,0000071301 \text{ mg.g}^{-1}$ $K = 0,0034545 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,0018$
Pseudo- segunda ordem	$Q_e = 28,33 \text{ mg.g}^{-1}$ $K = - 0,00638 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,9543$

Fonte: AUTORA (2017).

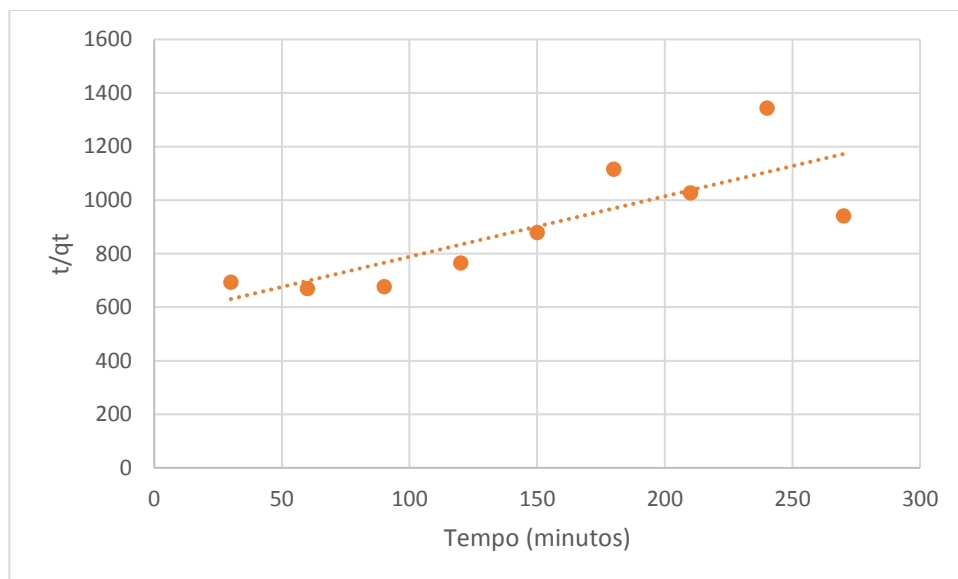
Comparando os valores dos parâmetros dos três modelos cinéticos, é possível observar através dos coeficientes de correlação obtidos, que o modelo que melhor se ajusta com a reação de adsorção do furfural pelo carvão ativado é o de pseudo-segunda ordem, apresentando a taxa de capacidade de adsorção no equilíbrio de $28,33 \text{ mg.g}^{-1}$ e $R^2 = 0,9543$. Tendo um valor de R^2 maior (aproximadamente igual 0,95), supõe-se que o mecanismo que controla a reação é a adsorção química.

Os dados experimentais da adsorção do furfural com a argila bentonita, ajustados às equações 3e 5 dos modelos cinéticos linearizados são mostrados na Figura 19.

Figura 19 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) para a argila bentonita.



(a) Modelo de Pseudo – Primeira ordem



(b) Modelo de Pseudo – Segunda ordem

Fonte: AUTORAL (2017).

Na Tabela 4 estão descritos os parâmetros cinéticos de cada modelo ajustado.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos da adsorção de furfural pela argila bentonita

Modelos Cinéticos	Parâmetros Cinéticos
Pseudo-primeira ordem	$Q_e = 0,35950 \text{ mg.g}^{-1}$ $K = -0,00644 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6619$
Pseudo- segunda ordem	$Q_e = 0,4428 \text{ mg.g}^{-1}$ $K = 0,00905 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,6474$

Fonte: AUTORA (2017).

Comparando os valores dos parâmetros dos três modelos cinéticos, observa-se que os modelos não possuem bons ajustes à adsorção do furfural pela argila bentonita nas condições pré-estabelecidas da solução sintética. O valor do R^2 não ultrapassou o valor de 0,95, deixando uma margem de erro significativa para os dados. Devem ser feitos mais estudos para verificar qual modelo indica o mecanismo desta reação.

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

Após os testes de adsorção realizados com a solução sintética 0,1%, finalmente foi realizado o experimento em amostras de licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju, previamente caracterizado, afim de se obter respostas sobre a atuação do carvão ativado e da argila bentonita sobre o furfural presente no licor negro.

As análises foram realizadas em triplicata, em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A Tabela 5 mostra a média dos teores dos açúcares e compostos inibidores presentes no licor pré-hidrolisado, antes e após adsorção com o carvão e a argila, em que o “licor *in natura*” se refere à amostra antes da adsorção, e o “licor CA” e o “licor AB” se refere às amostras de licor após adsorção com carvão ativado e argila bentonita, respectivamente.

Tabela 5 – Caracterização do licor negro antes e após adsorção

Composição do Licor Negro	Glicose (g/L)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Ácido acético (g/L)	HMF (g/L)	Furfural (g/L)
Licor <i>In natura</i>	7,21	29,69	13,49	0,38	0,019	0,82
Licor CA	7,56	29,99	13,06	0,00	0,041	0,072
Licor AB	5,64	26,81	10,29	0,23	0,39	0,42

Fonte: AUTORA (2017).

Os resultados obtidos mostraram que o carvão ativado adsorveu uma grande quantidade de furfural, visto que a concentração diminuiu de 0,82 g/L para 0,072 g/L, ao ponto que o percentual de remoção do carvão foi de 91,3%. Em contrapartida, a argila bentonita removeu uma quantidade bem menor de furfural presente no licor, que ao final, obteve-se uma concentração de 0,42/L e um percentual de furfural removido de 48,6%. Observou-se, mais uma vez, que o carvão ativado possui uma maior capacidade de adsorver o furfural do que a argila bentonita.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou avaliar a adsorção do furfural pelo Carvão Ativado e Argila Bentonita no processo de adsorção no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju, utilizado para a produção de bioetanol a partir da fermentação.

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 de adsorventes, resultando em uma remoção de $88,5 \pm 1,9\%$ por carvão e $25,2 \pm 4,9\%$ por argila.

O segundo teste analisou a adsorção do furfural variando o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, em que, com o carvão ativado, apenas 15 minutos foi o tempo necessário para alcançar o equilíbrio cinético, e com a argila bentonita, o equilíbrio foi atingido com 300 minutos.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos mostraram que a adsorção com carvão ativado se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, supondo que o mecanismo controlador da reação seja a adsorção química; para a adsorção com a argila bentonita, não foi possível definir qual o mecanismo da adsorção, pois os ajustes aos modelos não foram significativos.

A caracterização dos adsorventes mostrou que o carvão possui maior quantidade de sítios ativos para adsorção do que a argila. O carvão ativado e a argila bentonita foram classificados como sólidos predominantemente mesoporoso e macroporoso, respectivamente. Os resultados também mostram que a argila bentonita tem baixa interação com as moléculas de adsorvato.

A adsorção do furfural no licor pré hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju mostraram que o carvão ativado e a argila bentonita adsorveram, respectivamente, aproximadamente 94,2% e 48,6%.

Sendo assim, diante destes resultados, pode-se afirmar o carvão ativado possui alto poder de adsorção do furfural sob as condições estudadas, mostrando ser um adsorvente tecnicamente viável para o processo, oferecendo às biorrefinarias uma nova opção sustentável para o pré-tratamento para a melhoria dos processos de fermentação de licores. Já a argila bentonita apresentou baixa interação com o furfural, se comparada com o carvão ativado, nas condições pré-estabelecidas dos experimentos, sendo necessário mais estudos sobre esse adsorvente em diferentes condições para avaliar sua viabilidade econômica e aplicabilidade nos processos de adsorção, já que é um material barato e abundante no estado da Paraíba.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDIA, J.P.M. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. Tese de doutorado, PUC-Rio, 2009.

ANDRADE, D. L. A. C. S - Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil 2003.

ANTUNES, M. M. Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, n. 417-418, 2012. 243-252.

ATKINS, P.W. Físico-química. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. v.2, p 427.

BRUCH, L.W.; COLE, M.W.; ZAREMBA, E. *Physical Adsorption: forces and phenomena*. 33ª Edição de International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1997.

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

CARDONA, C.A., SANCHEZ, O.J. Fuel ethanol production: Process design trends and integratuin opportunities. *Bioresourve Technology*. V.98, p. 2415-2457, 2007.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área Superficial Específica, Porosidade Da Fração Argila E Adsorção De Fósforo Em Dois Latossolos Vermelhos. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:1153-1162, 2009.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, vol. 28, No. 3, 433-437, Rio Grande do Sul, 2005.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Dissertação (Mestrado).

FERNANDES, A. C.; PENHA, F. G. Aplicação de argilas modificadas na adsorção de poluentes. Artigo para o IX Congresso De Iniciação Científica do IFRN.

FERREIRA, V.F.; ROCHA, D.R.; SILVA, F.C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*, vol. 32, no.3, São Paulo, 2009.

GOMIDE, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. Adsorption, surface area, and porosity. London, Academic Press, 1982. 303p.

GUELFY, L. R., SCHEER, A.P. Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2007.

HOWARD, G.J. & MIDGLEY, C.A. The formation and structure of suspension-polymerized styrene-divinylbenzene copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26:3845- 3870, 1981.

HO, Y.S. and MCKAY, G. 1998. "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat". *Chem. Eng. J.* 70: 114-124.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. *Journal of Food Engineering.* 54, 103-110, 2002.

LETTERMAN, R. D. "Water Quality and Treatment," 5th Edition, Mcgraw-Hill, Inc., Toronto, 1999.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. Powder Surface Area and Porosity. 3.ed. London: Chapman & Hall, 1991.256p.

MASEL R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York – USA: 1ª ed. Editora: John Wiley & Sons Inc., 1996.

MEDEIROS, L.L. Ampliação de escala experimental da produção biotecnológica de xilitol a partir do hidrolisado do pedúnculo do caju. Dissertação de mestrado – Universidade Federal da Paraíba, 2015.

MENEZES, R.B. Estudo de catalisadores sólidos ácidos contendo nióbio na reação de desidratação de xilose a furfural. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

MIYASHIRO, C. S.; PARISOTTO, E.I.B.; TELEKEN, J.G. utilização da argila bentonita como material adsorvente para diminuição do índice de acidez dos óleos residuais. *R. gest. sust. ambient.*, Florianópolis, n. esp, p.515-522, dez. 2015.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: Aspectos Teóricos E Aplicações Ambientais. Fortaleza, 2014.

RIBEIRO, P.R.; CARVALHO, J.R.M.; GERIS, R.; QUEIROZ, V.; FASCIO, M. Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica. *Química Nova*, São Paulo, 2012.

ROOSTEL, N.; TEZEL, F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management* v.70 p.157–164, Novembro 2003.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984 p. 1 – 13, 221 – 270.

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A.K.V.O.; GASPARETTO, C.A. Área Superficial E Porosidade Da Fibra Alimentar Do Albedo De Laranja. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.14, n.3, p.261-273, 2012

STORCK, S.; BRETINGER, H. & MAIER, W.F. Characterization of micro and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. Appl. Catal. A: General, 174:137-146, 1998.

SVAROVSKY, L. Powder Testing Guide Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders. London: British Materials Handling Board 1987. 146p.

WEBB, P. A. Volume and density determinations for particle technologists. Micromeritics 2001

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbono from solution. Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v.89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963.