

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RIANN DE QUEIROZ NÓBREGA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO  
RESÍDUO DO CACAU (*Theobroma cacao*) PARA A REMOÇÃO DE  
FURFURAL**

**João Pessoa – PB**

**2021**

**RIANN DE QUEIROZ NÓBREGA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO  
RESÍDUO DO CACAU (*Theobroma cacao*) PARA A REMOÇÃO DE  
FURFURAL**

**João Pessoa – PB**

**2021**

**RIANN DE QUEIROZ NÓBREGA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO RESÍDUO DO  
CACAU (*Theobroma cacao*) PARA A REMOÇÃO DE FURFURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

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

**Coorientador:** Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz.

**João Pessoa – PB**

**2021**

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

N754s Nobrega, Riann de Queiroz.

Síntese e caracterização de carvão ativado do resíduo do cacau (*Theobroma cacao*) para a remoção de furfural / Riann de Queiroz Nobrega. - João Pessoa, 2021.  
88 f. : il.

Orientação: Flávio Luiz Honorato da Silva Silva.

Coorientação: Joan Manuel Rodriguez Diaz Diaz.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia química. 2. Bioprodutos. 3. Resíduos agroindustriais. 4. Adsorção. 5. Hidrólise. I. Silva, Flávio Luiz Honorato da Silva. II. Diaz, Joan Manuel Rodriguez Diaz. III. Título.

UFPB/BC

CDU 66.0(043)

**RIANN DE QUEIROZ NÓBREGA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO RESÍDUO DO  
CACAU (*Theobroma cacao*) PARA A REMOÇÃO DE FURFURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

**BANCA EXAMINADORA**



---

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



---

**Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz – DEQ/UFPB**  
(Coorientador)

*Josevan da Silva*

---

**Dr. Josevan da Silva – DEAL/UFPB**  
(Avaliador interno)



---

**Profª. Drª. Weruska Brasileiro Ferreira – UEPB**  
(Avaliadora externa)

## 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.

A minha pelo carinho e seu coração acolhedor.

A vovó Maria José, minha tia Elciane, meu tio Ermeson e ao meu tio Zeca, que estiveram sempre comigo me apoiando e aconselhando. Vocês foram peças fundamentais para essa conquista.

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

Aos meus irmãos Filipe, Maria e Raiff.

Aos meus amigos Felipe, Paulo, Carol, Elder,IVALDO e Rayanne que estiveram comigo, enfrentando todas as adversidades do mestrado em plena pandemia.

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

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

Ao meu coorientador Prof. Joan pelo acompanhamento, meu muito obrigado

A Josevan pela grande amizade e conhecimentos transmitidos.

A Prof<sup>a</sup>. Weruska, por ter aceito o convite para fazer parte da banca examinadora desse trabalho.

## RESUMO

Diante dos problemas ambientais ocasionados pelos combustíveis fósseis, aliado ao grande descarte de resíduos agroindustriais, tem-se verificado o desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento e a geração de bioprodutos (etanol, xilose e arabinose) com alto valor agregado. Tal geração é realizada pela reutilização de materiais lignocelulósicos, uma vez que estes apresentam quantidades significativas de açúcares, aproveitados posteriormente no processo fermentativo. A hidrólise ácida é um pré-tratamento químico que visa à redução da cristalinidade com a quebra da matriz lignocelulósica, permitindo a acessibilidade dos monômeros fermentáveis ao ataque biológico. Em severas condições operacionais, a hidrólise com ácido diluído pode gerar compostos indesejáveis ao processo fermentativo, como o furfural. Para diminuir o efeito inibitório do furfural no licor pré-hidrolisado da coroa do abacaxi, foi realizado a produção de carvão ativado obtido a partir do processo de carbonização do resíduo do cacau. Inicialmente, o resíduo do cacau passou por um processo de tratamento químico com ácido fosfórico 85% na proporção 1:2 (biomassa/ácido) por duas horas a 80 °C. Posteriormente, o resíduo quimicamente tratado sofreu o processo de carbonização e ativação física com vapor de água. As modificações químicas sofridas pelo material foram determinadas por análise de área superficial (BET), análise termogravimétrica (TGA) e pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>). A área superficial encontrada foi de 577,8 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> e o pH<sub>PCZ</sub> = 5,0 apresentou caráter ácido. A análise termogravimétrica apresentou quatro estágios de perda de massa significativos correspondentes à vaporização da água, decomposição da celulose, hemicelulose e lignina e o aparecimento de cinzas. Os estudos de adsorção apresentaram uma capacidade máxima de remoção de furfural a uma taxa de 200 rpm e uma relação ótima de massa de adsorvente por volume de solução de 12 g.L<sup>-1</sup>. O tempo de equilíbrio adsorvente-adsorvato foi atingido em 300 min e o modelo de pseudo-primeira foi o melhor representado, possuindo um R<sup>2</sup> de 0,987. Três condições de pré-tratamento na coroa do abacaxi foram utilizadas, variando-se o tempo (30, 60 e 90 min), temperatura (105, 115 e 125 °C) e concentração de ácido sulfúrico (1, 2 e 3%). Elas foram estabelecidas a partir de um planejamento fatorial experimental de 2<sup>3</sup> com três repetições no ponto central. Partindo das melhores condições (90 min, 125°C, 1%), a hidrólise da coroa do abacaxi apresentou uma alta produção de açúcares totais fermentáveis (21,28 g.L<sup>-1</sup>) e concentração aceitável de inibidores, gerando um licor propício para fermentação.

Palavras-chave: bioprodutos, resíduos agroindustriais, adsorção, pré-tratamento, hidrólise.

## ABSTRACT

In view of the environmental problems caused by fossil fuels, along with the large disposal of agroindustrial residues, technologies have been developed for the generation of bioproducts (ethanol, xylose and arabinose) with high added value. Such generation is carried out through the reuse of lignocellulosic materials, since these present significant amounts of sugars used later in the fermentation process. Acid hydrolysis is a chemical pretreatment aimed to reduce crystallinity by breaking the lignocellulosic matrix, allowing the fermentable monomers to be accessible to biological attack. Under severe operating conditions, hydrolysis with dilute acid can generate compounds undesirable to the fermentation process, such as furfural. To reduce the inhibitory effect of furfural in the pre-hydrolyzed pineapple crown liquor, activated charcoal was produced from the cocoa residue carbonization process. Initially, the cocoa residue underwent a chemical treatment process with 85% phosphoric acid at a 1:2 ratio (biomass/acid) for two hours at 80 °C. Subsequently, the chemically treated residue underwent a carbonization process and physical activation with water vapor. The chemical changes suffered by the material were determined by surface area analysis (BET), thermogravimetric analysis (TGA) and pH at zero charge point (pH<sub>PCZ</sub>). The surface area found was 577.8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and the pH<sub>PCZ</sub> = 5.0 was acidic. The thermogravimetric analysis showed four stages of significant mass loss corresponding to water vaporization, decomposition of cellulose, hemicellulose and lignin, and the appearance of ash. The adsorption studies showed a maximum furfural removal capacity at a rate of 200 rpm and an optimal adsorbent mass to solution volume ratio of 12 g. L<sup>-1</sup>. The adsorbent-adsorbate equilibrium time was reached in 300 min and the pseudo-first model was the best represented, having an R<sup>2</sup> of 0.987. Three pretreatment conditions with sulfuric acid on the pineapple crown were used, varying the time (30, 60 and 90 min), temperature (105, 115 and 125 °C) and reagent concentration (1, 2 and 3%). They were established from an experimental 2<sup>3</sup> factorial design with three repetitions at the central point. With the best conditions (90 min, 125 °C, 1%), the hydrolysis of the pineapple crown showed a high production of fermentable sugars (21.28 g. L<sup>-1</sup>) and acceptable concentration of inhibitors, generating a suitable liquor for fermentation.

Keywords: bioproducts, lignocellulosic waste, adsorption, pretreatment, hydrolysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das estruturas presentes em células vegetais, enfatizando os principais componentes da parede celular (lignina, hemicelulose, celulose, pectina e proteínas).....	19
Figura 2 - Representação da cadeia linear de celulose, enfatizando sua unidade de repetição celobiose. ....	21
Figura 3 - Representações de unidades de polissacarídeos presentes na hemicelulose.....	22
Figura 4 - Compostos gerados durante a desconstrução da biomassa lignocelulósica.....	27
Figura 5 - Representação estrutural do furfural.....	28
Figura 6 - Mecanismo de interação dos compostos furânicos com a célula microbiana.....	29
Figura 7 - Tipos de isotermas de fisissorção propostas pela IUPAC .....	35
Figura 8 - Corte transversal e longitudinal do fruto do cacau.....	39
Figura 9 - Isotermas de Adsorção.....	42
Figura 10 - Etapas do processamento do resíduo do cacau .....	46
Figura 11 - (a) Coroa do abacaxi sendo lavada, (b) Coroa do abacaxi seca a 60°C por 48 horas. ....	47
Figura 12 - Microporosímetro utilizado (MICROMERITICS).....	51
Figura 13 - Furfural com uma alta concentração 1 g.L <sup>-1</sup> , necessitando de diluição.....	54
Figura 14 - Padrões após banho maria para leitura das absorvâncias. ....	55
Figura 15 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio baseado no método de BET para o CA da coroa do abacaxi (a), o CA do resíduo do cacau e o resíduo do cacau in natura (c)....	60
Figura 16 - Perfil de degradação térmica do resíduo do cacau in natura.....	61
Figura 17 - Perfil de degradação térmica do CA do resíduo do cacau. ....	62
Figura 18 - pH <sub>PCZ</sub> do CA do resíduo do cacau. ....	63
Figura 19 - Influência da variação da velocidade de agitação na adsorção de furfural.....	64
Figura 20 - Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução. ....	65
Figura 21 - Cinética de adsorção do furfural para o carvão ativado e os ajustes não linearizados dos modelos cinéticos.....	67
Figura 22 - Diagrama de Pareto para o efeito estimado das variáveis tempo, temperatura e concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> no teor de inibidores.....	71
Figura 23 - Diagrama de Pareto para o efeito estimado das variáveis tempo, temperatura e concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> no teor de açúcares.....	71

Figura 24 - Superfície de resposta para o teor de INI em função da temperatura e da CR% no pré-tratamento ácido. ....	72
Figura 25 - Superfícies de resposta para o teor de AR em função do tempo e temperatura (a), do tempo e da concentração (b) e da temperatura e da concentração (c) no pré-tratamento ácido. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de alguns materiais lignocelulósicos. ....	20
Tabela 2 - Principais características dos processos de adsorção física e química. ....	33
Tabela 3 - Classificação do tamanho dos poros de acordo com a IUPAC .....	34
Tabela 4 - Resíduos para produção de carvão ativado com agente ativantes.....	38
Tabela 5 - Simbologia e valores codificados das variáveis independentes. ....	48
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial experimental $2^3$ com 3 repetições no ponto central. .....	48
Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do material in natura (resíduo do cacau), carvão ativado e CA Comercial. ....	57
Tabela 8 - Análise de porosimetria das biomassas e dos CAs. ....	58
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais. ....	68
Tabela 10 - Resultados do planejamento experimental $2^3$ para o pré-tratamento da coroa do abacaxi com $H_2SO_4$ . ....	69
Tabela 11- Análise de variância para a resposta de açúcares no pré-tratamento com $H_2SO_4$ ..	69
Tabela 12 - Análise de variância para a resposta inibidores no pré-tratamento com $H_2SO_4$ . ..	70

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 OBJETIVO GERAL .....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
2.1 ENERGIA UTILIZANDO A BIOMASSA: UMA PERSPECTIVA DE FUTURO .....	17
2.2 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS .....	19
2.2.1 Celulose.....	20
2.2.2 Hemicelulose.....	21
2.2.3 Lignina .....	22
2.2.4 Resíduo do Abacaxi .....	23
2.3 PRÉ-TRATAMENTO .....	24
2.3.1 Hidrólise ácida .....	26
2.4 FURFURAL.....	28
2.5 DESTOXIFICAÇÃO DO HIDROLISADO LIGNOCELULÓSICO .....	30
2.6 ADSORÇÃO .....	31
2.6.1 Adsorventes.....	33
2.6.2 Carvão ativado: Produção e seu potencial como adsorvente .....	36
2.6.3 Cacau como fonte de resíduo .....	39
2.6.4 Cinética de adsorção .....	40
2.6.5 Isotermas de adsorção .....	42
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	46
3.1 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DO RESÍDUO DO CACAU .....	46
3.2 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DA COROA DO ABACAXI .....	47
3.2.1 Condições da hidrólise ácida da coroa do abacaxi.....	47
3.3 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO AS MATÉRIAS-PRIMAS .....	49
3.3.1 Rendimento .....	50
3.3.2 Caracterização da estrutura porosa .....	51
3.3.3 Densidade aparente .....	51
3.3.4 pH do carvão ativado .....	52
3.3.5 Teor de umidade .....	52
3.3.6 Cinzas.....	52
3.3.7 Análise termogravimétrica.....	53
3.3.8 Determinação do pH do ponto de carga zero.....	53

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	53
3.4.1 Construção da curva de calibração .....	54
3.4.2 Influência da agitação na capacidade e no percentual de remoção do inibidor .....	55
3.4.3 Relação massa do adsorvente e volume da solução.....	56
3.4.4 Cinética de adsorção .....	56
3.4.5 Isotermas de adsorção .....	56
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	57
4.1.1 Análise de porosimetria dos adsorventes .....	58
4.1.2 Análise termogravimétrica .....	61
4.1.3 Determinação do pH do ponto de carga zero (PCZ) .....	63
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	64
4.2.1 Influência da taxa de agitação.....	64
4.2.2 Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução.....	65
4.2.3 Cinética de adsorção .....	66
4.3 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DA COROA DO ABACAXI .....	68
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na transição do século XX para XXI, a biomassa lignocelulósica se apresentou um forte insumo para a produção de energia, sendo uma alternativa para uma economia global baseada, até então, na utilização de combustíveis fósseis. Hoje, por se tratar do material verde mais abundante do planeta e ter um caráter renovável, esforços estão sendo ampliados para o aproveitamento da biomassa para produção de etanol e outros bioprodutos (EDIGER, 2019; VALLEJOS et al., 2016).

O Brasil, por ser um grande produtor agrícola, gera grandes quantidades de resíduos agroindustriais (cerca de 597 milhões de toneladas/ ano) de diferentes biomassas. Resíduos como bagaço de cana, sabugo de milho, trigo, arroz, limão e laranja, podem ser aproveitados como fontes alternativas de energia. Segundo os dados do Balanço Energético Nacional, cerca de 42,9% da oferta energética do país é de origem renovável, sendo 8,0% representada pela utilização das biomassas lignocelulósicas (RABELO et al., 2011; LEITÃO et al., 2010; EBA, 2018).

Dentre estas biomassas, o resíduo do abacaxi se mostra promissor para a produção de bioprodutos, uma vez que apresenta um grande volume não aproveitado industrialmente e uma composição rica em celulose (43,12%) e hemicelulose (19,15%). Em virtude desse grande volume descartado, o resíduo do abacaxi, mais especificamente a casca e a coroa, tornam-se grandes poluentes, sendo necessário processos de conversão desses materiais em produtos com alto valor agregado (SILVA et al., 2018; SILVA, 2018).

Ademais, para a conversão dos resíduos agroindustriais em bioprodutos, se torna necessário o fracionamento da matriz lignocelulósica por meio de técnicas de pré-tratamento, deslignificação e hidrólise a fim de garantir a liberação dos açúcares fermentáveis. Resumidamente, o processo de transformação da biomassa em bioproduto se faz primeiramente com a hidrólise dos polímeros, seguida da fermentação dos açúcares originados na etapa anterior e, por fim, recuperação e purificação do produto final obtido (TIZAZU; MOHOLKAR, 2018; PURI; PEARCE, 1986).

Os materiais lignocelulósicos podem ser tratados por meio de processos físicos, químicos ou enzimáticos, de forma que ocorra a liberação de açúcares fermentáveis. Dentre estes processos, a hidrólise com ácido diluído é a mais viável e mais utilizada para a produção de bioprodutos (MARTÍNEZ-PATINO, 2018).

Entretanto, processos de pré-tratamentos utilizando ácidos ocasionam a liberação de produtos indesejáveis para fermentação como, por exemplo, o furfural, oriundo da degradação de pentoses e 5-hidroximetilfurfural (HMF) proveniente da desidratação de hexoses. Além desses produtos, são gerados também ácido acético formado por meio dos grupos acetil, produtos de degradação da lignina, compostos aromáticos e metais pesados provenientes da corrosão dos equipamentos (ALMEIDA et al., 2007; JÖNSSON, et al., 2013; HAKIR, 2018).

Dentre os inibidores, o furfural é considerado o mais prejudicial para o processo fermentativo. Em concentrações superiores a  $1 \text{ g.L}^{-1}$  desse inibidor, ocorre a lise celular das células microbianas, promovendo a diminuição da taxa de crescimento das leveduras e, conseqüentemente, a redução da produtividade de etanol. Diante disso, uma etapa de destoxificação é realizada com o intuito de se retirar ou amenizar a concentração do composto furânico (PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2007; ALMEIDA et al., 2007; JÖNSSON, et al., 2013).

A adsorção é o método mais utilizado no processo de destoxificação, sendo a opção mais viável para a remoção dos inibidores fermentativos. Dentre os adsorventes, o carvão ativado comercial (CA) tem mostrado resultados satisfatórios, devido à sua estrutura porosa, constituída por camadas de carbono com características hidrofóbicas e por apresentar grupos funcionais superficiais hidrofílicos (FU; WANG, 2011). Contudo, para a sua produção em grande escala, o carvão comercial enfrenta barreiras devido ao alto custo na etapa de ativação do material precursor, limitando sua aplicação como adsorvente (DI NATALE et al., 2007).

Diante desse fato, a utilização de matérias-primas como os resíduos agroindustriais, tem se mostrado promissora para a geração de carvões ativados, uma vez que reduz o custo da produção e também proporciona a gestão desses resíduos.

No Brasil, a indústria cacaeira em seu processo produtivo, gera uma quantidade considerável de resíduos sólidos constituídos principalmente pela casca do fruto (SILVA, 2018). Sendo assim, o resíduo do cacau se apresenta como fonte de biomassa promissora para a produção de carvão ativado com foco nos processos adsorptivos.

Por conseguinte, no presente trabalho foi aplicado a produção carvão ativado do resíduo do cacau no processo adsorção de furfural com a finalidade de diminuir quantidades significativas do inibidor.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar o carvão ativado do resíduo do cacau, visando à remoção de furfural.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter o hidrolisado da coroa do abacaxi;
- Determinar as características físico-químicas dos açúcares do licor pré-hidrolisado da coroa do abacaxi (xilose, arabinose, glicose) e dos inibidores (ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural);
- Avaliar a adsorção de furfural sintético utilizando o carvão ativado da casca do cacau;
- Obter o carvão ativado a partir dos resíduos de cacau e coroa do abacaxi;
- Realizar as caracterizações do adsorvente pelas técnicas microporosimétricas, TGA/DTG e método de ponto de carga zero. Verificação da densidade, umidade, cinzas, pH do carvão ativado.
- Realizar o estudo da agitação e da influência da concentração do adsorvente no processo adsorptivo da solução sintética de furfural;
- Avaliar o perfil cinético do processo de adsorção com ajuste dos modelos não linearizados propostos na literatura e determinar o que melhor se adequa ao processo;
- Realizar o planejamento experimental para a determinação dos melhores parâmetros do pré-tratamento ácido, para uma maior obtenção de açúcares fermentáveis.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ENERGIA UTILIZANDO A BIOMASSA: UMA PERSPECTIVA DE FUTURO

Não é de hoje que a produção de energia utilizando uma temática sustentável é discutida entre governos, em conferências, bem como por grandes grupos de pesquisas. Apesar dos grandes esforços, a utilização de materiais sustentáveis a fim de produzir energia limpa é um dos maiores desafios presente nesta e nas próximas décadas. Não há dúvidas quanto a importância das matérias-primas de origem fóssil. Estas têm sido de extrema relevância na produção de um conjunto imensurável de blocos químicos. Contudo, além dos impactos ambientais provocados pela exploração e produção nas refinarias, bem como o uso e a queima desses materiais, o preço do petróleo assim como de seus derivados vem oscilando, acompanhados de uma provável limitação de sua disponibilidade. (CHERUBINI; STRØMMAN, 2011).

Ao redor do mundo, diversas conferências de proteção ambiental e mudanças climáticas, estabeleceram uma transição gradual dos combustíveis gerados através de fontes fósseis por insumos renováveis como uma opção para a elevação do desenvolvimento humano (CGEE, 2012). O Acordo de Paris, por exemplo, realizado em 2015 na 21ª Conferência das Partes, teve como objetivo principal a redução das emissões dos gases de efeito estufa (GEE) com o intuito de conter as mudanças climáticas. Assim, cada país instituiu metas considerando o seu desenvolvimento econômico, social, e, principalmente ambiental. Nessa perspectiva, o Brasil se comprometeu em reduzir 43% de GEE até 2030, com bases nos registros de emissões datados de 2005 (MMA, 2016).

Diante disso, a biomassa vegetal, única fonte renovável rica em carbono, pode contribuir expressivamente para suprir a meta estabelecida, juntamente com o grande espectro de energia limpa presente em território brasileiro, como a hidroelétrica, solar e a eólica. Oriunda de atividades agroindustriais, a biomassa tem potencial de ser fonte primária em uma refinaria completa, visto que, depois de seu processamento, possibilita não só a produção de energia, como também de combustíveis e de outros bioprodutos. Diante do exposto, a biomassa apresenta grande capacidade de abastecer diferentes setores da economia. (CHERUBINI; STRØMMAN, 2011; MENON; RAO, 2012).

De acordo com os relatórios publicados pela *International Energy Agency* (IEA), em 2017, 12 dos 25% de energia produzida por fontes renováveis são frutos da utilização da

biomassa para produção de bioenergia. Também, segundo os mesmos relatórios, espera-se que em 2022 a energia total consumida em todo mundo seja de aproximadamente 30% procedente de fontes renováveis, elevando, conseqüentemente, o uso da biomassa vegetal. (IEA,2017).

O Brasil é um dos poucos países em desenvolvimento, cuja matriz energética apresenta uma participação tão considerável da biomassa na produção de energia renovável (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010; PIACENTE, 2016). Sabe-se que o fornecimento de bioenergia foi impulsionado pelo setor de transporte, aliado à indústria da cana-de-açúcar. Vale ressaltar que isso ocorreu em decorrência da instabilidade do fornecimento de petróleo, intensificado pela elevação dos preços de combustíveis como a gasolina. Diante disso, o governo brasileiro, em 1975 pelo decreto nº 76.593, criou o Pro-álcool com o intuito de estimular a produção de etanol, visando o suprimento das necessidades do mercado interno. (GENOVESE; UDAETA; GALVAO, 2006).

Segundo a IEA, em 2013, 3,5% do consumo total no mundo de combustíveis de transporte foram provenientes dos biocombustíveis, sendo o Brasil e os EUA os maiores responsáveis por esse feito. Já em 2014, esses dois países apresentaram 60% da produção mundial de biocombustíveis, sendo 26% a produção de etanol correspondente ao Brasil (WBA, 2014). Ainda segundo os dados apresentados pela IEA, a produção de biocombustíveis aumentará 10 vezes até 2050. Estes serão responsáveis por 25% da demanda mundial de combustíveis para o transporte.

Contudo, para que o uso da biomassa se enquadre nas projeções apresentadas, é necessário que haja um aproveitamento eficaz da grande quantidade de produtos oriundos da agroindústria, com ênfase à biomassa lignocelulósica. O Brasil, mais uma vez, se destaca pelos seus 33 milhões de hectares destinados ao cultivo de produtos agrícolas, gerando, conseqüentemente, resíduos provenientes da cana de açúcar, milho, arroz, cacau, sorgo, mandioca, laranja e diversos outros, contribuindo, com isso, em 597 milhões de toneladas de biomassa lignocelulósica. (CONAB, 2015; LEITÃO et al., 2010).

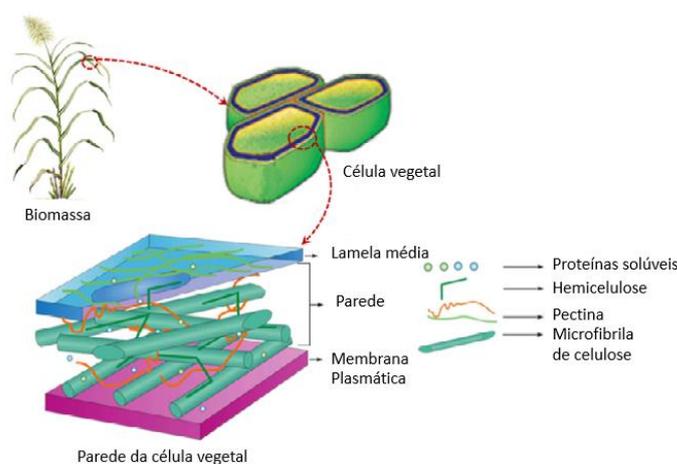
Por conseguinte, fatores como sua imensa disponibilidade, baixo custo e a não competição com a produção de culturas alimentícias, faz da biomassa lignocelulósica um suprimento energético de grande interesse entre empresários, que visam, com uma infraestrutura compatível, o fornecimento de combustíveis com potenciais energéticos elevados e ambientalmente viáveis (WALTER; DOLZAN; PIACENTE, 2006). Assim, o conhecimento da morfologia e da composição química desses resíduos é de extrema importância para a obtenção, posteriormente, do etanol celulósico, assim como de outras biomoléculas.

## 2.2 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Desde os primórdios da civilização, os resíduos lignocelulósicos têm sido utilizados pelo homem para a consecução de energia. A utilização de galhos e madeiras como forma de proporcionar energia térmica e luminosa, contribuindo tanto no preparo de alimentos como meio de defesa contra predadores, foi uma das primeiras formas do uso dessa biomassa. Historicamente, só em 1894, Simonsen conseguiu produzir etanol através do tratamento ácido em altas pressões utilizando serragens como fonte de matéria-prima. Nesse período, apesar de rendimentos bastante modestos, Estados Unidos e França se destacavam pela produção de etanol celulósico em escala industrial. Só no decorrer da Primeira Guerra Mundial, a busca pela produção do bioetanol a partir de madeira se intensificou pela premência de suprir o abastecimento energético (RODRIGUES et al., 2017).

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

Figura 1 - Representação das estruturas presentes em células vegetais, enfatizando os principais componentes da parede celular (lignina, hemicelulose, celulose, pectina e proteínas).



Fonte: Adaptado de ALVES, 2011.

A biomassa lignocelulósica é composta, essencialmente, por uma matriz complexa (Figura 1) constituída de três polímeros: celulose (30% a 50%), hemicelulose (15% a 35%) e lignina (10% a 30%). Esses polímeros perfazem juntos mais de 90% do total de massa

lignocelulósica seca. O percentual restante (10%) é fruto de 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). Na Tabela 1, é verificado o percentual dos polímeros (celulose, hemicelulose e lignina) para cada tipo de resíduo agroindustrial.

Tabela 1- Composição química de alguns materiais lignocelulósicos.

Material lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Caules folhosos	43,5	33,2	21,3
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Sementes de algodão	17,3	83,7	0
Folhas de milho	37,6	34,5	12,6
Lixo sortido	60,0	20,0	20,0
Pseudocaule de bananeira	44,9	17,0	4,70
*Coroa do abacaxi	43,1	19,1	12,5
Casca de nozes	27,6	30,0	40,0
Bagaço de cana	40,2	26,4	25,2
Palha de cana	44,4	30,7	19,8
Palha de arroz	43,5	22,0	17,2
*Casca do cacau	31,4	26,5	15,6
Palha de trigo	33,8	31,8	20,1

(\*) Resíduos utilizados no trabalho.

Fonte: SANTOS, 2018; SANTOS et al., 2014; SUN; CHENG, 2002; DUQUE; CARDONA; MONCADA 2010.

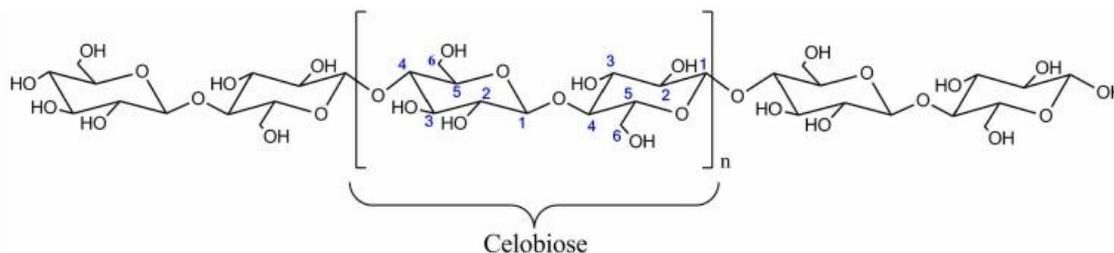
### 2.2.1 Celulose

A celulose corresponde, isoladamente, por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, se tornando o polissacarídeo mais abundante encontrado na natureza. Quimicamente, é um homopolímero linear de glicose apresentando alta massa molecular. É formada por unidades de anidro-glicose unidas por meio de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, cuja unidade de repetição é intitulada celobiose. (FENGEL; WEGENER, 1989; MOORE; BOTHA, 2014).

O tamanho da cadeia molecular é, usualmente, determinado pelo grau de polimerização (GP), isto é, o número de resíduos de glicose que formam a cadeia e que pode variar de 7000 a

15000 para celulose presente em biomassa vegetal. Quanto maior for esse número, maior será o grau de polimerização e, conseqüentemente, mais resistente será a estrutura formada, dificultando o processo de hidrólises (FENGEL; WEGENER, 1989; SHIMIZU, 2018).

Figura 2 - Representação da cadeia linear de celulose, enfatizando sua unidade de repetição celobiose.



Fonte: Adaptado de Pitarelo, 2007.

Logo, segundo Driemeier (2017), as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, formadas a partir de interações de moléculas de D-glicose, fornecem às cadeias de celulose a predisposição de originar arranjos periódicos chamados de cristalitos ou, simplesmente, cristais. Esse arranjo cristalino fornece fixidez frente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática.

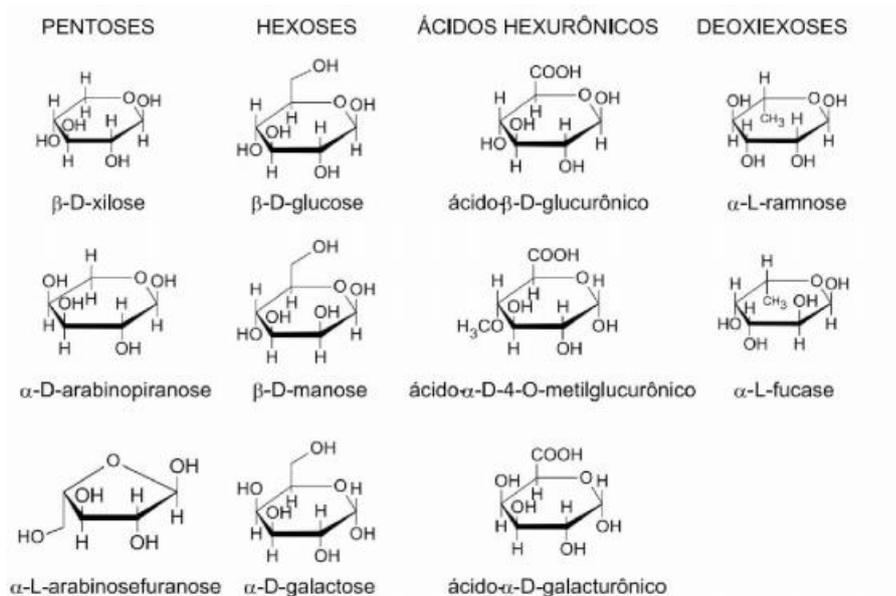
### 2.2.2 Hemicelulose

Também chamada de poliose, a hemicelulose é um polissacarídeo ramificado intimamente associado com a celulose, porém apresentando menor massa molecular. Diferente da celulose, é constituída de uma estrutura amorfa, ramificada e composta por vários açúcares de cinco e seis carbonos como arabinose, galactose, glicose, manose e xilose. Também apresenta, em quantidades variáveis, grupos acetila, ácidos urônicos e desoxi-hexoses em alguns tipos de biomassa (FENGEL; WEGENER, 1989; SARKAR et. al., 2012; OGEDA et. al. 2010; BRODEUR et.al., 2011).

A hemicelulose é classificada conforme os açúcares presentes em sua cadeia principal. Assim, as xilanas apresentam xiloses ligadas por ligação  $\beta$ -1,4, glucomanas são constituídas por glicose e manose ligadas em sua cadeia principal e as mananas apresentam manoses ligadas pelas mesmas ligações  $\beta$ -1,4. A cadeia principal pode ser um homopolímero (xilanas) ou um heteropolímero como as glucomanas. Galactose, arabinose, ácido 4-O-metilglucurônico, bem como grupos acetil, também podem se ligar a cadeia principal do polissacarídeo (FENGEL; WEGENER, 1989).

Dada sua característica amorfa e hidrofílica, não forma arranjo fibroso, logo seu grau de polimerização é baixo, variando entre 100 a 200. Por isso é mais susceptível à hidrólise química em condições mais amenas (YANG; WYMAN, 2008).

Figura 3 - Representações de unidades de polissacarídeos presentes na hemicelulose



Fonte: Morais et al., 2005.

### 2.2.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula tridimensional, amorfa e altamente ramificada, constituída por uma estrutura polimérica complexa formada por grupos alifáticos e aromáticos. É encontrada em abundância na lamela média, bem como na parede secundária das células em uma menor proporção (FASANELLA, 2008). Segundo Meireles (2011), é um material hidrofóbico e pode ser classificado como um polifenol. Este é composto por um arranjo desigual de várias unidades de fenil propano, que contém éter, hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil.

Acredita-se que sua formação está fundamentada a partir da condensação oxidativa de três manômeros (precursores primários): álcool coniferílico (grupo guaiacila) (G), álcool sinapílico (grupo siringila) (S) e álcool p-cumarílico (grupo p-hidroxifenila) (H). No decorrer do desenvolvimento celular, a lignina é incorporada como o último constituinte da parede celular, proporcionando rigidez à parede e agindo como um agente de ligação entre as células, gerando uma estrutura firme resistente a perturbações, compressão e dobra (MARABEZI, 2009;

MEIRELES, 2011). Além disso, essa macromolécula auxilia no transporte de água e nutrientes e garante a proteção contra degradação química ou biológica (CANILHA et al., 2010).

#### 2.2.4 Resíduo do Abacaxi

Como já foi relatado neste trabalho, a composição química dos resíduos lignocelulósicos dependerá do tipo de biomassa, uma vez que, a quantidade dos polímeros (celulose, hemicelulose, lignina) varia de acordo com o resíduo utilizado. Dentre as biomassas disponíveis, o resíduo do abacaxi apresenta uma série de vantagens para ser utilizado como fonte de vários processos energéticos.

A origem do abacaxizeiro (*Ananas comosus*) é questionável. Acredita-se que as primeiras mudas surgiram na América tropical e subtropical, nas regiões centrais e sul do Brasil e foi conhecido mundialmente quando foi expandido para a África, Ásia e Europa. Com uma produção de destaque na fruticultura brasileira, o abacaxi é uma planta monocotiledônea, herbácea e perene, da família da Bromeliaceae (CUNHA; CABRAL, 1999; GURGEL, 2017).

Segundo Santos (2018), os resíduos do abacaxi (casca e coroa) são considerados matérias-primas com um grande potencial para geração de biomoléculas, visto que seu custo de produção é relativamente baixo, não são usados como produtos da dieta humana e apresentam um percentual de celulose considerável de aproximadamente 43%.

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), apenas em 2014, a produção brasileira foi de 2,65 bilhões de toneladas. Além do Pará como principal produtor (372.686 mil frutos), destaca-se o Estado da Paraíba com 290.772 mil e uma participação de 16,3%, seguido dos estados de Minas Gerais (263.133 mil), Bahia (144.827 mil) e São Paulo com 96.719 mil frutos (IBGE, 2018).

Na indústria de processamento de frutas, sabe-se que as cascas, talos, cilindros e, principalmente, as coroas são consideradas rejeitos e ainda são fornecidas para ruminantes de forma empírica (ROGÉRIO et al, 2007). Dessa forma, excessivas quantidades de resíduos tornam-se um significativo poluente ambiental e, portanto, necessitam de processos eficientes de conversão desses materiais em bioprodutos de valor agregado, proporcionando, com isso, a promoção da sustentabilidade e a redução dos danos ambientais (YANG et al., 2018).

Diante do exposto, o resíduo do abacaxi, mais especificamente a coroa, se torna uma alternativa interessante do ponto de vista energético. Esta tem potencial de competir com outras biomassas como o bagaço de cana-de-açúcar, o sabugo de milho, palha de trigo, além de outras

fontes oriundas das atividades agroindustriais para a produção do etanol celulósico e outros bioprodutos, como xilitol e arabitol. Contudo, devido à estrutura recalcitrante da coroa do abacaxi, o fracionamento dos componentes presentes nesse resíduo se torna um processo de extrema dificuldade. Portanto, se torna necessária a realização de técnicas de pré-tratamento para incrementar a exposição das fibras de celulose, tornando-a mais exposta aos agentes hidrolíticos, como enzimas e ácidos (KASSAYE; PANT; JAIN, 2017; QUINELATO, 2016; RABELO, 2010).

### 2.3 PRÉ-TRATAMENTO

A finalidade do pré-tratamento em resíduos agroindustriais é a redução da cristalinidade das microfibrilas da celulose e solubilização das estruturas recalcitrantes da parede do vegetal. Com isso, para que o processo de síntese do etanol celulósico seja um processo financeiramente viável, necessita-se de uma escolha referente ao pré-tratamento a ser utilizado, uma vez que esta etapa irá influenciar diretamente os rendimentos de glicose durante a hidrólise do resíduo. Um apropriado pré-tratamento, minimizará os custos envolvidos na aquisição de enzimas, barateando o processo (ALZATE; TORO, 2006; BANSAL et al., 2010; HAHN- HÄGERDAL et al., 2007).

Nas últimas décadas, com a expansão da indústria de papel e celulose, diferentes tecnologias de pré-tratamentos foram estudadas (RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016). Tais tecnologias são retratadas quanto ao seu mecanismo de ação, juntamente com as vantagens e desvantagens que apresentam do ponto de vista econômico e operacional, como é mostrado no Quadro 1.

Quadro 1- Vantagens e Desvantagens dos pré-tratamentos em material lignocelulósico.

Pré-tratamento	Vantagem	Desvantagem
Alcalino	Eficiente remoção da lignina Baixa formação de inibidores	Alto custo de catalisadores alcalinos Alteração na estrutura da lignina.
Ácido	Rendimento elevado no teor de glicose. Solubiliza hemiceluloses.	Alto custo dos ácidos e precisa ser recuperado. Alto custo de equipamentos resistentes à corrosão. Formação de inibidores
Solventes orgânicos	Hidrolise da lignina e hemicelulose Habilidade para dissolver cargas elevadas de diferentes biomassas. Condições suaves de processo (baixa temperatura).	Alto custo dos solventes. Necessita de recuperação e reciclagem do solvente.
Explosão a Vapor	Custo efetivo. Transformação da lignina e solubilização da hemicelulose em lignina. Rendimento elevado no teor de glicose e hemicelulose em duas etapas do processo.	Degradação parcial da hemicelulose. Necessária catalise acida para que o processo seja eficiente em biomassa rica. Geração de produtos tóxicos
Hidrotérmico	Separação de hemicelulose quase pura da matéria-prima. Não precisa de catalisador. Hidrolise da hemicelulose.	Alta energia/entrada de água. Resíduo sólido necessita ser tratado (celulose/lignina).
AFEX	Mais efetivo em biomassa com baixo teor de lignina. Celulose fica mais acessível. Causa inatividade entre lignina e enzimas. Baixa formação de inibidores.	Necessária reciclagem da amônia. Diminui a eficiência com o aumento do teor de lignina. Altera a estrutura da lignina.
Amônia aquosa	Remove a maior parte da lignina. Alta concentração de celulose após pré-tratamento. Materiais herbáceos são bastante afetados.	Alto custo de energia e carga líquida
Fluido supercrítico	Baixa degradação de açúcares Custo efetivo Aumento da área	Requer pressão elevada. Lignina/hemicelulose não são afetadas

Fonte: Adaptado de: BRODEUR, 2011; COLA, 2018.

Os pré-tratamentos podem ser divididos em quatro grupos principais, dependendo da natureza do seu mecanismo de ação. Podem ser classificados como físico-mecânicos, físico-químicos, químicos ou bioquímicos. Como verificado no Quadro 1, uma vez que tais processos apresentam características favoráveis e desfavoráveis, alguns estudos defendem combinações entre esses pré-tratamentos, com o objetivo não só de aumentar as interações entre as fibrilas celulósicas, como também de fornecer a recuperação dos derivados hemicelulósicos e da poliose nas demais etapas posteriores do processo (BRODEUR, 2011; CANILHA et al., 2012; MENON; RAO, 2012; ZHAO; ZHANG; LIU, 2012).

Nos processos usados atualmente, o pré-tratamento com ácido tem recebido uma maior ênfase industrial em relação aos demais tipos, graças aos altos rendimentos de conversão e às relativas facilidades de implantação, produtividade energética, velocidade e viabilidade econômica (CARDONA et al., 2010; MEDEIROS et al., 2018)

### 2.3.1 Hidrólise ácida

Incluída na categoria de pré-tratamento químico, a hidrólise ácida tem a função de reduzir a cristalinidade com a quebra da matriz lignocelulósica, ocasionando o rompimento das ligações dos polissacarídeos em monômeros de açúcar, transformando a celulose em D-glicose e decompondo a hemicelulose em monossacarídeos como a manose e xilose. Nesta última, a eficiência de obtenção a partir da hidrólise ácida da hemicelulose varia em torno de 75% a 90%, fazendo da xilose o açúcar mais obtido durante o processo. Outros açúcares, como a arabinose e glucose são obtidos em menores quantidades (HUANG et al., 2009; DE LIMA et al., 2015).

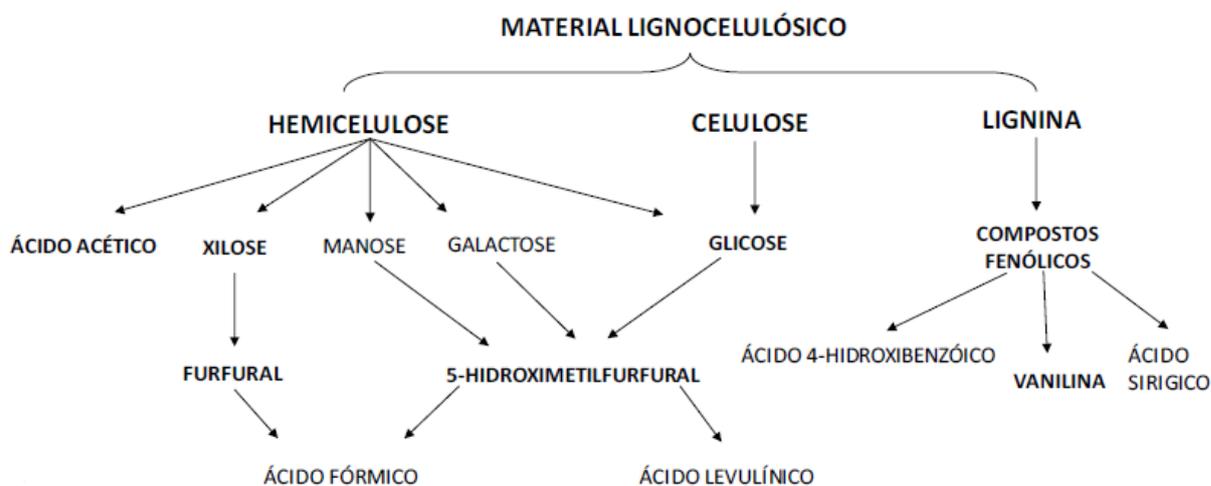
Variáveis como temperatura da reação, concentração dos reagentes, tempo e pH influenciam na eficiência da hidrólise. Segundo Meena et al. (2013), processos com ácidos diluídos favorecem a produção de xilose a partir da hemicelulose em condições brandas de tratamento. Isso acontece, pois em condições mais brandas, a estrutura cristalina da celulose não é afetada. De acordo com os mesmos autores, a hidrólise ácida pode ser realizada em temperaturas elevadas (180°C) e em curtos períodos de tempo (5 minutos) ou ainda em temperaturas mais amenas (120°C) com um tempo de reação maior (30 a 90 minutos). Processos utilizando temperaturas entre 140 °C a 170 °C e baixas concentrações de ácido (0,1% a 1%) podem obter rendimentos significativos na hidrólise da celulose, sendo que quase 100% da hemicelulose é hidrolisada.

Contudo, condições mais severas de reação (pressão, temperatura e concentração ácido/resíduo) podem ocasionar a degradação da celulose, a desidratação dos açúcares liberados

no meio reacional além de problemas estruturais em equipamentos ocasionados pela corrosão do ácido utilizado. (RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016; SUN et al., 2016). Por isso, para evitar esses distúrbios, industrialmente, se utiliza ácido em concentrações diluídas em temperaturas de até 120°C. São utilizados ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), sendo o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o principal (SAHA et al., 2005).

Além da liberação dos açúcares presentes na biomassa, o pré-tratamento origina compostos que são separados em grupos. Dentre esses grupos, têm-se os ácidos orgânicos, como o ácido acético, gerado quando a estrutura acetil das hemiceluloses é degradada, ácido levulínico e ácido fórmico; compostos furânicos como furfural, sintetizado a partir da desidratação de pentoses, e o 5-hidroximetilfurfural (5- HMF), produzido a partir da desidratação de hexoses. Além disso, outro grupo de bastante evidência são os compostos fenólicos, oriundos da degradação da lignina (ALMEIDA et al., 2007; JÖNSSON et al. 2013; SOARES, 2018; TAHERZADEH; KARIMI, 2008).

Figura 4 - Compostos gerados durante a desconstrução da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de: SOARES, 2018.

A quantidade de inibidores presente no licor lignocelulósico, após a hidrólise ácida, está diretamente relacionado com a natureza da matéria-prima utilizada (DE LIMA et al., 2015; NASCIMENTO, 2019)

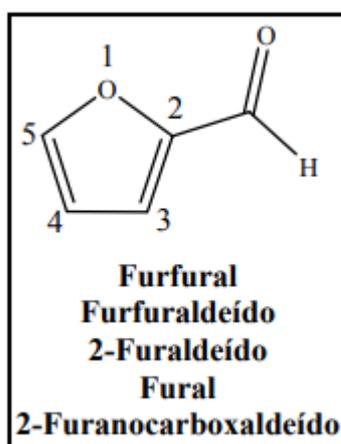
## 2.4 FURFURAL

Considerada uma molécula promissora derivada da biomassa lignocelulósica, o furfural pode ser convertido em produtos químicos, biocombustíveis e aditivo, através de diferentes etapas químicas. Sua produção foi de 300 kt em 2013 e a projeção para 2020 é de 652 kt (GVR, 2015). A China é o maior produtor mundial (cerca de 70% do total) de furfural, seguida pela África do Sul (20 kt por ano). Juntos, esses dois países produzem cerca de 280 kt por ano, que corresponde a 90 % da capacidade global de produção (MARISCAL et al., 2016).

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).

O furfural, também conhecido como 2- furaldeído ou furaldeído, é um composto orgânico e estável em temperatura ambiente, porém em altas temperaturas se decompõe em monóxido e dióxido de carbono. Possui peso molecular de 96,09 g.mol<sup>-1</sup> e apresenta alta reatividade química, pois apresenta o grupo funcional aldeído e um anel furânico heteroaromático (MARISCAL et al., 2016; NASCIMENTO, 2019; PELETEIRO et al., 2016).

Figura 5 - Representação estrutural do furfural.



Fonte: NOGUEIRA (2014)

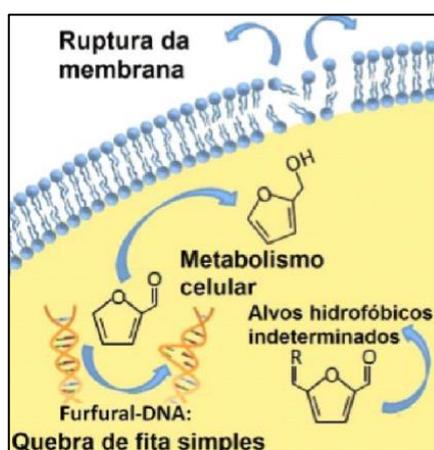
Esse composto furânico apresenta-se na forma de líquido oleoso incolor, mas torna-se marrom quando exposto ao oxigênio do ar, devendo ser armazenado em recipiente escuro. É insolúvel em água (solubilidade de 83 g.dm<sup>-3</sup>), sendo apenas solúvel em acetona, éter, etanol e clorofórmio (CUEVAS et al., 2014; NASCIMENTO, 2019).

Entre os efeitos prejudiciais ocasionados pelo furfural sobre os microrganismos, em particular nas leveduras de fermentação alcoólica, pode-se destacar a atenuação da taxa específica de crescimento; a diminuição da produtividade volumétrica ou específica de etanol e a diminuição da síntese de biomassa. O HMF (hidroximetilfurfural) também apresenta os mesmos efeitos negativos ocasionados pelo furfural, porém em uma menor intensidade (PAMPULHA; LOURERO, 1989).

Além da inibição do crescimento dos microrganismos, o furfural proporciona o aumento da fase *lag*, fase essa que é caracterizada por não ocorrer crescimento, ou até mesmo decorrer um declínio da cultura. Modig e colaboradores (2002) relataram, por meio de um estudo de cinética da inibição do furfural nas enzimas álcool desidrogenase em fermentações com *S. stipitis*, que a presença desse inibidor diminuiu a atividade dessa enzima, indicando que o furfural intervém nos mecanismos importantes na glicólise, síntese de biomassa celular e produção de bioetanol.

O furfural, em concentrações elevadas, afeta negativamente a etapa da fermentação, inibindo o crescimento celular e a atividade metabólica dos microrganismos. Em suma, sua concentração limite gira em torno de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , pois acima dessa concentração ocorrerá o processo de lise celular como mostrado na Figura 6 (CUEVAS et al., 2014; HASUNUMA et al., 2014; NASCIMENTO, 2019).

Figura 6 - Mecanismo de interação dos compostos furânicos com a célula microbiana



Fonte: Mills et al. (2009), adaptado por Zeferino (2013)

Diante disso, são utilizados processos de destoxificação para a retirada total ou parcial do furfural no licor lignocelulósico fruto do pré-tratamento ácido (DENG; AITA, 2018; KASSAYE; PANT; JAIN, 2017; NASCIMENTO, 2019).

## 2.5 DESTOXIFICAÇÃO DO HIDROLISADO LIGNOCELULÓSICO

A etapa de destoxificação do hidrolisado lignocelulósico é uma alternativa que visa uma possível produção de biomoléculas, visto que promove a remoção dos compostos inibitórios ao metabolismo celular dos microrganismos necessários para a transformação dos açúcares em bioetanol. As estratégias de destoxificação são inúmeras e são baseadas em procedimentos de separação e purificação por meio de técnicas utilizando diversos fatores como aditivos químicos, carvão ativado, enzimas, resinas de troca iônica, extração líquido-líquido além de processos simples como o de evaporação (YU; CHRISTOPHER, 2017; MIURA; SUZULI; AOYAMA, 2016; NASCIMENTO, 2019). Assim, os métodos de destoxificação se dividem em três classes: químicos (ajuste de pH, overliming, adsorção com carvão ativado e resinas de troca iônica), físicos (separação por membranas e evaporação) e biológicos utilizando enzimas (MOUTTA, 2009).

Na literatura, diversos são os estudos que aplicaram métodos de remoção de compostos furfênicos em hidrolisados. Cavka e Jonsson (2013), obtiveram uma remoção de 86 % de furfural utilizando o agente oxidante boro-hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) aplicado diretamente na etapa de hidrólise. No mesmo trabalho, eles verificaram que a fermentação utilizando a levedura *Saccharomyces Cerevisiae* não foi afetada pela adição do  $\text{NaBH}_4$  na etapa anterior, alcançando produtividades volumétricas superiores do que no ensaio com os hidrolisados não tratados.

Cannella e colaboradores (2014) conseguiram uma remoção de 50% de furfural, além de 45% de ácidos alifáticos e 32% de 5-HMF, utilizando polímero catiônico de polietilenoimina em hidrolisado oriundo do pinheiro.

O estudo de Chaud et al. (2010) foi realizado pela implementação de duas metodologias de destoxificação para o hidrolisado hemicelulósico do bagaço de cana-de-açúcar. No hidrolisado, foi aumentado o pH para 7,0 com óxido de cálcio, seguido da diminuição para 2,5 com ácido fosfórico (*liming-overliming*), combinado com a adsorção com carvão ativado e posterior floculação com polímero vegetal. Foi reportado que ocorreu a remoção de 80% de fenólicos e ainda a perda de íons ferro, cromo e zinco no hidrolisado.

Dentre as técnicas de destoxificação, a adsorção destaca-se pela capacidade de reduzir significativamente os inibidores sem afetar consideravelmente a concentração de monossacarídeos, que são os açúcares convertidos, posteriormente, em bioprodutos durante o processo fermentativo (CUEVAS et al., 2014; DENG; AITA, 2018; NASCIMENTO; 2019; LEE; PARK, 2016).

Atualmente, pesquisas com o intuito de produzir adsorventes a partir de resíduos agroindustriais, como o carvão ativado, têm ganhado evidência. Tal adsorvente favorece a remoção de inibidores originados a partir de compostos furânicos. Nascimento (2019), por exemplo, desenvolveu carvão do endocarpo de açaí ativado com NaOH, onde conseguiu remover 100% de HMF, 40,4% de ácido acético e uma quantidade significativa de furfural (52%) do licor hidrolisado do sisal.

Por sua vez, Barros et al. (2018) aplicaram a técnica de adsorção no hidrolisado do pedúnculo do caju utilizando carvão ativado comercial (*Fisher Scientific Co*), removendo 91,3% de furfural em um período de apenas 30 min.

Lu et al. (2013) utilizaram o carvão ativado comercial na adsorção no hidrolisado de lascas de madeiras e obtiveram remoção de 80% dos compostos furânicos, resultando em um melhoramento na produção de butanol de 40% sem perdas significativas de açúcares fermentáveis.

## 2.6 ADSORÇÃO

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que tem sido amplamente estudado pela comunidade científica, devido a sua extensa utilidade ambiental, tecnológica, assim como biológica, tornando-se assim, uma ferramenta indispensável em diversos processos de separação como a retirada de contaminantes, purificação de matérias-primas, retenção de compostos orgânicos e na eliminação de componentes tóxicos da fermentação (DABROWSKI et al., 2005; ROUQUEROL et al., 1999).

A adsorção é um processo de transferência espontânea de íons ou moléculas que estuda a capacidade de alguns sólidos/adsorventes em reter na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções, sejam elas líquidas ou gasosas, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que apresenta uma maior concentração na interface do material é normalmente denominada de adsorvato, enquanto a superfície sólida que o adsorvato é retida dar-se o nome de adsorvente (RUTHVEN, 1984). Tal processo é ocasionado pelo não balanceamento de forças na superfície do adsorvente, gerando com isso forças de atração ao adsorvato. Quando o processo se inverte, isto é, quando as moléculas funcionalizadas na superfície do adsorvente deixam os poros, o processo é denominado de dessorção (WORCH, 2012).

O material utilizado como adsorvente deve apresentar alta porosidade, pois a retenção do adsorvato ocorre principalmente na parede dos poros ou nos sítios ativos (McCABE et al., 2000). Com isso, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável acontecerá a adsorção do adsorvato no adsorvente. (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um fenômeno que pode ser classificado de acordo com as forças de interações que dominam o processo (ROUQUEROL et al., 1999; RUTHVEN, 1984). Dessa forma, o tipo de adsorção pode ser caracterizado conforme suas interações como sendo físicas (fisissorção) ou química (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 forças de Van der Waals ou, simplesmente, por meio de interações eletrostáticas, como as do tipo dipolo, sendo possível a ocorrência em multicamadas. Esse tipo de adsorção ocorrerá quando forças intermoleculares de atração presentes tanto na fase fluida como na superfície sólida são de maiores intensidades do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio adsorvato. Na fisissorção, as ligações entre os constituintes não são criadas nem rompidas, deixando a natureza química do adsorvato inalterada (ROUQUEROL et al., 1999; SHARMA et al., 2011).

Normalmente, o processo de adsorção física ocorre em temperaturas não tão elevadas e é relativamente rápido quando equiparada com a adsorção química. Como consequência, verifica-se a formação de diversas camadas de moléculas adsorvidas (KARGE, 2008; RUTHVEN, 1984). Em contrapartida, diferente da adsorção física, na quimissorção ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente resultando, com isso, em uma ligação com o sítio ativo do adsorvente através de uma reação química, ocorrendo apenas em monocamada. Isso resulta em interações bem mais consistentes do que no caso da adsorção física e a intensidade das ligações químicas são alteradas conforme os compostos químicos envolvidos no processo (ADAMSON e GAST, 1997).

Conforme Karge (2008), o fenômeno de adsorção física é o mais empregado em processos de separação de componentes, visto que o processo de dessorção é facilitado devido à fraca interação entre as espécies do sólido e do fluido. Já a adsorção química é largamente operada 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, o processo de adsorção ocorre em toda superfície adsorvente, ou seja, não ocorre em um único ponto, por isso é dita ser não localizada. Por outro

lado, a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, dita localizada (NASCIMENTO, 2014).

Na Tabela 2, são exemplificadas algumas diferenças entre os diferentes tipos de adsorção.

Tabela 2- Principais características dos processos de adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
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.

Diversos fatores podem influenciar o processo de adsorção, tais como a temperatura, área superficial do adsorvente, propriedades do adsorvato, pH da solução, entre outros (SCHIMMEL, 2008).

### 2.6.1 Adsorventes

Quando se deseja realizar uma adsorção eficiente, o primeiro passo a ser seguido é encontrar um adsorvente com características específicas ao processo. Para ser comercialmente importante, a melhor opção de adsorvente deve possuir alta seletividade, alta resistência mecânica, eficiência, grande área interfacial (em geral superior a  $700\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ), além de possuir um tempo de vida alto, ser de baixo custo e possuir uma menor perda de carga possível (GOMIDE, 1988; SHAW, 1975).

Os adsorventes mais empregados nos processos de remoção de contaminantes são alumina e bauxita ativadas, zeólitas, resinas trocadoras, nanopartículas, sílica gel, biossorventes e carvão ativado devido às suas elevadas áreas superficiais. Um adsorvente com grande área superficial e com alta porosidade influenciará diretamente o desempenho cinético e o equilíbrio de adsorção, uma vez que possuirá uma maior capacidade de adsorção, possibilitando uma

maior interação das moléculas do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente. (GREGG e SING, 1982).

Normalmente, os adsorventes 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 (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é possível classificar os poros de acordo com seu tamanho (THOMMES et al., 2015). A classificação pode ser verificada na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação do tamanho dos poros de acordo com a IUPAC

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

Fonte: THOMMES et al. (2015).

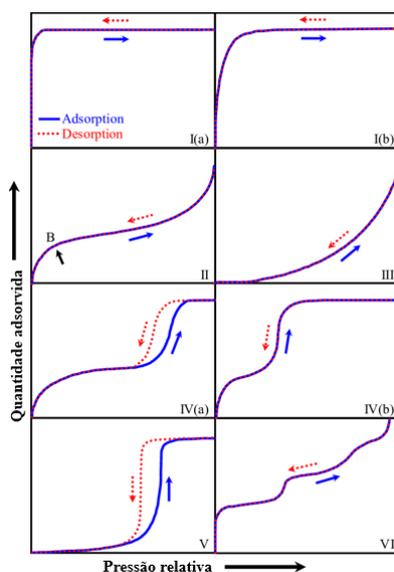
Para se ter conhecimento da estrutura porosa de um sólido ou da sua área superficial no processo de adsorção, é de extrema necessidade a construção de isotermas. Estas revelarão detalhes sobre características específicas do material. Tais isotermas podem ser construídas graficamente por meio da técnica de microporosimetria por fisissorção de nitrogênio.

A construção gráfica por meio dessa técnica mostra a relação entre a quantidade de gás adsorvida ou dessorvida pelo adsorvente (sólido), a uma temperatura constante, em função da pressão relativa do gás. Por conveniência, adota-se, no eixo das ordenadas, a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume nas condições padrão de temperatura e pressão (0°C e 1 atm). Por outro lado, no eixo das abcissas, é representada pela pressão relativa  $P/P_0$ , isto é, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada. (THOMMES et al., 2015).

O modelo da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. São vários os modelos de isotermas conhecidos até hoje. Esses modelos, inicialmente, foram propostos por Braunauer em 1938, porém os modelos sofreram alterações e atualmente adota-se as isotermas classificadas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura Aplicada) fruto de junções de vários estudos, como o de Sing (1985) e Thommes e colaboradores 2015.

A classificação atualizada das isotermas de fisissorção está apresentada na Figura 7.

Figura 7- Tipos de isotermas de fisissorção propostas pela IUPAC



Fonte: Rahman et al. (2019) adaptado de Thommes et al. (2015).

As isotermas do tipo I (a) são características de materiais com microporos estreitos, cujo tamanho do poro seja menor que 1 nm. As isotermas do Tipo I (b) são características de materiais com microporos estreitos e é principalmente caracterizada por adsorção em monocamada. É verificado que a captação (quantidade adsorvida) aumenta continuamente com a pressão, atingindo um platô na pressão de saturação (THOMMES et al., 2015).

A isoterma do tipo II é representada por adsorção em multicamadas e é quase análoga a forma da isoterma do tipo I (b); A única diferença entre as formas é a ausência de platô no tipo II. Esse tipo de isoterma está associado a materiais não porosos ou que apresentam macroporos. A forma da isoterma do tipo III é convexa e também é caracterizada pela presença de macroporos. De acordo com a Figura 7, em baixas pressões, a captação é baixa, mas aumenta acentualmente em altas pressões (RAHMAN et al., 2019; THOMMES et al., 2015).

Dependendo da largura dos poros, a isoterma do tipo IV pode ser dividida em dois tipos, um com histerese e o outro sem. O tipo IV (a) é caracterizado pela presença de mesoporos e com larguras maiores que 4 nm, enquanto no tipo IV (b) encontra-se poros menores do que 4 nm (RAHMAN et al., 2019; THOMMES et al., 2015).

O tipo V se distingue por sua característica em forma de “S” e por a presença de histerese. Essas isotermas, assim como as do tipo III, são pouco frequentes e indicam uma fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato, embora sejam típicas de sólidos mesoporosos (THOMMES et al., 2015).

Por conseguinte, verifica-se que a adsorção ocorre em etapas nas isotermas do tipo VI. São isotermas não tão frequentes e ocorrem em superfície uniforme não porosa (THOMMES et al., 2015).

### 2.6.2 Carvão ativado: Produção e seu potencial como adsorvente

A utilização do carvão é bem remota, não sendo possível identificar sua origem. O carvão vegetal ou a parte desvolatilizada de materiais carbonáceos já eram empregados como material adsorvente, antes mesmo de se conhecer o carvão ativado propriamente dito (PEREIRA, 2010). Hoje, porém, o crescimento do mercado de carvão ativado é impulsionado pelas crescentes preocupações com o controle do clima, qualidade do ar, da água, além de ser utilizado como adsorvente de moléculas orgânicas. Estima-se que a receita gerada no mercado global com a produção de carvão ativado deva chegar a 456,0 milhões de dólares até o final de 2024, apresentando cerca de 30,3 % de sua utilização voltada para remoção de contaminantes e proteção do meio ambiente (TMR, 2016).

O carvão vegetal tem em sua composição oxigênio, hidrogênio e, aproximadamente, 90% de carbono. Também pode conter em sua estrutura outros heteroátomos dependendo da procedência do material precursor. Já o termo “carvão ativado” é empregado para representar materiais constituídos principalmente de carbono que apresentam elevada área superficial, estrutura interna porosa e uma gama de grupos funcionais oxigenados, oriundos dos diversos processos de ativação. Tais características possibilitam a atuação do carvão ativado como adsorvente nos processos de adsorção em diversos estudos envolvendo metais pesados e contaminantes (CASCO, 2015; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Cuevas e colaboradores (2014) conseguiram remover 93% de furfural com uma concentração de  $1 \text{ g.dm}^{-3}$  em efluentes líquidos utilizando o carvão ativado comercial CAS 7440-44-0 com uma concentração massa adsorvente/volume de  $13 \text{ g.dm}^{-3}$ . Todo processo foi realizado em um reator heterogêneo em um tempo de 180 min de adsorção.

Em ótimas condições (pH 1,0 e  $25^\circ\text{C}$ ) e aplicando 5% de carvão ativado em hidrolisado lignocelulósico, a quantidade de furfural foi reduzida de  $0,01 \text{ g.L}^{-1}$  para  $0,007 \text{ g.L}^{-1}$ , representando uma remoção 80% do contaminante, segundo o estudo de Soleimani, Tabil e Niu (2015).

De acordo com Malik et al., (2007), o carvão produzido com casca de amendoim e ativado com  $\text{ZnCl}_2$  para a remoção do corante verde malaquita em solução aquosa, teve uma eficácia de 94,5% da retirada do corante em apenas 30 min. No mesmo trabalho, também

testaram a remoção com carvão ativado comercial e obtiveram 96% em um intervalo de tempo reduzido pela metade.

Já Sahu, Srivastava e Mall (2008) tiveram êxito em sua pesquisa destinada a remoção de furfural em soluções aquosas utilizando carvão ativado à base de coco. Foi verificada a retirada de 90% do contaminante utilizando 10 g.L<sup>-1</sup> do carvão em uma solução inicialmente com concentração de 100 mg. L<sup>-1</sup> do composto furânico.

Carvões ativados são, em sua grande maioria, preparados por meio de duas etapas. A primeira consiste na pirólise da matéria prima carbonosa a temperaturas a baixo de 1000 °C em atmosfera inerte, impedindo a combustão completa. Nessa etapa ocorre a degradação térmica e a maior parte da matéria não carbonada juntos com os compostos voláteis (oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) presentes no material precursor são liberados, obtendo um material com um maior teor de carbono fixo. Parâmetros como a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado (MANGUEIRA, 2014; SILVA, 2015).

A segunda etapa consiste na ativação do material obtido pós pirólise. No processo de ativação o material carbonizado sofre ataques químicos ou físicos que promovem reações secundárias com o intuito de modificar a superfície das partículas, permitindo o aumento da área superficial, bem como da porosidade. Morfologicamente, verifica-se a presença de poros com pequenos diâmetros e baixa área específica em carvões que não passam por processos de ativações, diferentemente dos carvões ativados que apresentam a porosidade aumentada em até 100 vezes (PEZOTI JR. et al., 2014; SILVA, 2015; SOUZA, 2017).

A ativação física consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor de água, CO<sub>2</sub>, ar, ou qualquer mistura desses gases. Esses gases são chamados de gases de ativação e atingem temperaturas elevadas variando de 800-1000°C. Durante esse processo, o gás de ativação reage primeiramente com o carbono desorganizado contido no material carbonizado, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes. Com isso, os poros fechados do carvão são abertos e os pores já existentes são ampliados. Por consequência, as reações ocasionam perda de massa do material sólido, já que o aparecimento de novos poros e a área superficial estão relacionados com a queima. (MANGUEIRA, 2014; WORCH, 2012).

A ativação química consiste na impregnação de agentes químicos, tais como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e sódio. Além disso, combina os processos de carbonização com ativação. O tratamento térmico utilizado nesse processo é realizado em temperaturas mais amenas, em torno de 500°C. Fatores como tempo e a temperatura de carbonização juntamente

com o tempo e grau de impregnação do material, afetam diretamente o rendimento, estrutura porosa, além da área superficial do carvão ativado. Após o resfriamento, o material é lavado com água destilada para a retirada do produto químico remanescente. Dependendo do agente utilizado (hidróxidos ou ácidos), essa lavagem pode ser acidificada ou basificada (DIZBAY-ONAT et al., 2017).

O ácido fosfórico, zinco, cloreto e hidróxido de potássio são amplamente utilizados como agentes ativadores, contudo existem diferenças entre eles. O hidróxido de potássio (KOH) produz um alargamento dos microporos, o cloreto de zinco desenvolve pequena mesoporosidade e o ácido fosfórico proporciona uma distribuição heterogênea no tamanho dos poros. O  $H_3PO_4$  tornou-se um dos agentes ativadores mais utilizados para preparar CAs de uma variedade de materiais lignocelulósicos, devido as menores restrições ambientais e toxicológicas em comparação ao  $ZnCl_2$ , bem como uma temperatura de processo mais baixa em comparação com KOH e NaOH (LI et al., 2014; MANGUEIRA, 2014).

Na Tabela 4 é demonstrado os principais resíduos utilizados para a produção de CA com seus respectivos agentes ativantes.

Tabela 4- Resíduos para produção de carvão ativado com agente ativantes

Precursor	Agente ativante	Referência
Cascas de amendoim	KOH e $H_3PO_4$	GUEYE et al., 2014
Palhas de soja	$ZnCl_2$	MIAO et al., 2013
Casca da laranja	$ZnCl_2$ e $K_2CO_3$	KÖSEOĞLU e BAŞAR, 2015
Cascas de amêndoas	$H_3PO_4$	TIRYAKI et al., 2014
Caulos de madeira	NaOH	ISLAM et al., 2017
Casca de caranguejo	NaOH	GAO et al., 2016
Casca de arroz	$H_3PO_4$	LI et al., 2015

Nos últimos anos, diversos estudos foram realizados para a produção de adsorventes, mais especificamente, o carvão ativado de materiais precursores descartáveis ou de baixo custo. Além da Tabela 4, outros materiais também foram frutos de pesquisas envolvendo a síntese de biocarvão. Cavalcante (2015), utilizou resíduos de coco, banana e laranja para produção de carvões com altas porosidades utilizando  $ZnCl_2$  como agente ativante. Carvões ativados também foram produzidos com materiais vegetais, tais como bagaço de azeitona (DEMERAL

et al., 2011), fibra de palma (TAN et al., 2007), casca de coco (NAMASIVAYAM et al., 2003), resíduos do café (BOLIGON 2015) e casca de noz (AYGUN et al., 2003).

Geralmente, para um adsorvente como o carvão ativado ser considerado economicamente viável, é necessário que o material precursor seja abundante na natureza e de simples aquisição. Logo, os resíduos da agroindústria fornecem esses requisitos, sendo fontes de baixo custo e, comumente, são obtidos em grandes quantidades. Um exemplo em destaque é o resíduo do cacau.

### 2.6.3 Cacau como fonte de resíduo

O cacau tem a sua fama por ser a principal fonte da indústria de chocolates. É o fruto obtido da espécie arbórea comumente conhecida como cacauzeiro, cientificamente denominada como *Theobroma cacao L.* O fruto (Figura 8) apresenta cerca de 25 cm de comprimento, apresentando de 30 a 40 sementes com um comprimento de 2 a 3 cm em formatos elipsoides ou ovoides. Tais sementes estão envolvidas por uma polpa mucilaginosa, de sabor açucarado e ácido. (ABICAB, 2016; CEPLAC, 2016; SILVA, 2018).

A indústria de processamento do cacau contribui para uma quantidade considerável de resíduo vegetal, principalmente derivado da casca do fruto, que representa por volta de 80% da composição do cacau. De acordo com Sodré (2008), para produzir 1 tonelada de amêndoa são geradas 6 toneladas de casca do cacau fresca. Diante disso, o Brasil   o 4  maior produtor mundial de cacau. São em 2015, a safra brasileira do fruto do cacauzeiro foi de 255,3 mil toneladas, dando destaque para os estados da Bahia (53,1%), Pará (41,5%), Rondônia (2,2%) e o Espírito Santo com 2,1 % da produ o total (IBGE, 2015).

Perante o exposto, verifica-se que o resíduo do cacau (casca)   de grande abundância e de baixo custo, se apresentando como uma alternativa renovável para a transi o dos precursores normalmente utilizados para a produ o de carvão ativado.

Figura 8 - Corte transversal e longitudinal do fruto do cacauzeiro.



Fonte: PEREIRA (2013).

Geralmente as cascas são descartadas, pois seu aproveitamento para adubar o próprio cacauero podem constituir fontes de inóculos para patógenos que causam danos ao vegetal (SILVA NETO et al., 2001). Por outro lado, Sodré et al. (2007) avaliaram as características químicas da fração mineral da casca e observaram 73% do elemento potássio presente na fração de cinza. Com isso, os autores desenvolveram um extrato da casca como fertilizante potássico para o crescimento de mudas de cacauero (SODRÉ et al., 2012). Por isso, o presente trabalho objetivou um novo uso para a casca do cacau utilizando-a como precursora para produção de carvão ativo.

#### 2.6.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético do processo adsorptivo fornece informações importantes para o entendimento do sistema adsorvato e adsorvente. Tal estudo controla a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos no adsorvato para o interior do sólido (adsorvente/carvão ativado). Dessa forma, o estudo da cinética de adsorção proporcionará a descrição da velocidade de remoção do soluto de acordo com a característica do próprio adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Geralmente, o fenômeno de adsorção pode ser identificado por 3 diferentes processos:

- Difusão na interface sólido/líquido: que corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula do adsorvente, por intermédio de uma camada líquida do fluido que rodeia toda a partícula.
- Difusão no poro: Oriunda da difusão de moléculas do fluido para o interior dos poros.
- Difusão na superfície do poro: Corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO et al., 2014).

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.

##### 2.6.4.1 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 expressa em ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  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  $q=0$ ). Aplicando essa condição de contorno dar-se origem a equação 2 (LAGERGREN, 1898).

Por integração obtém-se a Equação 2:

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

Simplificando, temos

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

#### 2.6.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda refere-se à adsorção da fase sólida, relata o comportamento em toda em toda faixa de tempo de contato, além de avaliar se a cinética de adsorção é controlada por difusão externa (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:

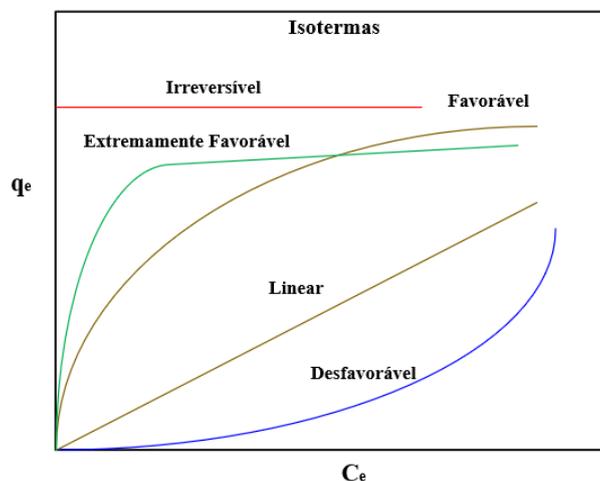
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

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.

### 2.6.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são expressões matemáticas utilizadas para descrever a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma temperatura constante em suma, as isotermas permitem representar graficamente a concentração de material remanescente na solução, em função da quantidade de soluto retida por unidade de massa de adsorvente em uma temperatura pré-determinada. A concentração da substância adsorvida no sólido é expressa como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (DABROWSKI, 2001).

Figura 9 - Isotermas de Adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe al. (1993).

Na Figura 9 são representados os tipos possíveis de isotermas construídas graficamente. Na isoterma desfavorável é verificado que a capacidade de retenção é baixa para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já na favorável, acontece praticamente o inverso, esta irá possuir uma alta capacidade de remoção para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Na isoterma linear, a quantidade de adsorvato adsorvido é proporcional a concentração dele no fluido. Quando a isoterma é muito favorável, apresenta

resultados ainda melhores do que as isotermas favoráveis. Por outro lado, as isotermas irreversíveis (em vermelho) não dependerá da concentração do soluto (MCCABEE, 1993).

Atualmente, diversos modelos matemáticos visam ajustar os dados das isotermas e podem definir outros parâmetros relacionados à interação adsorvente com adsorvato. Os modelos mais comumente citados na literatura para a adsorção com o carvão ativado são os modelos de Langmuir e Freundlich (CUEVAS et al., 2014; SAHU et al., 2008; SOLEIMANI et al., 2015).

#### 2.6.5.1 Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir foi o primeiro modelo teórico utilizado para explicar o comportamento das isotermas de adsorção. Outras teorias foram apresentadas posteriormente, mas a de Langmuir permanece sendo enfatizada, já que serve de base para muitas delas.

A teoria estabelece o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção, isto é, estabelece a igualdade nas velocidades de dessorção e adsorção. Para a formulação da equação são estabelecidas algumas hipóteses, são elas:

- O fenômeno de adsorção ocorre em monocamada;
- Todos os sítios de adsorção são iguais uns aos outros e a superfície é uniforme (homogênea);
- Não existe interação entre as partículas adsorvidas;
- Cada sítio só poderá alojar uma, e apenas uma, entidade adsorvida e a energia dessas entidades será a mesma em todos os sítios da superfície do adsorvente.

O modelo de Langmuir é representado pela equação 6

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

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

Com o modelo de Langmuir é possível determinar o fator de separação representado por  $R_L$ . Essa constante fornece informações sobre o tipo de isoterma de adsorção que será criada.

A constante  $R_L$  é calculada pela Equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial do adsorvado na solução expressa por mg. L<sup>-1</sup>.

Quando o valor de  $R_L > 1$  é conveniente dizer que o processo de adsorção é desfavorável, valores entre  $0 < R_L < 1$  o processo satisfaz favorável e é irreversível quando  $R_L=1$  (COONEY, 1999).

#### 2.6.5.2 Modelo de Freundlich

Nos casos de adsorção em solução aquosa a equação de Freundlich vem sendo utilizada e prediz a existência de uma quantidade ilimitada de sítios ativos, não prevendo a saturação do adsorvente.

O modelo de Freundlich pode ser representando na equação 8.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Onde:

$q_e$  = Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente;

$K_F$  = A constante de capacidade de adsorção de Freundlich (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>);

$C_e$  = É a quantidade residual do soluto a ser retirado na solução;

$n$  = Fator de heterogeneidade.

Na forma linear a equação 8 pode ser representada pela equação 9

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Na construção do gráfico  $\log Q_e$  vs  $\log C_e$  deve ser linear. O valor de  $1/n$  mostra a afinidade de adsorção, pois quando menor for esse valor, maior será a afinidade entre valores de  $n$  variando de 1 a 10, já que o fator de heterogeneidade está relacionado à intensidade das forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DO RESÍDUO DO CACAU

O resíduo do cacau foi obtido na empresa Frutacor, no Estado do Ceará. Inicialmente, foram realizadas diversas lavagens com água destilada com o intuito de retirar impurezas e os açúcares remanescentes presente na biomassa, até a verificação do °Brix 0. O resíduo foi triturado e colocado em estufa (TECNAL TE-394/2) com circulação e renovação de ar a 60°C por 48 horas e depois retirado e triturado em moinho de facas. Na Figura 10 são representadas todas as etapas de processamento do resíduo do cacau para a obtenção do pó do resíduo triturado a 100 mesh.

Figura 10 - Etapas do processamento do resíduo do cacau



### 3.2 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DA COROA DO ABACAXI

A metodologia do processamento da coroa do abacaxi é idêntica à do item anterior. A coroa do abacaxi foi cedida por um comerciante local na Orla de Cabo Branco, João Pessoa-PB. No início do processo, foram realizadas diversas lavagens com água destilada, com o intuito de retirar impurezas e os açúcares remanescentes presente na coroa até a verificação do °Brix 0. O resíduo triturado em uma granulometria menor foi colocado em estufa (TECNAL TE-394/2) com circulação e renovação de ar a 60°C por 48 horas e depois retirado e triturado em moinho de facas em peneira de 100 mesh. Na Figura 11, é representada a coleta e a secagem do material.

Figura 11 - (a) Coroa do abacaxi sendo lavada, (b) Coroa do abacaxi seca a 60°C por 48 horas.



(a)



(b)

#### 3.2.1 Condições da hidrólise ácida da coroa do abacaxi

Para a etapa de pré-tratamento químico da coroa do abacaxi, foi utilizado como reagente o ácido sulfúrico diluído em várias concentrações, realizando-se um planejamento fatorial experimental de  $2^3$  + três repetições no ponto central, totalizando 11 experimentos, tendo como variáveis independentes a temperatura (°C), o tempo (min) e a concentração da solução de ácido (% m/v). As respostas apresentaram o caráter de verificação das quantidades de açúcares fermentáveis, assim como a quantidade de inibidores fermentativos (ácido acético, HMF e, principalmente, o furfural). Na Tabela 5, são apresentados os níveis de cada fator. As escolhas dos níveis das variáveis independentes seguiram critérios relacionados com limitações de equipamento (autoclave) e também valores conhecidos de acordo com a literatura

(MEDEIROS, 2015). Os valores codificados das variáveis independentes estão representados como (-1), (0) e (+1).

Tabela 5- Simbologia e valores codificados das variáveis independentes.

Fatores	Codificação	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Tempo (min)	t	30	60	90
Temperatura (°C)	T	105	115	125
Concentração (% m/v)	CR	1	3	5

A Tabela 6 representa matriz do planejamento experimental. Nela verifica-se que o processo foi submetido a um total de 11 experimentos para o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Então, verifica-se que k = 3 fatores, 2<sup>k</sup> = 8 pontos fatoriais + n = 3 repetições no ponto central, logo totalizando 11 experimentos.

Tabela 6- Matriz do planejamento fatorial experimental 2<sup>3</sup> com 3 repetições no ponto central.

Experimento	t (min)	T (°C)	CR (%)
1	-1 (30)	-1 (105)	-1 (1)
2	+1 (90)	-1 (105)	-1 (1)
3	-1 (30)	+1 (125)	-1 (1)
4	+1 (90)	+1 (125)	-1 (1)
5	-1 (30)	-1 (105)	+1 (5)
6	+1 (90)	-1 (105)	+1 (5)
7	-1 (30)	+1 (125)	+1 (5)
8	+1 (90)	+1 (125)	+1 (5)
9	0 (60)	0 (115)	0 (3)
10	0 (60)	0 (115)	0 (3)
11	0 (60)	0 (115)	0 (3)

Os fatores e as respostas foram correlacionados por meio de modelo linear, em que y representa a variável de resposta (inibidores);  $\beta_0$  a  $\beta_7$  são os coeficientes do modelo de regressão e t, T e CR representam os níveis codificados dos fatores. A equação do modelo codificado está representada abaixo:

$$y = \beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 T + \beta_3 CR + \beta_4 (t \cdot T) + \beta_5 (t \cdot CR) + \beta_6 (T \cdot CR) + \beta_7 (t \cdot T \cdot CR) \quad (10)$$

Para cada ensaio, a proporção da coroa de abacaxi/solução ácida utilizada foi a mesma, sendo 3g/50mL. Utilizou-se a autoclave para atingir as temperaturas desejadas, mesmo oscilando um pouco na temperatura de 115°C. Os experimentos foram realizados em béqueres de 150 mL e a mistura foi filtrada em papel de filtro qualitativo para a obtenção do licor para a análise no HPLC.

### 3.3 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO AS MATÉRIAS-PRIMAS

O processo de obtenção de carvão ativado, tanto do resíduo do cacau como da coroa do abacaxi, utilizando o ácido fosfórico no tratamento químico da biomassa e vapor d'água na ativação física foi descrito de acordo com a patente BR 10 2020 007453 9 (NÓBREGA et al., 2020). Os carvões obtidos do presente estudo podem ser utilizados em processos de adsorção, que podem conferir um hidrolisado lignocelulósico livre de compostos tóxicos e inibidores de crescimento, garantindo o crescimento microbiano e uma possível melhora na produtividade.

O processo da produção correspondeu às seguintes etapas:

- a) Lavagem, corte e secagem do resíduo do cacau (casca);
- b) Caracterização da biomassa;
- c) Etapa de tratamento químico da biomassa com ácido fosfórico;
- d) Processo de carbonização, com ativação física utilizando vapor de água;
- e) Lavagem do carvão até atingir o pH por volta de 5,7;
- f) Caracterização do carvão ativado.

Inicialmente, para o desenvolvimento da primeira etapa (a), o resíduo do cacau (casca), assim como a coroa do abacaxi foram processados, lavados com água destilada e secos a 60°C por 48 horas. Após isso, os resíduos foram caracterizados (b) através de análise termogravimétrica, na qual foi possível observar a perda de massa das amostras devido ao aumento da temperatura.

Na etapa (c), os dois resíduos passaram por um processo de tratamento químico com ácido fosfórico (com o objetivo de estimular os poros da matéria prima). com uma concentração de 85% na proporção de 1:2 (biomassa/ácido) por 2 horas em uma chapa aquecedora com sistema de agitação a uma temperatura de 80°C. Depois disso, a amostra foi seca em estufa a 105°C por duas horas.

Após o tratamento químico, a biomassa seca foi transferida para um forno-reator tubular. O forno usado foi importado da Índia, do *Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory IISc/CGPL* do modelo TAKABAYASHI RICA da marca CHINO. Ele é do tipo leito fixo com rampa de aquecimento digital em atmosfera de N<sub>2</sub> para pirólise. O reator dispõe de dimensões de 93 mm de diâmetro interno e comprimento 900 mm, aquecido por um conjunto de resistências interligadas em série. O equipamento está localizado no Laboratório de Carvão Ativado, no Campus I da UFPB (João Pessoa – PB).

Para a ativação física, o resíduo do cacau, quimicamente tratado, foi introduzido no forno para a etapa de carbonização e foi submetida a uma temperatura de 873 K (600 °C) com vapor de água e N<sub>2</sub> constante de 15 L/h para manter o sistema inerte. O vapor de água, proveniente de uma caldeira elétrica acoplada ao forno, foi mantido com fluxo constante de 0,8 kg h<sup>-1</sup>. Ao término da ativação, o forno foi desligado e o reator foi resfriado por transferência de calor por convecção forçada, até atingir a temperatura ambiente. Neste momento, o fluxo de nitrogênio foi desligado e o carvão ativado produzido foi armazenado em uma estufa para as posteriores análises.

Após obtido o carvão ativado, foi realizada a etapa (e) com lavagens com água destilada até o pH próximo ao neutro.

O carvão ativado obtido foi caracterizado de acordo com as seguintes análises:

- a) Rendimento do carvão ativado (%);
- b) Caracterização da estrutura porosa;
- c) Densidade aparente;
- d) pH do carvão ativado;
- e) Teor de umidade;
- f) Cinzas
- g) Análise Termogravimétrica;
- h) Determinação do pH do ponto de carga zero.

### 3.3.1 Rendimento

Após sucessivas lavagens com água destilada, o carvão foi transferido para uma estufa a 110°C por 48 horas para secar e, posteriormente, foi pesado para determinar o rendimento produzido (R<sub>c</sub>), sendo calculado por meio da equação 10.

$$Rc = \frac{\text{massa final do carvão}}{\text{massa inicial da matéria prima}} \times 100 \quad (11)$$

### 3.3.2 Caracterização da estrutura porosa

Foi utilizado o microporosímetro da marca MICROMERITICS, modelo ASAP 2020 para verificação das isotermas de adsorção e dessorção. Tal técnica possibilita determinar a área superficial, volume e tamanho dos poros por meio dos métodos de multiponto BET - Brunauer, Emmett e Teller (1938) e método BJH – Barret, Joyner e Hallendy (1951), respectivamente. As isotermas de adsorção e dessorção foram determinadas utilizando nitrogênio como adsorvato em condições criogênicas a 77 K. A amostra pesando 0,25g foi desgaseificada a 250°C sob vácuo e em seguida analisada por meio de um microcomputador acoplado ao microporosímetro (Figura 12).

Figura 12 - Microporosímetro utilizado (MICROMERITICS).



### 3.3.3 Densidade aparente

A densidade aparente tem o intuito de verificar a relação peso/volume “empacotado” do carvão ativado. Esse método foi realizado com o auxílio de uma proveta previamente pesada de 5 ml, onde a amostra foi introduzida. Esse sistema foi submetido a leves impactos laterais para compactar o material até que não fossem observadas variações no volume compactado. Posteriormente, o sistema foi pesado em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo

AX200. Por fim, dividiu-se a massa do carvão pesada pelo volume medido para se obter a densidade aparente em  $\text{g.cm}^{-3}$  (MANGUEIRA, 2014).

#### 3.3.4 pH do carvão ativado

Para a determinação e pH foi seguida a metodologia descrita por Mangueira (2014). Primeiramente, transferiu-se, aproximadamente, 1,0 g do carvão para um Erlenmeyer de 250 mL, adicionando 10 mL de água destilada. O sistema foi deixado em ebulição durante 5 min. Posteriormente, com a amostra resfriada até a temperatura ambiente, foi adicionado 100 mL de água destilada para medir o pH da suspensão, através de um pHmetro da TECNOPON modelo mpA 210.

#### 3.3.5 Teor de umidade

O teor de umidade do carvão foi obtido com o através de uma balança de umidade. No procedimento, pesou-se 1g do carvão na balança de umidade e iniciou-se o processo de secagem a uma temperatura de 120°C por um tempo de 2 horas. Depois da finalização do processo, a percentagem de umidade foi calculada por meio da razão da massa de água (evaporada durante o aquecimento) presente na amostra pela massa inicial, multiplicado por 100 (MANGUEIRA, 2014).

#### 3.3.6 Cinzas

O teor de cinzas da amostra de CA foi determinado de acordo com a metodologia da JIS K 1474 (*Japanese Industrial Standard*) de 1991 que consiste em um método gravimétrico que avalia a perda de peso do material, submetendo o material ao método de calcinação. Inicialmente, pesou-se 2,0g do carvão em cadinho de porcelana. Em seguida, o cadinho foi introduzido em uma mufla e foi configurada a temperatura de 900°C durante uma hora. Por fim, o cadinho foi levado para um dessecador para ser resfriado e pesou-se a massa residual. O teor de cinzas foi determinado pela equação 11.

$$TC(\%) = \frac{R}{M_{amostra}} \times 100 \quad (12)$$

Onde: TC = Teor de cinzas em porcentagem; R = resíduo da calcinação; M = amostra inicial.

### 3.3.7 Análise termogravimétrica

O experimento foi realizado no Laboratório de carvão ativado (LCA) da UFPB em uma balança termogravimétrica TGA Q50 da marca TA INSTRUMENTS. Os parâmetros utilizados foi uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com temperatura final mensurada em  $900^{\circ}\text{C}$ . Foi realizado em cadinho de platina e atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $25\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . A análise foi realizada com o intuito de se obter as curvas termogravimétricas (TGA) e análise térmica diferencial (DTG).

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

O pH do ponto de carga zero é utilizado para observar em que pH a superfície do carvão possui carga neutra. O pH de ponto de carga zero foi determinado a partir da metodologia apresentada por Crispim (2009) e adaptado por Mahmood (2011). Adicionou-se 0,1 g do carvão ativado do resíduo do cacau em 50 mL de solução de cloreto de sódio  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes condições de pH inicial (2,4,5,6,7,8,9,10 e 12). Para ajustar o pH inicial, foi utilizada solução de ácido clorídrico  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e hidróxido de sódio  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . As soluções foram colocadas em uma incubadora shaker com operação de agitação de 200 rpm e temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Após as 24 horas, as amostras foram filtradas e foi medido o pH final de cada filtrado. A partir dos valores, foi obtido um gráfico de  $\Delta\text{pH} = \text{pH inicial} - \text{pH final}$  versus pH inicial e o ponto de intersecção do nulo corresponde ao potencial de carga zero.

## 3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Bioengenharia da UFPB, numa incubadora tipo shaker, com um intuito de determinar a capacidade de adsorção, bem como o percentual de remoção do inibidor fermentativo furfural. Antes desses ensaios foi verificado, cuidadosamente, a manipulação do furfural, já que se trata de uma substância instável e de difícil leitura em espectrofotômetro.

### 3.4.1 Construção da curva de calibração

Como mencionado anteriormente no item 2.4 deste trabalho, a concentração do furfural presente em licores lignocelulósicos após a hidrólise gira em torno de  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Contudo, ainda assim se torna uma adversidade sua leitura no espectrofotômetro modelo U2M (QUIMIS®). Diante desse fato, as leituras de furfural foi realizada em baixas concentrações utilizando o método de quantificação do furfural conforme metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz para bebidas alcoólicas (2008).

A metodologia é baseada no método de Hewitt's que consiste na produção de uma imina, o produto da condensação de uma amina primária (Anilina- NEON) com um aldeído em meio ácido (Ácido acético- Química Moderna). Depois da aplicação desse método as amostras são analisadas em espectrofotômetro com um comprimento de onda de 520 nm.

Figura 13 - Furfural com uma alta concentração  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , necessitando de diluição.

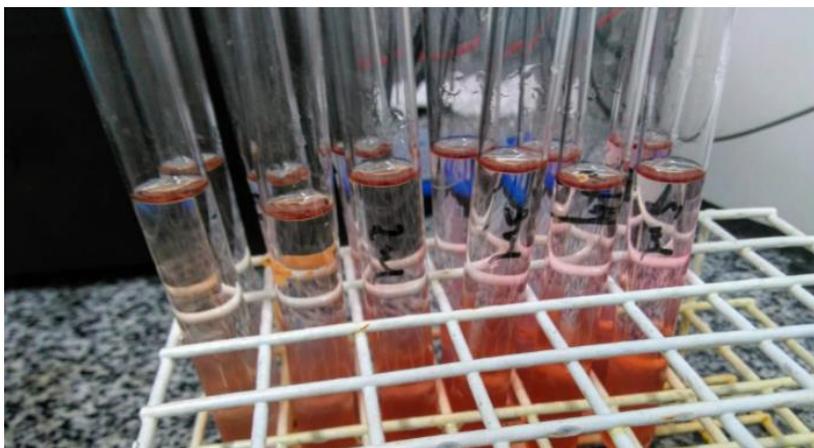


Dessa forma, para a construção da curva analítica, foram utilizadas soluções sintéticas de furfural com concentração de 0,1 % e pH de 4,3 em álcool etílico 50%. Tais condições foram utilizadas para simular as condições do licor pré-hidrolisado.

Diluiu-se 1 g de furfural (0,87 mL) em 100 mL 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 0,01 mg/mL. (ADOLFO LUTZ, 2008; NÓBREGA, 2018).

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 conforme mostrado na Figura 14. A leitura das absorbâncias foi realizada no espectrofotômetro modelo U2M (QUIMIS®) a um comprimento de onda de 520 nm (ADOLFO LUTZ, 2008; NÓBREGA, 2018).

Figura 14 - Padrões após banho maria para leitura das absorbâncias.



### 3.4.2 Influência da agitação na capacidade e no percentual de remoção do inibidor

Amostras de 2 g do carvão ativado foram adicionadas em Erlenmeyer com 25 mL da solução de estoque de furfural, correspondente a 0,01mg/mL. Os Erlenmeyer foram agitados com diferentes condições. Foram 0, 50, 100, 150 e 200 rpm durante um período de 180 min. O percentual de remoção e capacidade de adsorção foram identificados utilizando as equações 13 e 14.

Capacidade adsortiva foi calculada de acordo com a Equação 13:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (13)$$

Sendo “q” a quantidade furfural adsorvida em mg de adsorvato g<sup>-1</sup> de adsorvente; C<sub>i</sub> e C<sub>f</sub> as concentrações iniciais e finais do furfural na solução em mg.L<sup>-1</sup>; “V” o volume da solução em ml e m a massa de adsorvente em g.

O percentual de remoção foi calculado com base na Equação 14:

$$\%remoção = \frac{(C_i - C_f) \times 100}{C_i} \quad (14)$$

#### 3.4.3 Relação massa do adsorvente e volume da solução

A metodologia foi análoga ao apresentado no trabalho de Nascimento (2019). Foram pesadas diferentes massas do carvão (0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 g) e adicionadas a 150 mL da solução de furfural, equivalente a 2, 4, 10, 20 e 30 g. L<sup>-1</sup>, onde permaneceram sob agitação durante 180 min. A quantidade de furfural adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsortiva q) foi calculada utilizando a Equação 13.

#### 3.4.4 Cinética de adsorção

Com as condições operacionais descritas nos itens anteriores, o estudo cinético foi realizado com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio. Neste experimento, as soluções foram mantidas em contato por diferentes períodos de tempos (de 0 a 420 min), retirando alíquotas para leitura a cada 30 min. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não linearizados.

#### 3.4.5 Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas, variou-se a massa do carvão (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0, 6,0, 7,0 e 8,0 g) em uma solução de 150 mL da solução estoque de furfural 0,01 mg.L<sup>-1</sup>. Foram utilizados os modelos de Lagmuir e Freundlich utilizados para descrever a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma temperatura constante.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Um estudo comparativo foi realizado com o objetivo de relacionar certos parâmetros do cacau in natura, do carvão ativado obtido a partir do próprio resíduo, bem como do carvão ativado comercial. Esses parâmetros se resumem em densidade, umidade, teor de cinzas, assim como o pH e estão identificados na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do material in natura (resíduo do cacau), carvão ativado e CA Comercial.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Umidade (%)	Cinzas (%)	pH	*Rc (%)
In Natura	0,68	8,79	4,04	4,07	-
CA cacau	0,58	4,56	2,38	3,93	21,1
CA comercial	0,73	9,60	3,74	9,02	-

\* Rendimento da obtenção do carvão ativado após o processo de carbonização.

De acordo com as primeiras pesquisas referentes à utilização do resíduo de cacau para produção de energia, os valores apresentados da umidade do material *in natura* se mostraram compatíveis aos encontrados por CARDOSO et al. (2002), apresentando valores na faixa de 12% de acordo com a Tabela 7. Outras biomassas apresentam valores de umidade próximos ao observado. O caroço de pêssego, por exemplo, apresenta umidade de 13%, enquanto que em materiais amiláceos como o milho a quantidade de água presente gira em torno de 11% a 15% (HEYLMANN, 2015).

Constata-se que o carvão ativado do resíduo do cacau tratado termicamente com ácido fosfórico teve sua densidade diminuída quando comparado com o carvão ativado comercial (Tabela 7). A perda de massa devido ao tratamento térmico com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> justifica a diminuição da densidade observada.

Em relação às cinzas, os valores obtidos referentes ao resíduo *in natura* (4,04%), foram superiores ao CA do cacau (2,38%) e ao CA comercial (3,74%). As cinzas são resultantes do processo de combustão e pode variar de acordo com colheita do material. O percentual de cinzas também é mutável de acordo com a biomassa utilizada. No caso do resíduo de cacau que possui alto teor de minerais potássio e fósforo, o teor de cinzas, teoricamente, tende a ser maior.

Contudo, um teor elevado desse componente poderá alterar o desempenho em equipamentos metálicos e influenciar negativamente a adsorção.

O CA do resíduo de cacau tratado com  $H_3PO_4$ , por sua vez, apresentou um percentual de 2,38% o que afeta positivamente o fenômeno da adsorção, já que valores superiores a 7% causa um efeito desfavorável a tal processo (RAMOS et al., 2009). Em grandes quantidades de cinzas, um adsorvente adsorverá preferencialmente água devido ao seu caráter hidrofílico (CASTILLO, 2004).

Em relação ao pH das amostras, pode-se notar diminuição do potencial hidrogeniônico do CA do cacau em relação ao seu próprio resíduo e ao CA comercial, pois como foi dito anteriormente, o carvão ativado passou por um tratamento químico com ácido fosfórico 85%.

#### 4.1.1. Análise de porosimetria dos adsorventes

A análise de porosimetria foi realizada com intuito de calcular a área superficial BET, o volume e diâmetro dos poros, tanto para o cacau in natura como também para o carvão ativado desse resíduo. Tal análise, também foi aplicada para o CA da coroa do abacaxi. Os resultados destes parâmetros estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise de porosimetria das biomassas e dos CAs.

Amostra	Área Superficial ( $m^2.g^{-1}$ )	Volume de poros ( $cm^3.g^{-1}$ )	Diâmetro dos poros (Å)
CA coroa de abacaxi	291,5	0,154288	21,1713
CA do resíduo do cacau	577,8	0,337676	34,37
Resíduo do cacau in natura	2,1106	0,034886	774,87

Como pode ser observado na Tabela 8, se tratando do cacau, os valores da área superficial e volume dos poros foram consideravelmente aumentados após o processo de ativação e a criação do CA. Verifica-se que a área superficial do cacau *in natura* ( $2,1106 m^2.g^{-1}$ ), logicamente, foi bem menor do que o CA do mesmo material ( $577,8 m^2.g^{-1}$ ), mostrando a eficácia da ativação química com ácido fosfórico e física com o vapor de água, as quais promoveram a criação de novos poros no CA do resíduo do cacau.

Ademais, vários estudos mostraram a eficiência do ácido fosfórico na produção de carvões ativados com elevadas áreas superficiais. Santos e colaboradores (2015) produziram

CA a partir da casca do café, utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente ativante com um tempo de contato de 24h. A área superficial obtida foi de  $417,87 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Já Soares (2014), por sua vez, sintetizou CA a partir do bagaço de cana de açúcar. Esta utilizou ácido fosfórico a 20% como agente de ativação, deixando-o em contato por 3 horas com a matéria-prima. A área superficial específica ( $510,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) encontrada nesse estudo foi coerente com a apresentada no presente trabalho. Souza (2017), em seu trabalho utilizando carvão ativado oriundo da casca do marajá amarelo para a remoção de fenol, também utilizou uma concentração de 85% de ácido fosfórico para a produção de CA, proporcionando uma área superficial de  $468,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

No presente trabalho e nos estudos supracitados, o ácido fosfórico tem um papel importante na formação do carvão ativado, pois atua como um catalisador ácido promovendo a ruptura de ligações, a formação de ligações cruzadas via ciclização e reações de condensação. Além disso, o ácido fosfórico também pode se combinar com espécies orgânicas para estruturar pontes de fosfato e de polifosfatos. A presença desses grupos fosfatos origina um processo de dilatação que, após a remoção do ácido, deixa a matriz em um estado ampliado com uma estrutura de poros acessíveis, (SYCH et al., 2012).

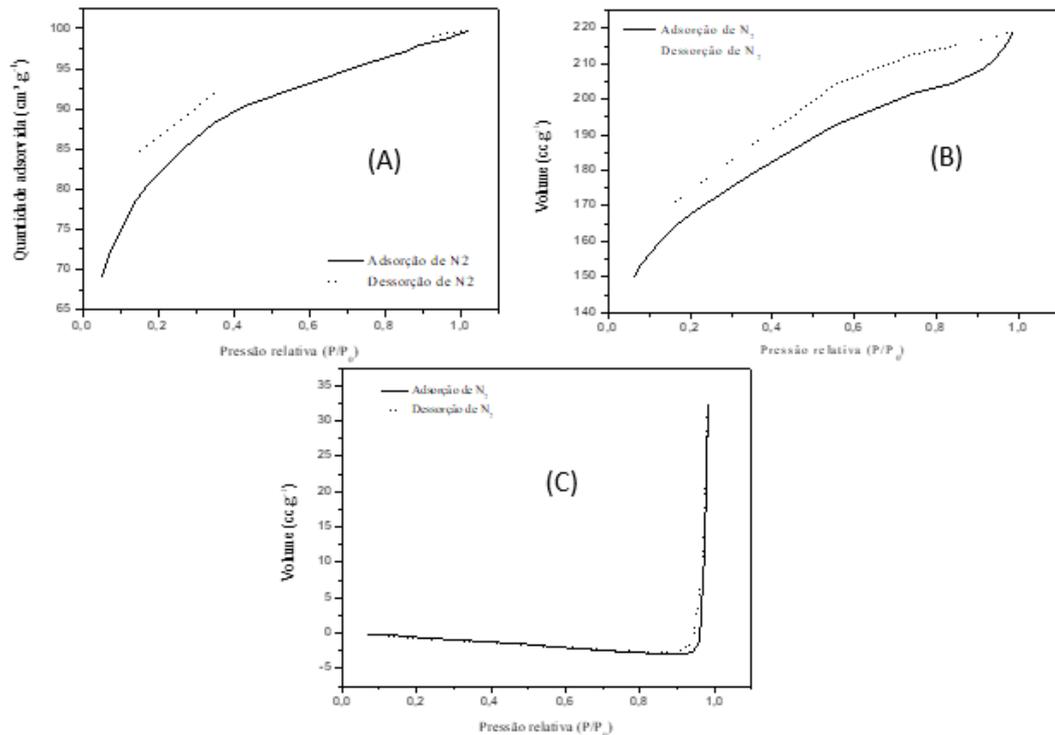
Pela Tabela 8, também pode ser observado o aumento no volume dos poros. Verifica-se que o volume do resíduo do cacau in natura ( $0,0348 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) foi bem menor do que o CA do mesmo material ( $0,3376 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ). Nota-se que o volume dos poros aumentou, aproximadamente, 10 vezes quando se compara o CA do resíduo do cacau com o resíduo in natura, indicando que ocorreu a abertura de novos poros durante a ativação com o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Devido ao baixo volume de poros adquirido pelo resíduo *in natura*, verifica-se uma área superficial de  $2,11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  considerada baixíssima quando comparada as áreas obtidas pelos carvões ativados.

Em relação ao diâmetro médio dos poros, tanto o CA do resíduo do cacau ( $34,37 \text{ \AA}$ ) como o CA da coroa do abacaxi ( $21,17 \text{ \AA}$ ) podem ser classificados como estruturas mesoporosas de acordo com Thommes et al. (2015). O valor encontrado para o CA da coroa do abacaxi é coerente com os obtidos por Mangueira (2014) que também utilizou o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente ativante do CA, cujo precursor foi o endocarpo de coco da baía. Em seu trabalho, a autora apresentou valores de diâmetros variando de  $19,33 \text{ \AA}$  a  $26,68 \text{ \AA}$ , indicando a presença de micro e mesoporos.

Por conseguinte, a análise de porosimetria também foi efetuada para a determinação das isotermas de dessorção e adsorção de nitrogênio. Avaliando a forma da isoterma de adsorção, pode-se obter informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da

estrutura porosa do CA. Tais isotermas estão identificadas na Figura 15, onde representam as curvas referentes ao CA da coroa do abacaxi (a), CA do resíduo do cacau (b) e do comportamento do resíduo do cacau in natura (c).

Figura 15 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio baseado no método de BET para o CA da coroa do abacaxi (a), o CA do resíduo do cacau e o resíduo do cacau in natura (c).



Fonte: Autor (2020).

Analisando a Figura 15(a) e comparando com as isotermas classificadas pela IUPAC, é notado que a curva se aproxima ao tipo I(b) da Figura 7. Segundo Thommes et al. (2015), esse tipo de isoterma é oriunda de materiais com microporos estreitos e apresenta o processo de adsorção em monocamada. Avaliando a Tabela 8, observa-se que, de fato, o diâmetro (2,11 nm) do CA da coroa do abacaxi se aproxima do valor limite (até 2 nm) para ser classificado como material que apresenta microporos. Pela Figura 15(a), também é notado que a quantidade adsorvida aumenta continuamente com a pressão relativa.

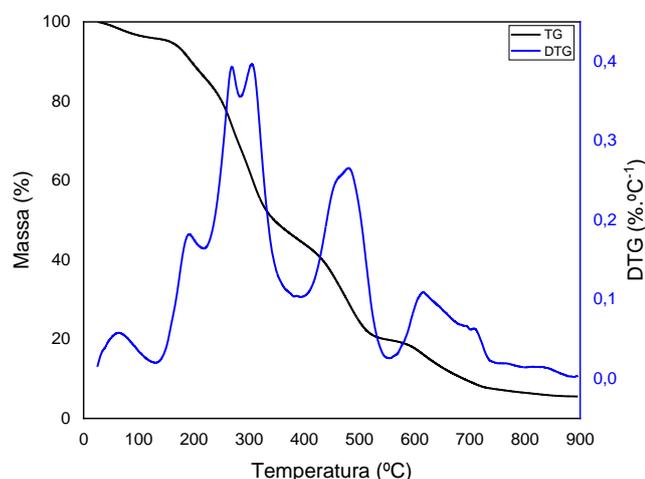
Se tratando da análise da isoterma do CA do resíduo do cacau, é verificado que esta apresenta comportamento análogo as isotermas do tipo IV, mais especificamente com o tipo IV(a) da nova classificação da IUPAC. Relacionando a Figura 15(b) com a Tabela 8, pode-se afirmar que se trata de um material que apresenta essencialmente mesoporos (34,37 Å) em sua constituição.

De acordo com a isoterma da Figura 15(c), é fácil observar que ela se enquadra na forma do tipo III, pois apresenta uma característica convexa. Observando a Figura 15(c), verifica-se que em baixas pressões a captação também é baixa, mas aumenta consideravelmente em altas pressões (RAHMAN et al., 2019). Outro aspecto referente a curva de adsorção do resíduo do cacau in natura é a presença de macroporos. Isso é justificado também pela Tabela 8, onde o diâmetro de poro do resíduo foi de 774,8 Å.

#### 4.1.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Carvão ativado da UFPB e permitiram o conhecimento do perfil de degradação térmica do resíduo do cacau in natura e do CA do resíduo do cacau. O perfil de degradação das amostras foi caracterizado pelas curvas TGA/DTG como pode ser observado nas Figuras 16 e 17.

Figura 16 - Perfil de degradação térmica do resíduo do cacau in natura.



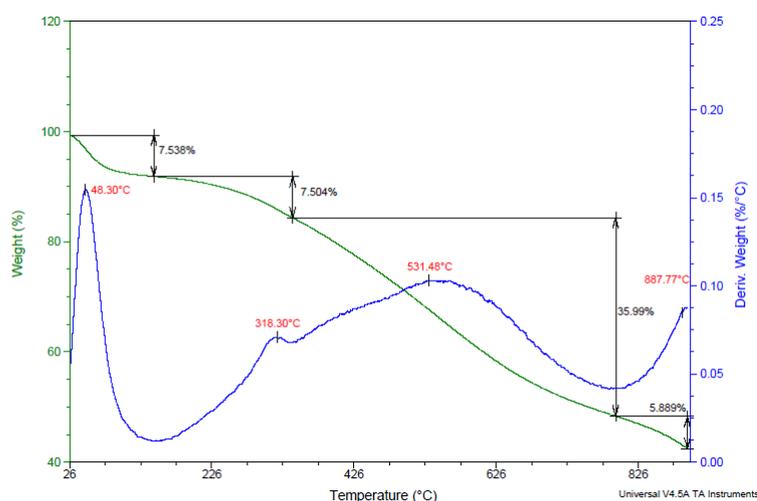
Fonte: Autor (2020).

Analisando a Figura 16 é notada a presença de 4 estágios de degradação no resíduo do cacau in natura. O estágio I (até 150°C) representa vaporização de voláteis, de materiais adsorvidos e a perda de água do material precursor. Essa perda de água pode variar de 1 a 2% do valor da massa, pois a biomassa, devido ao seu caráter hidrofílico, tende a absorver umidade (RAMBO et al. 2015).

Nos estágios II e III (150°C a 500°C) é onde ocorre a maior perda de massa de todo o processo. Nesses estágios, a perda de massa corresponde à degradação da poliose e celulose presentes na biomassa, sendo a hemicelulose a primeira a se degradar. Por último, no estágio IV (a partir de 500°C), verifica-se a degradação dos componentes mais resistentes termicamente da matriz lignocelulósica, como a lignina (SINGH et al. 2017). As faixas de temperatura, assim como o número de estágios foram superiores aos encontrados por GOMES et al., 2019 no estudo termogravimétrico do bagaço de abacaxi.

Na Figura 17 observa-se a análise termogravimétrica TG e DTG em diferentes temperaturas do carvão sintetizado quimicamente com  $H_3PO_4$  e fisicamente com vapor de água, permitindo o acompanhamento o perfil de degradação térmica desse material.

Figura 17- Perfil de degradação térmica do CA do resíduo do cacau.



Fonte: Autor (2020).

Analisando a Figura 17, é notado 4 regiões de temperaturas relacionadas aos eventos de degradação, mostradas através do aparecimento de picos na curva de DTG.

De acordo com as curvas TGA / DTG, constatou-se que o carvão ativado do resíduo do cacau apresentou significativa perda de massa a partir de uma temperatura inicial de aproximadamente 50 ° C a 900 ° C, dividido em quatro estágios de perda. Para o carvão ativado, a primeira perda de massa de 7,53% ocorrida a partir de 48,30 ° C pode ser atribuída ao início do desprendimento de água absorvido pelo material (GOMES et al., 2019).

A segunda perda de massa ocorrida na faixa de 110 a 320 ° C (7,504%) pode estar relacionada à decomposição de vários compostos orgânicos voláteis da estrutura do carvão. A terceira perda de massa (320-800°C) de quase 36% pode ser atribuída à decomposição de hemicelulose e celulose em gases condensáveis (metanol e alcatrão) e em gases não

condensáveis, como monóxido de carbono, metano e hidrogênio. Ainda nessa faixa de temperatura e posteriormente a decomposição da poliose e celulose, verifica-se também a degradação dos componentes mais termicamente resistentes da estrutura do carvão, como a lignina (KRAHNSTÖVER et al., 2016).

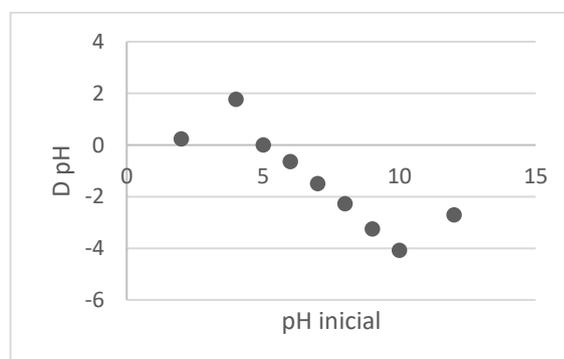
Em relação ao quarto estágio (a partir de 800 ° C), foi observada perda de aproximadamente 5,899%, correspondente, provavelmente, ao aparecimento de cinzas. Segundo Mangueira (2014), a presença de cinzas compromete a capacidade de adsorção do carvão pela obstrução dos poros e diminuição de grupos funcionais presentes na superfície do mesmo.

#### 4.1.3 Determinação do pH do ponto de carga zero (PCZ)

Para o entendimento do processo de adsorção é de extrema importância o estudo da carga superficial do adsorvente e a forma que este se comporta. Um parâmetro essencial é o potencial de carga zero (PCZ), o qual expressa a mudança de carga na superfície de um sólido em função do pH, podendo ser positiva, negativa ou nula (GATABI et al., 2016).

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra, isto é, o número de cargas positivas corresponde o número de cargas negativas. Assim, quando  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente será positiva, contribuindo para adsorção de ânions. Entretanto quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do carvão se comportará de forma oposta, possuindo carga superficial negativa, contribuindo assim na remoção de compostos catiônicos (PORTINHO et al., 2017). O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para o carvão ativado do resíduo do cacau é identificado na Figura 18.

Figura 18 -  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do CA do resíduo do cacau.



Fonte: Autor (2020).

De acordo com a Figura 18, é observado que o valor do  $pH_{PCZ}$  do CA- $H_3PO_4$  corresponde a 5, considerado ácido. Essa acidez pode ser explicada pela inserção de grupos carboxílicos na superfície do carvão após a ativação química com ácido fosfórico (YAO et al., 2016). Sendo assim, os valores de pH inferiores ao  $pH_{PCZ}$ , indicam que a superfície do adsorvente ficará carregado positivamente, contribuindo para a captura de ânions.

O resultado obtido de  $pH_{PCZ}$  é correspondente aos encontrados por Brandão et al., (2020) e por Reis et al., (2015), que produziram CA a partir da casca do pequi e da casca do arroz, respectivamente. Em ambos os trabalhos, foi verificado o caráter ácido (2,5 e 6,4) no ponto de carga zero do adsorvente, resultado do tratamento químico com o ácido fosfórico.

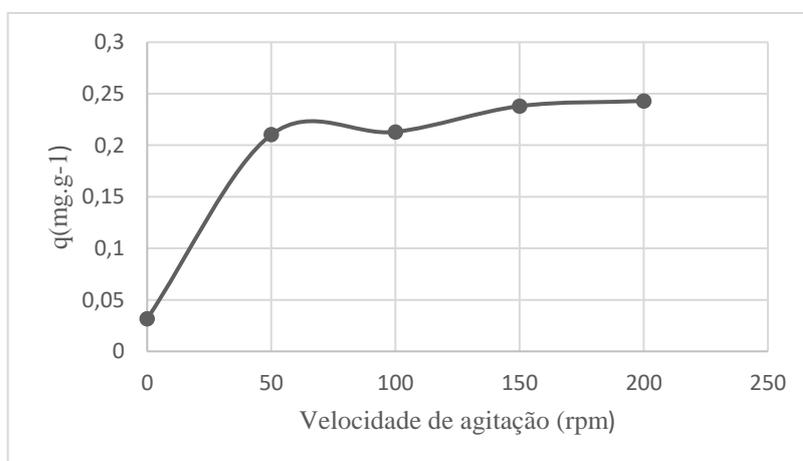
## 4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Após o estudo da caracterização do adsorvente, foram realizados ensaios de adsorção buscando verificar os melhores parâmetros para a remoção de furfural na solução sintética.

### 4.2.1 Influência da taxa de agitação

A taxa de agitação foi estudada no sistema CA-furfural com o intuito de verificar a capacidade de remoção do adsorbato por meio do carvão ativado do resíduo do cacau em diferentes velocidades. Por meio desse estudo, foi conhecida a melhor taxa de agitação (rpm) para uma eficiente adsorção. Na Figura 19 é mostrado tal comportamento.

Figura 19- Influência da variação da velocidade de agitação na adsorção de furfural.



Fonte: Autor (2020).

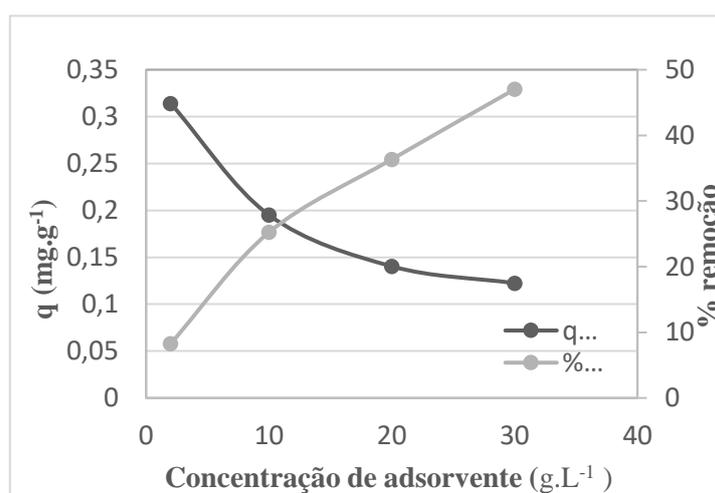
Avaliando a Figura 19, percebe-se que as capacidades de adsorção aumentaram gradativamente conforme o aumento da agitação das amostras de 0 a 150 rpm, estabilizando no seu valor máximo ( $0,24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em 200 rpm. Esse aumento da capacidade de adsorção em relação a agitação se explica pelo fenômeno de difusão no filme e nos poros do adsorvente.

Quando a velocidade de agitação é baixa, o filme ao redor do adsorvente será espesso, tornando a difusão no filme o agente limitante. Porém, em uma alta velocidade de agitação do sistema, a mobilidade da molécula de furfural é alta. Isto provoca a diminuição da espessura da camada limite e o aumento do coeficiente de difusão. Conseqüentemente, o aumento da velocidade de agitação favorecerá o aumento da taxa de transferência de massa para a superfície do adsorvente (HUANG et al.; 2011; HAKIR et al., 2018).

#### 4.2.2 Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução

O experimento para avaliar o efeito da relação massa do carvão com o volume da solução foi baseado nos estudos realizados por Nascimento (2019) e por Wu et al., (2014). Tal relação visa o conhecimento da concentração ideal do adsorvente para realização dos procedimentos posteriores de adsorção. Na Figura 20 é verificado a variação dos valores de percentual de remoção e da capacidade de adsorção ( $q$ ) em função da concentração do CA do resíduo do cacau.

Figura 20 - Efeito da relação massa do adsorvente e volume da solução.



Fonte: Autor (2020).

Analisando a Figura 20, verifica-se que o percentual de remoção do furfural aumentou gradativamente com o aumento da concentração do carvão. Inicialmente, com uma concentração de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  foi notado uma eliminação de 8,28% do composto furânico. Entretanto, quando a concentração do CA passou de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  para  $30 \text{ g.L}^{-1}$ , observou-se um aumento de 38,73% de remoção do inibidor, totalizando 47,01%. Segundo Pooresmaeil et al., (2020), esse comportamento pode ser explicado pelo aumento total de poros no sistema, pois quanto maior for a quantidade de poros, maior será a acessibilidade das moléculas do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente.

Ademais, em relação a capacidade de adsorção, nota-se que esta diminuiu com o aumento da concentração do adsorvente. Por meio da Figura 20, pode-se observar que em uma concentração de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  a capacidade de adsorção atingiu seu ápice, correspondendo a  $0,31 \text{ mg.g}^{-1}$ . Todavia, com o incremento da concentração do adsorvente, o valor da capacidade decaiu consideravelmente, sendo de  $0,12 \text{ mg.g}^{-1}$  no final de 180 min utilizando  $30 \text{ g.L}^{-1}$  de CA. Esse efeito de diminuição, pode ser explicado pela Equação 13, onde a capacidade de adsorção é inversamente proporcional a quantidade de adsorvente. Logo, a diminuição da capacidade adsorvativa pode ser explicada pelo excesso da quantidade de massa em relação ao número de sítios ativos.

A concentração ótima do adsorvente a ser utilizada nos ensaios foi verificada pela intersecção das curvas de capacidade de adsorção e do percentual de remoção do furfural, obtendo um valor de aproximadamente de  $12 \text{ g.L}^{-1}$ , de acordo com a metodologia proposta por Wu et al., (2014).

Os valores obtidos da capacidade de adsorção foram relativamente inferiores aos encontrados por Nascimento (2019). Em seu trabalho, as capacidades de adsorção do furfural pelo carvão ativado do endocarpo de açáí, variaram com o aumento da dosagem do CA de  $153,75 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $27 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os altos valores encontrados são justificados pela utilização de uma alta concentração da solução estoque de furfural de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto no presente trabalho se utilizou  $0,01 \text{ mg.mL}^{-1}$ .

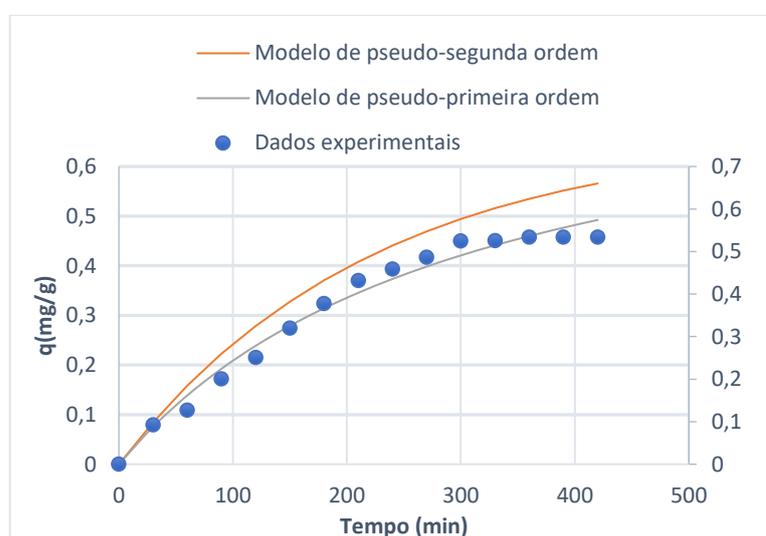
#### 4.2.3 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado com o objetivo de determinar o comportamento adsorvato-adsorvente e a eficiência do processo adsorvativo em relação ao furfural. Na Figura 21 são apresentados os dados cinéticos ajustados nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na forma não linearizada, como descrito na seção 2.6.3, para a concentração de

furfural de 0,01mg/mL utilizando o CA do resíduo do cacau como adsorvente. A temperatura, a concentração de adsorvente e a taxa de agitação foram estabelecidas anteriormente, sendo de 30 °C, 12 g.L<sup>-1</sup> e 200 rpm, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 21, observa-se que a capacidade de adsorção aumenta gradativamente de 0 a 300 min e se mantém quase inalterada dos tempos posteriores, atingindo o equilíbrio. Esse aumento gradativo pode ser explicado pela elevada força motriz para a transferência de massa e a grande disponibilidade de sítios ativos vazios no adsorvente para a adsorção.

Figura 21 - Cinética de adsorção do furfural para o carvão ativado e os ajustes não linearizados dos modelos cinéticos.



Fonte: Autor (2020).

Para a construção das curvas cinéticas, os dados do tempo (até 420 min) assim como os dados da capacidade de adsorção foram plotados para uma melhor avaliação do comportamento cinético. Verifica-se que até o término do experimento a capacidade de adsorção foi de 0,53 mg. g<sup>-1</sup> e o percentual total de furfural removido foi de 82,05% utilizando o carvão ativado do resíduo do cacau. Os parâmetros cinéticos foram obtidos por regressão não linear utilizando a ferramenta MATLAB<sup>®</sup> - Curve Fitting. Assim, os parâmetros cinéticos (K, q e R<sup>2</sup>) dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram determinados e estão apresentados na Tabela 9.

Com relação aos modelos ajustados, tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de pseudo-segunda ordem tiveram ajustes satisfatórios aos dados experimentais, com coeficientes de correlação R<sup>2</sup> de 0,9873 e 0,9831, respectivamente.

Tabela 9- Parâmetros dos modelos cinéticos determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados experimentais.

Modelo	Parâmetros	Valores
Pseudo-primeira ordem	q (mg. g <sup>-1</sup> )	0,6656
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,004519
	R <sup>2</sup>	0,9873
Pseudo-segunda ordem	q (mg. g <sup>-1</sup> )	0,999
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,003224
	R <sup>2</sup>	0,9831

Pelos resultados dos parâmetros cinéticos da Tabela 9, observou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta um valor de R<sup>2</sup> um pouco melhor, pois apresenta uma relação linear próxima a 1. Contudo, o estudo cinético para a remoção de furfural realizado por Cuevas et al., 2014, se ajustou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem (R<sup>2</sup>= 0,998). Utilizando uma concentração de 1 g.L<sup>-1</sup> de furfural e 11 g.L<sup>-1</sup> de carvão ativado do resíduo do cacau por 180 min de contato a 250 rpm, os mesmos autores obtiveram uma remoção do inibidor fermentativo na faixa de 90%.

#### 4.3 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DA COROA DO ABACAXI

O estudo do pré-tratamento químico na coroa do abacaxi foi realizado com o intuito de verificar a influência de três variáveis independentes no processo: tempo (min), temperatura (°C) e a concentração de reagente (%). Tal estudo foi realizado por meio do planejamento fatorial experimental 2<sup>3</sup> + 3 pontos centrais. O ácido utilizado para o pré-tratamento químico foi o sulfúrico e as variáveis de resposta analisadas foram o teor de açúcares fermentáveis (glicose, xilose e arabinose) e inibidores liberados no fim de cada experimento. Vale salientar que a concentração de inibidores é de extrema importância para o presente trabalho, visto que, posteriormente, pretende-se adsorver esses compostos inibitórios pelo CA do resíduo do cacau. A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para o planejamento fatorial experimental 2<sup>3</sup> + 3 P.C utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente.

Tabela 10 - Resultados do planejamento experimental  $2^3$  para o pré-tratamento da coroa do abacaxi com  $H_2SO_4$ .

Experimento	t (min)	T (°C)	CR (%) *	AR (g.L <sup>-1</sup> ) **	INI (g.L <sup>-1</sup> ) ***
1	-1 (30)	-1 (105)	-1 (1)	10,65	1,01
2	+1 (90)	-1 (105)	-1 (1)	17,77	4,72
3	-1 (30)	+1 (125)	-1 (1)	16,18	4,77
4	+1 (90)	+1 (125)	-1 (1)	21,28	5,79
5	-1 (30)	-1 (105)	+1 (5)	17,10	4,90
6	+1 (90)	-1 (105)	+1 (5)	19,10	5,37
7	-1 (30)	+1 (125)	+1 (5)	19,76	6,43
8	+1 (90)	+1 (125)	+1 (5)	18,27	16,38
9	0 (60)	0 (115)	0 (3)	19,89	4,80
10	0 (60)	0 (115)	0 (3)	16,71	4,28

\*concentração de reagente, \*\*Açúcares redutores totais, \*\*\*Inibidores totais

Os dados obtidos através do planejamento experimental foram tratados utilizando o *software* Statistica 10.0 e foram analisados empregando um intervalo de 90% de confiança. As TABELAS 11 e 12 representam a ANOVA e o teste F (Probabilidade de Fisher) para cada modelo. Sabe-se que se o F calculado for maior que o F Tabelado, o modelo será estatisticamente significativo, isto é, o modelo representará bem os resultados obtidos. O F Tabelado é encontrado a partir de Tabelas que relacionam o intervalo de confiança e os graus de liberdade da regressão e do resíduo. Com isso, para a verificação dos valores do F Tabelado foram utilizadas as Tabelas fornecidas por Rodrigues e Iemma (2014).

Tabela 11- Análise de variância para a resposta de açúcares no pré-tratamento com  $H_2SO_4$ .

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	F calculado/ F Tabelado
Regressão	71,20565	6	11,8676	5,6349	
Resíduo	6,3183	3	2,1061	F tabelado	1,06
Total	77,52395	9	-	5,28	

Tabela 12- Análise de variância para a resposta inibidores no pré-tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	F calculado/ F Tabelado
Regressão	127,6123	5	25,52246	7,18	
Resíduo	14,2117	4	3,552925	F tabelado	1,77
Total	141,8240	9	-	4,05	

Percebe-se que o modelo da variável de resposta inibidores (INI) é estatisticamente significativo, uma vez que o valor do F (7,18) foi maior que o F Tabelaado (4,05). Analisando a relação do F calculado com o F tabelado, verifica-se também que o modelo para AR se mostrou estatisticamente significativo. Os modelos codificados, que representam as respostas para INI e AR, estão representados pelas Equações 15 e 16, respectivamente.

$$\text{INI} = 5,84 + 1,89t + 2,17T + 2,09\text{CR} + 0,84(t.T) + 0,71 (t.\text{CR}) + 0,96 (T.\text{CR}) + 1,52 (t.T.\text{CR}) \quad (15)$$

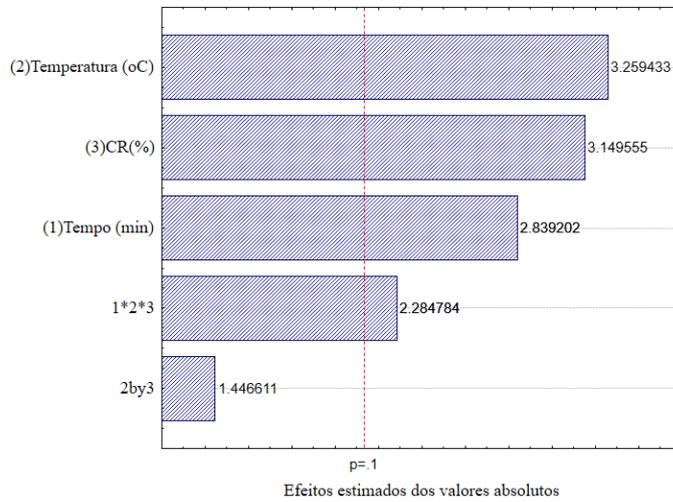
$$\text{AR} = 17,67 + 1,59t + 1,35T + 1,04 \text{CR} - 0,69(t.T) - 1,46(t.\text{CR}) - 0,90(T.\text{CR}) \quad (16)$$

Por meio do uso do *software* Statística 10, o modelo obtido para a resposta INI foi reparametrizado. Na reparametrização um fator pode ser eliminado do processo (neste caso, eliminou-se as interações t.T e t.CR) de modo a tornar o modelo com 3 interações mais significativo. Assim, o coeficiente da interação tempo, temperatura e CR% se tornou significativo, com um valor de 1,52. A nova equação do modelo para a resposta INI é representada pela Equação 17.

$$\text{INI} = 5,84 + 1,89t + 2,09\text{CR} + 0,96(T.\text{CR}) + 1,52 (t.T.\text{CR}) \quad (17)$$

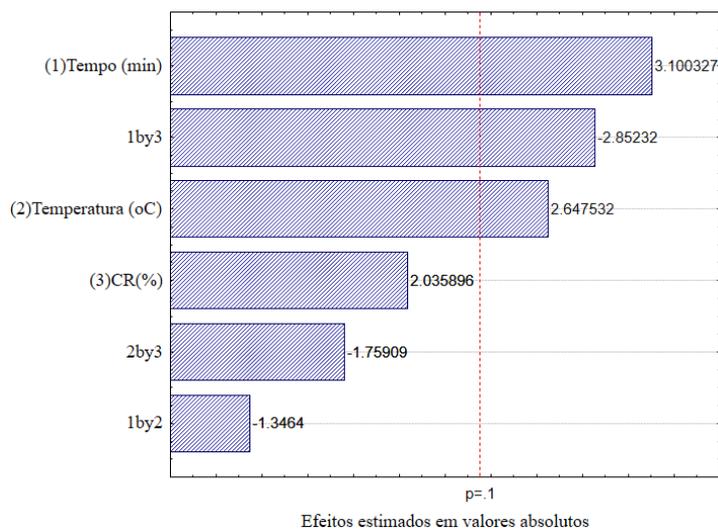
Nas Figuras 22 e 23 estão apresentados os diagramas de Pareto obtido a partir da análise estatística dos resultados do planejamento experimental. Na Figura 22 é possível verificar as variáveis que influenciam a concentração de inibidores liberada após hidrólise. Aquelas cujas barras ultrapassam a linha vertical (p-level 1,0) têm influência significativa sobre a variável de resposta com 90% de confiança. Assim, verificou-se que os fatores tempo, temperatura, concentração de reagente, assim como a interação dessas três variáveis independentes apresentaram significância ( $p < 1,0$ ) para o teor de inibidores, ou seja, quanto maior o tempo, temperatura e CR%, maior será a concentração de inibidores produzidos no licor pré-tratado.

Figura 22 - Diagrama de Pareto para o efeito estimado das variáveis tempo, temperatura e concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no teor de inibidores.



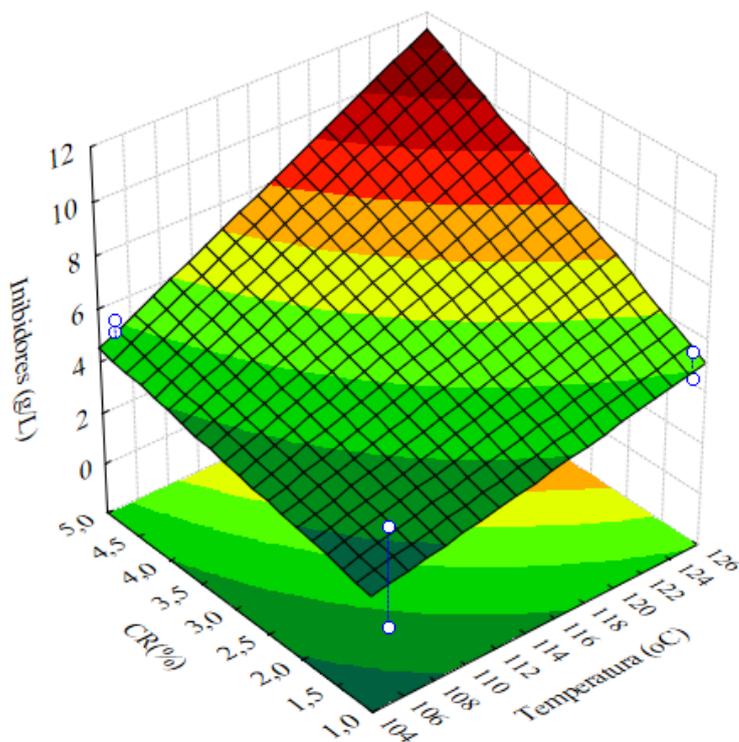
Para a concentração de AR, apenas os fatores temperatura e tempo de reação foram estatisticamente significativos. Com isso, o maior teor de açúcares redutores totais foi obtido utilizando a maior temperatura com um maior tempo, independente da concentração de ácido. Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foram de 0,92 para AR e 0,90 para INI.

Figura 23 - Diagrama de Pareto para o efeito estimado das variáveis tempo, temperatura e concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no teor de açúcares.



O modelo estatisticamente significativo foi usado para construir a superfície de resposta a fim de otimizar o processo de pré-hidrólise ácida. Os gráficos das superfícies de resposta obtidos que relacionam as variáveis independentes com as variáveis de resposta INI e AR estão apresentando nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

Figura 24- Superfície de resposta para o teor de INI em função da temperatura e da CR% no pré-tratamento ácido.

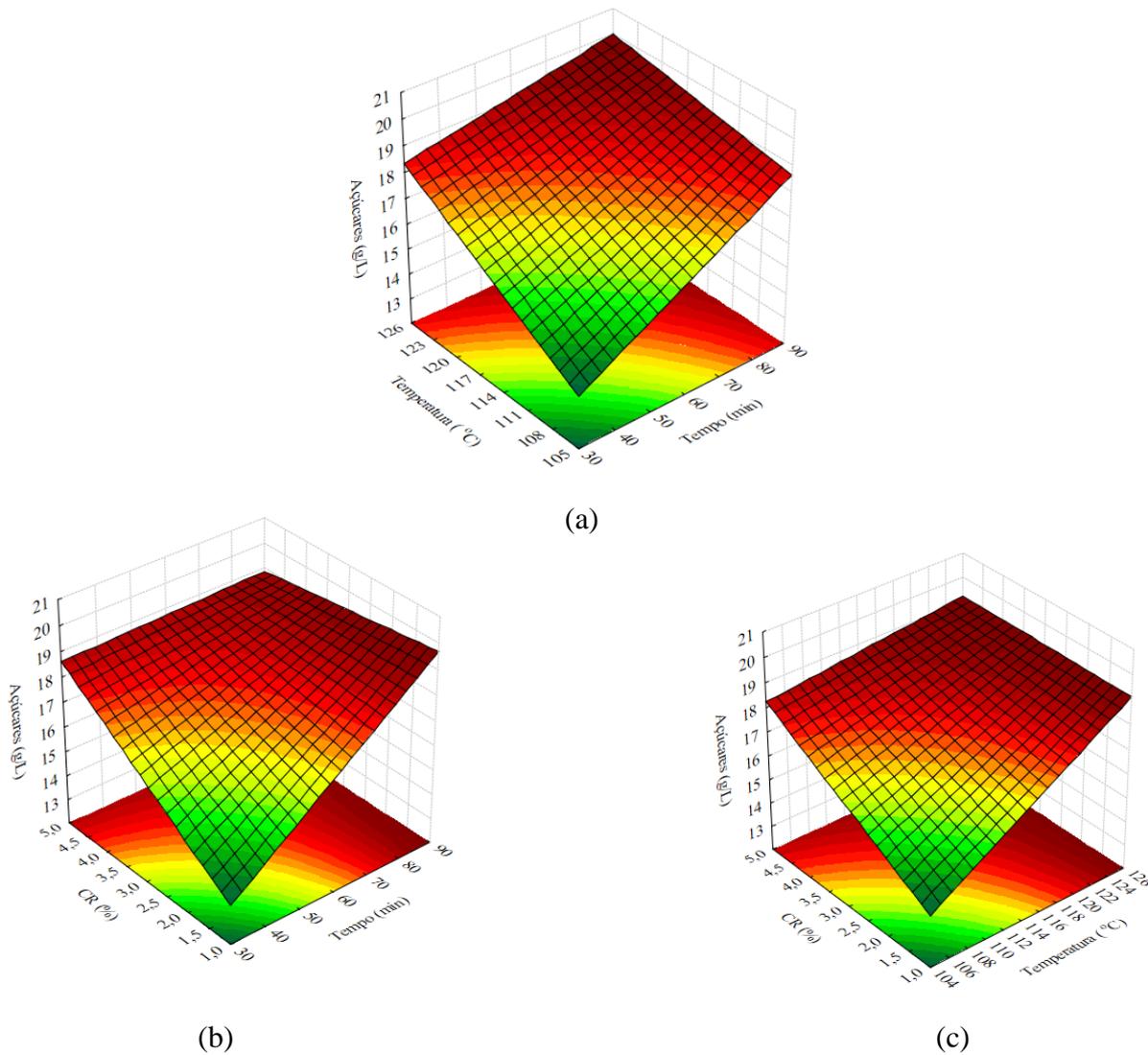


Analisando a superfície de resposta da Figura 24, nota-se que a região com o maior teor de inibidores (em vermelho escuro) está localizada nos pontos nos quais a temperatura e a concentração de reagente possuem valor máximo. Verifica-se que o pico de inibidores ocorre em 125 °C (nível +1) juntamente com uma concentração de ácido sulfúrico de 5%, ou seja, o teor de INI é diretamente proporcional ao aumento dessas duas variáveis. Logo, uma maior temperatura e um maior CR% irão gerar uma maior concentração de inibidores fermentativos.

Pela Tabela 12, é constatado que o experimento 8 produziu maior concentração de inibidores (HMF, furfural e ácido acético) em condições elevadas das variáveis independentes, totalizando 16,38 g.L<sup>-1</sup>. Comportamentos similares foram verificados em estudos de hidrólise ácida utilizando outras fontes de biomassas. Na produção de furfural utilizando a casca do arroz, Suxia et al., (2012), obtiveram 8,5 g.L<sup>-1</sup> de furfural utilizando uma faixa de temperatura de aproximadamente 110°C com uma concentração de ácido sulfúrico de 2,5%. Os mesmos autores observaram que em temperaturas elevadas (acima de 180 °C), a produção de inibidores, mais especificamente o furfural, decaiu. Embora altas temperaturas possam acelerar a taxa de

conversão de carboidratos em furfural, reações colaterais indesejadas podem surgir simultaneamente, diminuindo a produção do inibidor.

Figura 25- Superfícies de resposta para o teor de AR em função do tempo e temperatura (a), do tempo e da concentração (b) e da temperatura e da concentração (c) no pré-tratamento ácido.



A análise da superfície de resposta da Figura 25a permite observar que a região com a maior teor de AR está localizada nos pontos nos quais a temperatura está acima de 125 °C e o tempo de reação acima de 90 min, ou seja, o teor de AR é diretamente proporcional ao aumento dessas duas variáveis. As Figuras 25b e 25c mostram que o aumento da concentração de  $H_2SO_4$  também apresenta uma grande influência para o aumento do teor de açúcares. A influência das duas variáveis independentes (tempo e temperatura) sobre a produção de AR, certificam a

equação do modelo encontrada anteriormente, onde os dois fatores foram estatisticamente significativos.

Comportamentos análogos para a produção de açúcares fermentáveis foram verificados em diversos estudos de hidrólises envolvendo outras biomassas. Avci et al., (2013) no estudo do pré-tratamento da palha de milho utilizando ácido fosfórico diluído, aplicou outras condições para a produção de açúcares fermentáveis e inibidores. Os autores visaram a alta produção de açúcares fermentáveis após a hidrólise ácida com uma concentração baixa do inibidor. Para isso, as melhores condições de temperatura e concentração do ácido encontradas foram de 161,81°C e 0,78%, respectivamente. Tais condições de operação favoreceram altos rendimentos de glicose (27,9%), xilose (20,8%) e baixíssima produção de furfural (0,50%) no licor da palha de milho.

Na pré-hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar com ácido sulfúrico diluído, Moraes e Broetto (2012) aplicaram um tempo de reação de 30 min com uma condição extrema de temperatura de 121°C, produzindo apenas 6,89 g.L<sup>-1</sup> de açúcares redutores. O valor obtido foi baixo quando comparado ao presente trabalho. De acordo com a Tabela 10, na condição mais branda de temperatura (105°C) foi obtido 10,65 g.L<sup>-1</sup> de AR em um tempo de reação de 30 min.

Levando em conta que o objetivo da hidrólise ácida é quebrar a fração hemicelulósica, comprometer a estrutura da lignina e decompor a celulose em açúcares simples (ŚWIAŹEK et al., 2021), o melhor resultado obtido foi o do experimento 4, com 21,28 g.L<sup>-1</sup> de AR e 5,79 g.L<sup>-1</sup> de inibidores, onde os níveis dos fatores tempo e temperatura são máximos. Nota-se que a concentração total dos inibidores no experimento 4, por ser elevada, provocará um baixo rendimento na produção de biomoléculas devido ao baixo crescimento celular provocado pelos compostos furânicos. Sendo assim, se torna necessário, posteriormente, uma destoxificação do licor pré-hidrolisado do abacaxi produzido a fim de aumentar o crescimento microbiano.

No estudo realizado por Nascimento (2019) a respeito da destoxificação do licor hidrolisado do bagaço do sisal, verificou-se o aumento do crescimento celular no licor após o processo de adsorção com carvão ativado. Comparando o licor hidrolisado com o adsorvido, observou-se a diminuição da biomassa provocada pelo efeito inibitório ocasionado pela presença de furfural, HMF e ácido acético. Após o processo de adsorção e a remoção de grande parte dos inibidores (100% de HMF, 52% de furfural e 40,4% de ácido acético) no licor, a mesma autora verificou que a concentração máxima celular aumentou em quase 16%.

## 5 CONCLUSÃO

As caracterizações iniciais realizadas no carvão ativado do resíduo do cacau referentes aos valores de densidade, umidade, cinzas e pH se mostraram satisfatórias quando comparadas com os valores do CA comercial, mostrando a possibilidade da produção de carvões ativados por meio de resíduos agroindustriais.

A ativação pelo agente químico  $H_3PO_4$  na produção do carvão ativado se mostrou eficaz, contribuindo para o aumento da porosidade e contribuindo para os ensaios adsorptivos.

Na análise de porosimetria, verificou-se o aumento da área superficial assim como do volume referentes ao CA do resíduo do cacau em decorrência, provavelmente, do desenvolvimento de novos poros.

A análise termogravimétrica mostrou significativas perdas de massa no CA do cacau, representadas por 4 estágios: perda de água, decomposição de compostos voláteis, decomposição da celulose, hemicelulose e lignina e, por fim, o aparecimento de cinzas.

As melhores condições utilizadas para os experimentos de adsorção foram  $30^\circ C$ , 200 rpm e uma condição ótima de adsorvente de  $12 \text{ g.L}^{-1}$ .

No experimento de cinética de adsorção, o CA do resíduo ativado com  $H_3PO_4$  se mostrou eficaz, removendo cerca de 82,05% de furfural em 420 minutos de análise. O modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo-primeira ordem.

As melhores condições experimentais do pré-tratamento da coroa do abacaxi para uma futura fermentação, foram a uma temperatura de  $125^\circ C$ , em um tempo de 90 minutos e com uma concentração de reagente a 1%, proporcionando a liberação de  $21,28 \text{ g.L}^{-1}$  de açúcares fermentáveis e  $5,79 \text{ g.L}^{-1}$  de inibidores, fazendo necessário, em futuros trabalhos, um tratamento de destoxificação para a retirada desses compostos.

## 6 REFERÊNCIAS

ABICAB - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOS. **História do Cacau**. Disponível em: <http://www.abicab.org.br/historia/>. Acesso em 31 de março de 2020.

ALMEIDA, R. M.; MODIG, T.; PETERSSON, A. **Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae***. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 349, n 4, p. 340–349, 2007.

ADAMSON, A.W. AND GAST. A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**, 6th Edition, Wiley, New York.

ALVES, R. E. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução**. 2011. 115p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

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.

AYGUN, A; KARAKAS, S.Y; DUMAN I. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties**. Microporous and mesoporous Materials. v. 66, p.189-195, 2003.

AMORE, A.; CIESIELSKI, P. N.; LIN, C. Y.; SALVACHÚA, D.; NOGUÉ, V. S. **Development of lignocellulosic biorefinery technologies: recent advances and current challenges**. Australian Journal of Chemistry, v. 69, p. 1201-1218, 2016.

ANILHA, L. et al. (2010). **Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de pré hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal**. Revista Analytica, n.44, 2010.

AYSE AVCI, BADAL C. SAHA, BRUCE S. DIEN, GREGORY J. KENNEDY, MICHAEL A. COTTA, **Response surface optimization of corn stover pretreatment using dilute phosphoric acid for enzymatic hydrolysis and ethanol production**, Bioresource Technology, v. 130, p. 603-612, 2013

BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M. J.; LEE, J. H.; BOMMARIUS, A. S. **Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: a new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rate**. Bioresource Technology, v. 101, p. 4461-4471, 2010.

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. Gramado, RS. Anais EBA, 2018.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, A. **Various pretreatments of lignocellulosics**. Bioresource Technology, v. 199, p. 83-91, 2016.

BRANDÃO, A.; QUEIROZ, V.; SILVA, R. **Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH a partir da casca de pequi (Caryocar brasiliense).** Brazilian Journal of Development, p. 60945-60962, 2020.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN, S. **Chemical and Physicochemical pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A review**, Enzyme Research, v. 2, p. 17, 2011.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel.** 79p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em tecnologia de alimentos, Universidade Federal do Paraná, Londrina, 2015.

ANILHA, L. et al. (2010). **Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de pré hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal.** Revista Analytica, n.44, 2010.

CANILHA, L.; CHANDEL, A. K.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, F. A. F.; FREITAS, W.L. C.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, S. S. **Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation.** Journal of Biomedicine and Biotechnology, v. 2012, p. 15, 2012.

CANNELLA, D.; SVEDING, P. V.; JORGENSEN, H. **PEI detoxification of pretreated spruce for high solids ethanol fermentation.** Energy v. 132, p. 394-403, 2014.

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

CARDOSO, S. A.; SILVA, I. T.; ROCHA, B. R.; SILVA, I.M.O. **Utilização de resíduos de cacau para a produção de energia no Estado do Pará.** In: Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas: 2002.

CASCO, M. E. **Carbones nanoporosos para la captura / almacenamiento de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>,** 2015. 183p. Tese de Doutorado - (Doutorado em Ciências de Materiais). Universidade de Alicante, Alicante, 2015.

CASTILLA.M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón.** Departamento de Química Inorgánica, Facultad de de Ciências, Universidade de Granada, Espanha, 2004.

CAVKA, A.; JONSSON, L. J. **Detoxification of lignocellulosic hydrolysates using sodium borohydride.** Bior.Technol. V. 136, p. 368-376, 2013.

CAVALCANTE, V.R. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos de coco, banana e laranja.** 63p. Dissertação (Mestrado) – Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2015.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Sustainability of sugarcane bioenergy.** Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, CGEE, 2012. 336p

CEPLAC - Comissão executiva do plano da lavoura cacauzeira. **Características gerais do Cacau**. Disponível em <<http://www.ceplac.gov.br/radar/cacau.htm>>. Acesso em: 31 de março de 2020.

CHAUD, L. C. S.; ARRUDA, P.V.; SENE, L.; FELIPE, M. D. G. A. **Comparison of Detoxification Methodologies for Sugarcane Bagasse Hemicellulosic Hydrolysate Based on Active Charcoal and Vegetal Polymer Aiming at Biotechnological Xylitol Production**. Journal of Biotechnology, v. 150, p. 36, 2010.

CHERUBINI, F.; STRØMANN, A. H. **Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives and potential of biorefinery systems**. Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Modeling and Analysis, v. 5, p. 548-561, 2011.

COLA, P. **Respostas fisiológicas de leveduras da produção de etanol a inibidores provenientes do pré-tratamento do material lignocelulósicos do bagaço da cana-de açúcar**. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Levantamentos de safra.2015**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&ordem=critérioafra1> Acesso em: 12 fev. 2020.

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

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativado submetidos a tratamentos superficiais**. 2009. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CUNHA, G. A. P.; CABRAL, J. R. S. **Taxonomia, espécies, cultivares e morfologia**. In: **O abacaxizeiro. Cultivo, agroindústria e economia**. Brasília: Embrapa p. 17-52. 1999.

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

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

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

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

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

DEMERAL, H. et al. **Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation**, Chemical Engineering Research and Design. n. 89, p. 206-213, 2011.

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

DIZBAY-ONAT, M.; VAIDYA, U. K.; LUNGU, C. T. **Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics**. Industrial crops and products, v. 95, p. 583-590, 2017.

DI NATALE, F.; LANCIA, A.; MOLINO, A.; MUSMARRA, D. **Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char**. Journal of Hazardous Materials, v. 145, p. 381-390, 2007.

DRIEMEIER, C. **Nanostructure of lignocellulose and its importance for biomass conversion into chemicals and biofuels**. of basic science for second generation bioethanol from sugarcane. New York: Springer. Cap. 3, p. 21-38, 2017.

DUQUE, S., CARDONA, C. AND MONCADA, J. **Techno-Economic and Environmental Analysis of Ethanol Production from 10 Agroindustrial Residues in Colombia**. Energy Fuels, v. 29, p. 775-783, 2015.

EDIGER, V. Ş. **An integrated review and analysis of multi-energy transition from fossil fuels to renewables**. Energy Procedia, v. 156, p. 2–6, 2019.

FASANELLA, C. **Ação das enzimas ligninolíticas produzidas por *Aspergillus niger* e *Penicillium sp.* em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente**. 2008. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009

FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Database. **Crops database**. Disponível em: < <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> >. Online. Acesso em: 21 de fevereiro de 2020

FERRAZ, A.A.A. **Mecanismos Envolvidos Na Biodegradação De Materiais Lignocelulósicos E Aplicações Tecnológicas Correlatas** Quim. Nova, v. 34, p. 1729-1738, 2011.

FENGEL, D; WEGENER, G. **Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin v. 2, 1989

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review**. Journal of Environmental Management, v. 92, p. 407-418, 2011.

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

GATABI, M. P.; MOGHADDAM, H. M.; GHORBANI, M. **Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method**, Journal of Molecular Liquids, v. 216, p. 117-125, 2016.

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVAO, L. C. R. **Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo**. In: Encontro De Energia No Meio Rural, 2006, Campinas. Anais eletrônicos...Disponível em: [http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000100021&script=sci\\_arttext](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000100021&script=sci_arttext).

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

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

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2ª Edição, Academic Press Inc. LTD, p. 382, 1982

GUEYE, M. et al. **High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater**. J Environ Chem Eng. v .2:273–81. 2014.

GURGEL, G. B. **Aspectos fisiológicos de plantas de abacaxi (Ananas comosus L. Merrill) sob cultivo hidropônico e convencional associado ao estudo molecular do florescimento**. Dissertação de Mestrado, 2017.

GVR: GRAND VIEW RESEARCH: **Furfural market analysis by application (furfuryl alcohol, solvent) and segment forecasts to 2020**. Relatório publicado por Grand View Research

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. V. 24, p. 549-56

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

HAKIR, IBTEHAL & ROUAA, SHAKIR & GHAZY, NADHUM & STUDENT. **Adsorptive Removal of Furfural from Wastewater on Prepared Activated Carbon from Sawdust**. Journal of Engineering. V. 25, 2018.

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. v.100, p. 3914, 2009.

HUANG, X. Y., MAO, X. Y., BU H. T., YU, X. Y., JIANG, G. B., ZENG, M. H. **Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal**. Carbohydrate Research v. 346, p. 1232-1240, 2011

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Banco de Dados Agregados. **Safra brasileira de grãos no ano de 2015**. 2015. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 31 de março de 2020.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Banco de dados agregados**. Rio de Janeiro: Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2020.

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

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Global energy & CO2 status report: the latest trends in energy and emissions in 2017**. Disponível em: <https://www.iea.org/geco/renewables>. Acesso em: 20 fev. 2020.

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

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

JÖNSSON, L. J.; ALRIKSSON, B.; NILVEBRANT, N. **Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification**. *Biotechnology for Biofuels*, v. 6, n. 1, p. 16, 2013.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474. **Test methods for activated carbon**, 1991.

KARGE, H. G.; KÄRGER, J. **Adsorption and Diffusion** p. 135–206, 2008.

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

KÖSEOĞLU, E.; AKMIL-BAŞAR, C. **Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass**. *Adv Powder Technol.* v. 26, p. 811-818, 2015.

KRAHNSTÖVER, T., PLATTNER, J., WINTGENS, T. **Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA)**. *Water Res.* v. 101, p. 510–518, 2016

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

LEIBBRANDT, N. H.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. **Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: an energy balance perspective**. *Biomass and Bioenergy*. v. 35, n 5, p. 2117-2126, 2011.

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.

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

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

M. POORESMAEIL, H. NAMAZI, **Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments, InHydrogels Based on Natural Polymers,** Elsevier. p. 411–455, 2020

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

MAJID SOLEIMANI, LOPE TABIL & CATHERINE NIU. **Adsorptive Isotherms and Removal of Microbial Inhibitors in a Bio-Based Hydrolysate for Xylitol Production,** Chemical Engineering Communications, v. 202, p. 787-798, 2015.

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

MALIK, REZAUL & RAMTEKE, D & WATE, S. **Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon.** Waste management (New York, N.Y.). v. 27, p. 1129-38, 2007.

MANGUEIRA, ERIVONE SOEDJA VERIATO. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da Baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin.** 2014. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MARABEZI, K. (2009). **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** 142p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MCCABE , W. L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operation of chemical engineering.** 5.ed. New York: McGraw-hill, 1993.

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

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

MEENA K, KUMAR V, VIJAY VK, MALIK A. **Analysis of different techniques used for improvement of biomethanation process: A review.** Fuel. V. 109, p. 1-9, 2013.

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.

MENON, V.; RAO, M. **Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p.522-550, 2012.

MIAO, Q. et al. **Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 44, p. 3. 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Acordo de Paris. 2016. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em: 13 fev 2020.

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

MODIG, T. LÍDEN, G. TAHEZADEH, J. **Inhibition effects of furfural on alcohol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase and pyruvate dehydrogenase.** *Biochem. J.* V. 363, p. 769-776, 2002.

MORAIS, A; BROETTO, F. **Pré-hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química.** *Revista Energia na Agricultura*, v. 27, n.24, p. 01-12, 2012.

MOORE, P. H.; BOTHA, F. C. **Sugarcane: physiology, biochemistry & functional biology.** Oxford: Wiley Blackwell, 2014. 716p.

MOUTTA, R. de O. **Hidrólise ácida de palha de cana-de-açúcar para obtenção de hidrolisado hemicelulósico visando à utilização em processos de produção de bioetanol.** Dissertação de Mestrado. Lorena-SP. 101f. 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Universidade Federal de Fortaleza, 2014. p. 256.

NASCIMENTO, B.F. **Adsorção de furfural em carvão ativado do endocarpo de açaí.** 2019. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. **Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste.** *Dyes and Pigments*, n.54, p.47-58, 2003.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. **Hidrólise Enzimática de Biomassa,** *Química Nova*, v.33, n. 7, p.1549-1558, 2010.

OLIVÉRIO, J. L.; HILST, A. G. P. **DHR-DEDINI Rapid Hydrolysis Revolutionary process for producing alcohol from sugar cane bagasse.** *Proc. ISSCT.* 2005.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. **Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition.** *Bioresource Technology*, v. 74, n. 1, p.25-33, 2000.

PANAGIOTOPOULOS IA, BAKKER RR, DE VRIJE T, KOUKIOS EG. **Effect of pretreatment severity on the conversion of barley straw to fermentable substrates and the release of inhibitory compounds.** *Bioresource Technology*. V.24, p.102, 2011.

PAMPULHA, M.E., LOUREIRO, V. **Interaction of acetic acid and ethanol on inhibition of fermentation in *Saccharomyces cerevisiae*.** *Biotechnology Letters*, v. 11, p. 269-274, 1989.

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

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010. – Lavras: UFLA, 2010.

PEREIRA, I. O. **Viabilidade da utilização da casca de cacau como combustível no aquecimento de ar para secagem de amêndoas de cacau.** 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa -MG, 2013.

PEZOTI JR., O. **Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.).** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p.4401-4407, 2014.

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

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. **Grape stalk application for caffeine removal through adsorption,** *Journal of Environmental Management*, v. 202, p. 178-187, 2017

Puri, V. P; Pearce, G. R. **Alkali-explosion pretreatment of straw and bagasse for enzymic hydrolysis,** *Biotechnol. Bioeng.* V. 28, p. 480-485, 1986.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar do noroeste do estado de São Paulo.** 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado). Universidade paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de biociências, letras e Ciências exatas e Ciências Exatas. São José do Rio Preto São Paulo, 2016

R. MARISCAL P. MAIRELES-TORRES M. OJEDA I. SÁDABA AND M. LÓPEZ GRANADOS **Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels.** *Energy & Environmental Science*, 2016.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração,** 2010.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, A. **Various pretreatments of lignocellulosics.** *Bioresource Technology*, v. 199, p. 83-91, 2016.

RAHMAN, MD & MUTTAKIN, MAHBUBUL & PAL, ANIMESH & SHAFIULLAH, ABU ZAR & SAHA, BIDYUT. **A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms**. *Energies*. V. 12, p. 4565, 2019.

RAMBO, M. K. D.; RAMBO, M. C. D.; ALMEIDA, K. J. C. R.; ALEXANDRE, G. P. **Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais**. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 3, p. 862-868, 2015.

REIS, A.; SILVA, N.; NEVES, U. **Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz**. *Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins*, V. 2, p. p. 89-103, 2015.

REN SUXIA, XU HAIYAN, ZHU JINLING, LI SHUNQING, HE XIAOFENG, LEI TINGZHOU, **Furfural production from rice husk using sulfuric acid and a solid acid catalyst through a two-stage process**, *Carbohydrate Research*, v.359, v. 1-6, 2012.

RESENDE, R. R. **Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações**, v.4, p. 1069, 2016

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 3ª edição revisada. Campinas – SP. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.

RODRIGUES, C. **Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial**. 2019.

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*. V. p. 3693-700, 2005

SAHU, ASHWANI & SRIVASTAVA, VIMAL & MALL, INDRA & LATAYE, DILIP. **Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study**. *Separation Science and Technology* v. 43. p. 1239-1259. 2008.

SANTOS, G. B.; TEDESCO, L. D.; RAVANI, R. T.; FRAGA, T. R. A.; HALASZ, M. R. T.; **"Produção de Carvão ativado a partir da Casca de Café"**, p. 487-492. In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2015.

SANTOS, M. S. R. **Estudo de pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G**. 2014. 76p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2014.

SANTOS, M.L.G. **Processo pirolítico da biomassa residual do abacaxi**. 2018. 85f. Dissertação (mestrado), Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2018.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERIEE, S.; AIKA, T. K. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview**. *Renewable Energy*, v. 37, n. 1, p.19-27, 2012.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo, PR, 2008.

SHAW, D.J. **Introdução à química dos colóides e superfície**. Edgard Blücher, São Paulo, 1975.

SHARMA, Y.C., UPADHYAY, S.N., 2011. **An economical viable removal of methylene blue by adsorption on activated carbon prepared from rice husk**. Can. J. Chem. Eng. v. 89, p. 377-383, 2011

SHIMIZU, F. L. **Remoção de lignina e hemicelulose: influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática**. 2018. 76f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2018.

SILVA NETO, P. J.; MATOS, P. G. G.; MARTINS, A. C. S; SILVA, A. P. **Sistema de produção de cacau para a Amazônia brasileira**. Belém, CEPLAC, 2001.

SILVA, O. R. **Utilização dos resíduos sólidos da indústria cacauzeira para a produção de etanol**. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre -ES, 2018.

SILVA, W. J. **Produção de filtrantes ativados a partir de aproveitamento de resíduos: uma proposta para a proteção respiratória ocupacional**. 100f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SILVA, J.; MALTA, V. **Hidrólise Enzimática, Fermentação E Produção De Biocombustíveis Através Da Coroa De Ananas Comosus**. Química Nova. 2018.

SANTOS, M. L. G. **Processo pirolítico da biomassa residual do abacaxi**. Dissertação (mestrado) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Universidade de Ribeirão Preto, Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto, 2018.

SING, K.S.W. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)**. Pure Appl. Chem. v. 57, p. 603–619. 1985

SOARES, L. B. **O efeito de inibidores do hidrolisado hemicelulósico e seu impacto no desempenho da fermentação etanólica de *Scheffersomyces stipitis* NRRL Y-7124 e *Spathaspora passalidarum* NRRL Y-27907**. Campinas, UNICAMP. Setembro. 2018. 116 fls. Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

SOARES, LARISSA AZEVEDO. **Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir de bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção**. 2014. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SODRÉ, G. A. **Resíduos regionais usados Como substratos na região sul da Bahia**. 2008.

SODRÉ, G.A.; VENTURINI, T.M.; DANIEL ORNELAS RIBEIRO, O.D.; MARROCOS, C. P. **Extrato da casca do fruto do cacauzeiro como fertilizante potássico no crescimento de mudas de cacauzeiro**. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 34, n. 3, p. 881-887, 2012.

SOUZA, L. A. **Curiosidades químicas: Filtração por carvão ativado**. Disponível em: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/filtracao-por-carvao-ativado.htm>. Acesso em 3 de março de 2020.

SOUZA, T. & JESUS, E. **Obtenção e caracterização de carvão ativado sintetizado a partir da casca do maracujá amarelo (*passiflora edulis*) visando à remoção de fenol**. v. 232, p. 1280-1288, 2017.

SUN, S.; SUN, S.; CAO, X.; SUN, R. **The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials**. Bioresource Technology, v. 199, p. 49-58, 2016.

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

SYCH, N.V., TROFYMENKO, S.I., PODDUBNAYA, O.I., TSYBA, M.M., SAPSAY, V.I., KLYMCHUK, D.O., PUZIY, A.M. **Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob**. V. 261, p. 75-82, 2012.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. **Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review**. International Journal of Molecular Science, v. 9, p. 1621-1651, 2008.

TAN, W.; B.H. HAMEED; A.L. AHMAD. **Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon**, Chemical Engineering Journal, v. 127, p. 111-119, 2007.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ REINOSO, 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. v. 87, p. 1051–1069, 2015

TIRYAKI, B. et al. **Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions**. J Anal Appl Pyrolysis. v. 105, p. 276–83, 2014.

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

TMR - TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Wood Activated Carbon Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2016 - 2024**. New York/EUA, 2016. Disponível em: <http://www.transparencymarketresearch.com> Acesso em: 7 de abril de 2020.

WALTER, A.; DOLZAN, P.; PIACENTE, E. **Biomass energy and bio-energy trade: historic developments in Brazil and current opportunities. 2006**. (Country Report: Brazil Task 40 Sustainable bio-energy trade, securing supply and demand). Disponível em <[http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0604\\_Biomass\\_Energy\\_and\\_Bioenergy\\_Trade\\_Historic\\_Developments\\_in\\_Brazil\\_and\\_Current\\_Opportunities\\_IEA\\_T40.pdf](http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0604_Biomass_Energy_and_Bioenergy_Trade_Historic_Developments_in_Brazil_and_Current_Opportunities_IEA_T40.pdf)>. Acesso em: 03 fev. 2020.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling**. De Gruyter. Dresden. p. 332, 2012.

WORLD BIOENERGY ASSOCIATION. **WBA global bioenergy statistics**. World Bioenergy Association. p. 40, 2014.

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

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

YANG, B.; WYMAN, C.E. **Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water**. *Bioresource Technology*, v. 99, p.5756-5762, 2008.

YANG, Y., YANG, J., CAO, J., WANG, Z., **Pretreatment with concurrent UV photocatalysis and alkaline H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enhanced the enzymatic hydrolysis of sisal waste**. *Bioresource Technology*, 2018.

YAO, S. ZHANG, J.; SHEN, D.; XIAO, R.; GU, S.; ZHAO, M.; LIANG, J. **Removal of Pb (II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 463, p. 118-127, 2016.

YAXIN LI, XIAN ZHANG, RUIGUANG YANG, GUIYING LI AND CHANGWEI HU. **The role of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in the preparation of activated carbon from NaOH-treated rice husk residue**. *RSC Adv.* v. 5, p. 32626, 2015.

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

ZEITSCH, K.J. **The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products**. Sugar series. V 13, Elsevier, 2000.

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*. v. 42, p.181-182, 2012.

ZHAO, X.; ZHANG, L.; LIU, D. **Biomass recalcitrance. Part II: fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose**. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 6, p. 561-579, 2012.

## APÊNDICES

## APÊNDICE I



**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de  
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

**Número do Processo:** BR 10 2020 007453 9

**Dados do Depositante (71)**

---

**Depositante 1 de 1**

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 24098477000110

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Cidade Universitária

**Cidade:** João Pessoa

**Estado:** PB

**CEP:** 58059-900

**País:** Brasil

**Telefone:** (83) 32167558

**Fax:**

**Email:** inova@reitoria.ufpb.br

## APÊNDICE I

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO DO CACAU UTILIZANDO VAPOR DE ÁGUA COMO AGENTE ATIVANTE

**Resumo:** A presente invenção trata da produção do carvão ativado utilizando o resíduo do cacau (casca) para adsorção de compostos tóxicos em hidrolisados lignocelulósicos, utilizados como meio de cultivo em processos biotecnológicos. Além disso, possui grande potencial de aplicação no tratamento de efluentes ou na adsorção de metais pesados. A biomassa (resíduo do cacau) foi tratada quimicamente com ácido fosfórico e, posteriormente, o carvão foi ativado fisicamente com vapor d'água. O carvão produzido elimina os compostos de caráter inibitório (ácido acético, 5-hidroximetilfurfural e furfural) além de metais pesados e outros compostos.

**Figura a publicar:** 1