



III-205 - RESÍDUO DO AÇAÍ COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA ADSORÇÃO DE FURFURAL

Pedro Lucas Araújo do Nascimento ⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Química pela UFPE. Fez dois anos de Iniciação Científica na Universidade Federal de Pernambuco. Atualmente estagia na UNILEVER Ipojuca-PE.

Joana Eliza de Santana

Engenheira Química pela UFPE, com Técnico em Química Industrial pelo IFPE e Mestrado em Engenharia Civil pela UFPE. Técnica de Laboratório da UFPE. Possui experiência com análise de contaminação de água por biocidas, através de extração em fase sólida e cromatografia gasosa, e análise de sedimentos superficiais para determinação de organoestânicos no Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinheiros (OrganoMAR).

Maurício Alves da Motta Sobrinho

Engenheiro químico pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutor em Engenharia de processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine. Pós-Doutorado na UFPE e na UMINHO (Portugal). Professor Titular, Pesquisador PQ2 CNPq e coordenador do curso de Eng. Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Editor Adjunto da Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Av. dos Economistas, s/n - Várzea - Recife - Pernambuco - CEP: 50740-590 - Brasil - Tel: +55 (81) 2126-7293 - e-mail: pedro.lucasnascimento@ufpe.br

RESUMO

A produção do etanol de segunda geração é uma das alternativas promissoras para substituir os combustíveis fósseis e seus efeitos severos à humanidade. A aplicação do pré-tratamento químico é um passo fundamental para tornar os açúcares eficientemente acessíveis à fermentação. No entanto, durante essa etapa alguns compostos indesejáveis são formados, como o furfural. Tal substância dificulta a produção do etanol, além de promover a inibição do crescimento microbiano afetando a fermentação. A fim de removê-lo do meio alcoólico, o etanol foi detoxificado utilizando como adsorvente o biocarvão obtido a partir da pirólise do endocarpo do açaí, com óxido de grafeno (OG) incorporado. Para obtenção do adsorvente, o endocarpo do açaí foi pirolisado a 550 °C a fim de se obter bio-óleo em maior quantidade, que em seguida foi impregnado com OG sintetizado a partir do grafite. As modificações sofridas pela incorporação foram estudadas por difração de raios-X (DRX), área de superfície específica medida por isotermas de adsorção-dessorção de N₂ usando o método BET, análise elementar, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Foi avaliada a dosagem do adsorvente e de acordo com o resultado obtido foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio adsorptivo. Após incorporação, foi observado uma redução na área superficial, fato confirmado pela formação do filme de OG na superfície rugosa do biocarvão observado através das imagens do MEV. O DRX apresentou característica de estrutura amorfa. Na análise termogravimétrica foi observada a estabilidade térmica do biocarvão com OG, quando comparado ao biocarvão puro. Na análise de FTIR foi identificada a presença de grupos hidroxilas e carboxilas, principalmente no biocarvão com OG devido sua estrutura oxigenada. O pH_{PCZ} foi igual a 6,6. Diante dos estudos adsorptivos, a dosagem de adsorvente utilizada foi de 9 g.L⁻¹. O tempo até o sistema atingir o equilíbrio foi de 60 min com capacidade adsorptiva de 0,478 mg.g⁻¹, sendo os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais, com 95% de confiança. No estudo de equilíbrio o modelo de Sips apresentou melhor ajuste, com capacidade máxima de adsorção de 0,85 mg.g⁻¹. Diante disso, o adsorvente produzido não removeu o furfural, sendo a interação entre eles dificultada principalmente pela incorporação do OG.

PALAVRAS-CHAVE: Fermentação alcoólica, resíduos sólidos, biocarvão de resíduos, endocarpo açaí, economia circular.



INTRODUÇÃO

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

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

Conforme mencionado, o furfural é um dos subprodutos gerados pela degradação de açúcares específicos, como a pentose. Sua presença, em altas concentrações, é tóxica, não apenas para o processo fermentativo, mas também ao ecossistema. Além disso, pode ser utilizado como matéria-prima para diversos setores, como por exemplo: fungicidas, solventes, óleos lubrificantes e nylon (Yao *et al.*, 2023; Oliveira, 2023; Carvalho, 2018).

Com a necessidade de alto grau de pureza do biocombustível, tendo em vista a presença de furfural no etanol após a destilação, bem como o objetivo de reduzir os gastos energéticos, a adsorção se apresenta como melhor tratamento. Por ser um fenômeno que ocorre sem a necessidade de empregar energia para que haja a remoção do inibidor, com alta eficiência, ela é bastante aplicada e estudada, principalmente utilizando o carvão ativado como precursor (Nascimento, 2019; Silva, 2022; Fang; Yang, 2021).

OBJETIVO DO TRABALHO

Diante do que foi exposto anteriormente, é essencial explorar o reaproveitamento dos resíduos gerados no processamento de açaí. Uma das alternativas é a sua incorporação ao óxido de grafeno, visando reduzir danos ambientais e obter um produto de alto valor agregado no mercado com diversas aplicações na sociedade. Entre elas, destaca-se a purificação de etanol para remoção de furfural. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi investigar a utilização do biocarvão derivado da pirólise do endocarpo do açaí, com incorporação de óxido de grafeno, para adsorção de furfural em etanol.

METODOLOGIA

SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE FURFURAL

As análises de adsorção foram conduzidas com furfural (VETEC, 1,16 kg.L⁻¹) como adsorvato, em solução, com uma concentração de 1 g.L⁻¹, considerando que a partir desta concentração ocorrem efeitos inibitórios e toxicológicos aos microrganismos (Monlau *et al.*, 2015; Zuriaga *et al.*, 2023).

A solução sintética foi preparada a partir da metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Assim, inicialmente foi preparada a solução com 1 g.L⁻¹ de furfural em etanol, na qual as diluições foram realizadas a partir desta para estudos posteriores.

A quantificação foi realizada a partir da espectroscopia UV/Visível (aparelho Thermo Fisher Scientific Genesys 10-S), no comprimento de onda de 278 nm. A curva analítica foi obtida a partir da diluição da solução estoque.

PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES

Os endocarpos do açaí foram obtidos em feiras livres na cidade de Belém-PA. Após a coleta, foi realizada a secagem, a fim de remover a umidade presente antes de ser transportado em sacos até a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em Recife-PE. O biocarvão foi obtido por processos em batelada através de um reator pirolítico cilíndrico composto por um forno tubular vertical com capacidade de atingir até 1100 °C acoplado a um condensador tubular reto mantido a 15°C. O óxido de grafeno foi sintetizado por meio do método de Hummers modificado (Araújo *et al.*, 2018; Hummers; Offeman, 1958).

CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

O biocarvão com OG foi caracterizado por: Análise elementar, Análise de área de superfície por isotermas Brunauer-Emmett-Taller (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia na Região de Infravermelho (FT-IR), Difração de raios X (DRX) e Ponto de Carga Zero (PCZ).

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Com a finalidade de avaliar a dosagem do adsorvente, diferentes quantidades de biocarvão com OG foram adicionadas a 25 mL de uma solução de furfural obtendo diferentes dosagens (2, 4, 6, 8, 10 g.L⁻¹), mantendo-se a agitação a 200 rpm por 180 min, a uma temperatura de 30°C. Para obter a curva cinética, as soluções foram mantidas em contato por diferentes períodos de tempos (5, 10, 15, 30, 45, 60 e 90 min) e, em seguida, as concentrações foram analisadas no espectrofotômetro de UV-Vis. A concentração inicial de furfural foi de 20 mg.L⁻¹ e a dosagem do adsorvente foi selecionada com base nos resultados obtidos.

RESULTADOS OBTIDOS

CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Comparando o caroço de açaí utilizado neste estudo com a amostra analisada por Feitoza *et al.* (2022), observa-se semelhança nas concentrações de carbono e oxigênio, ambas demonstrando quantidades significativas. A biomassa do açaí apresentou uma composição de 45,16% de carbono, 5,95% de hidrogênio e 46,14% de oxigênio. Um maior teor de carbono sugere uma predominância da estrutura aromática após a pirólise. A porcentagem de cinzas na amostra do caroço foi medida em 1,75%, um valor relativamente baixo em comparação com outras frações, indicando uma presença limitada de compostos inorgânicos, os quais podem ser removidos após a incorporação do OG ao biocarvão. Tais características destacam o potencial deste resíduo como precursor na produção de biocarvão (Feitoza *et al.*, 2022).

A classificação e quantificação da estrutura dos poros do material foi determinada a partir da aplicação dos modelos propostos por BET e Barret, Joyner e Halenda (BJH). As isotermas do biocarvão e do biocarvão com OG estão expostas na Figura 1.

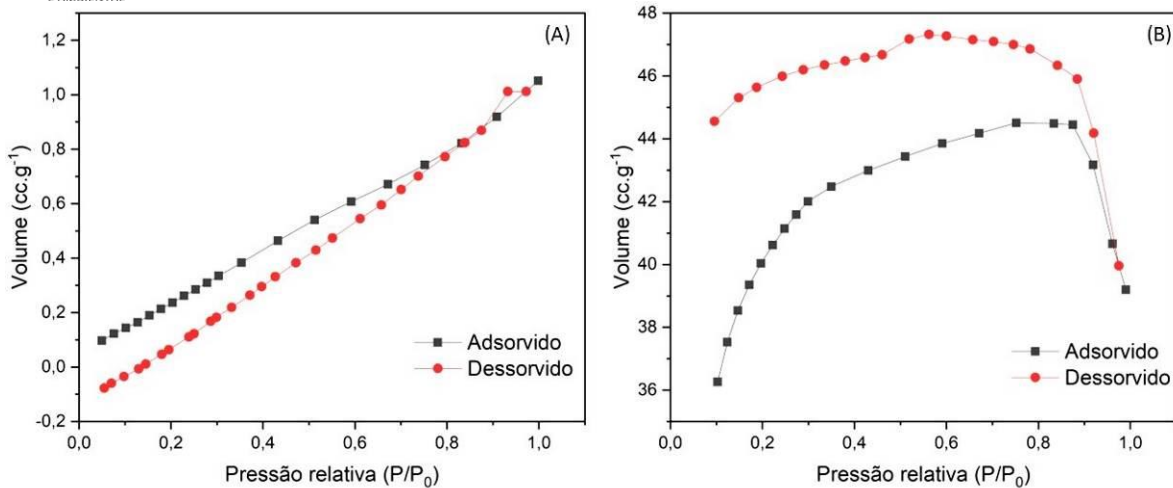


Figura 1: Isotherma de adsorção/dessorção para o carvão (A) e o biocarvão com OG (B).

Devido ao sistema ser gás-sólido, as isothermas da Figura 1 podem ser comparadas com a classificação determinada pela IUPAC. Para a isoterma do material (A), há semelhança com o tipo II, indicando fisissorção em monocamada entre a molécula de N₂ e o biocarvão. Além disso, para o material (B), a isoterma possui o comportamento semelhante ao tipo IV, possuindo apenas um ponto de inflexão, característico de materiais mesoporosos. Esse tipo de isoterma possui mesoporos de largura menor comparado ao biocarvão, refletido no volume dos poros, completamente reversíveis.

O estudo de caracterização do biocarvão por MEV foi realizado a fim de identificar as modificações nos poros e superfície do material (Figura 2).

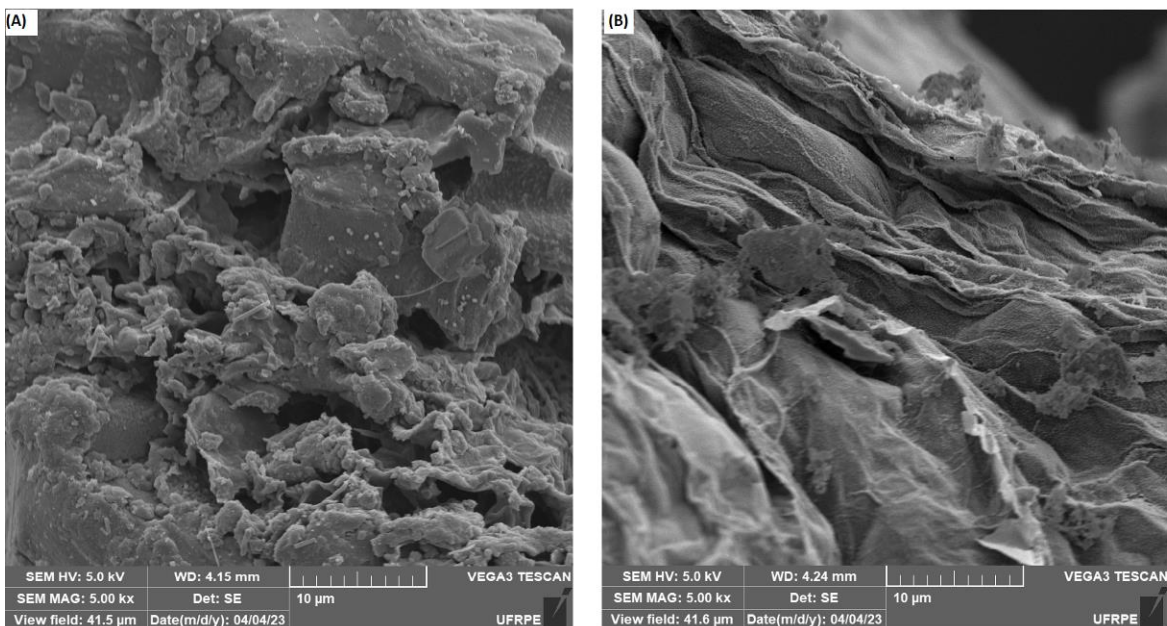


Figura 2: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras de biocarvão (A) e biocarvão com OG (B).

Como observado, a amostra do biocarvão apresentou poros aparentes, com superfície enrugada que possivelmente facilita o processo adsorptivo devido à disponibilidade desses poros. Por outro lado, o biocarvão

com OG não apresentou poros aparentes. Essa ausência está provavelmente associada a etapa de incorporação do OG, que formou um filme na superfície externa do biocarvão.

Como observado, a amostra de biocarvão exibiu poros visíveis, com uma superfície enrugada que provavelmente facilita o processo de adsorção devido à disponibilidade desses poros. Por outro lado, o biocarvão com OG não apresentou poros evidentes. Essa falta é provavelmente atribuída à etapa de incorporação do OG, que resultou na formação de um filme sobre a superfície externa do biocarvão

ANÁLISE DOS RESULTADOS

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Foi conduzido um estudo cinético para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio na remoção do furfural, além de avaliar a capacidade de adsorção do biocarvão, conforme ilustrado na Figura 3

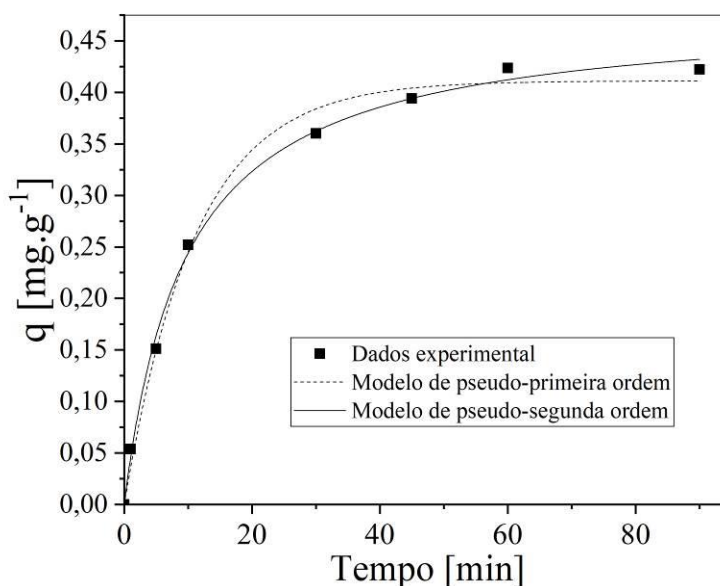


Figura 3: Cinética de adsorção do furfural no biocarvão com OG.

Foi observado um aumento na quantidade de furfural adsorvida à medida que o tempo aumenta até alcançar o equilíbrio. Esse equilíbrio é atingido em 60 minutos, com uma capacidade de adsorção nesse intervalo de tempo de 0,42 mg.g⁻¹. Esses resultados refletem a disponibilidade de poros na superfície do material, os quais diminuem à medida que o processo de adsorção progride.

Para descrever a distribuição das moléculas do adsorvato entre a fase sólida e líquida quando o sistema atinge o equilíbrio, foram empregadas isotermas de adsorção. Três modelos não lineares foram ajustados aos dados obtidos, como ilustrado na Figura 4.

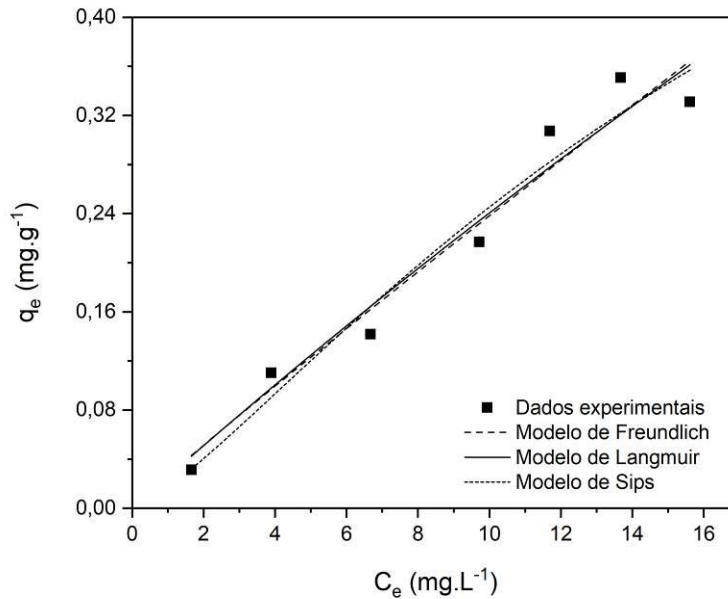


Figura 4: Isoterma de adsorção de furfural no biocarvão com OG.

As isotermas de adsorção apresentaram o perfil crescente proporcional ao aumento da concentração no estado de equilíbrio. Os parâmetros de cada modelo após os ajustes, o coeficiente de determinação (R^2), e o erro associado (soma dos quadrados dos resíduos, RSS) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros dos modelos de equilíbrio adsorptivo determinados pelo ajuste de regressão não linear dos dados obtidos experimentalmente

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

O modelo que melhor se adequou aos dados obtidos experimentalmente foi o modelo de Sips, devido ao maior valor de coeficiente de determinação (0,96086) e menor RSS (0,00354), apresentando capacidade adsorptiva máxima de adsorção de $0,85 \text{ mg.g}^{-1}$. Com esses resultados, o adsorvente não possui a capacidade de remover

com eficácia o furfural, mas apesar desta dificuldade, pode ser aplicado em outros contaminantes que não apresentem o anel furânico.

CONCLUSÃO

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

Inicialmente o caroço utilizado apresentou características promissoras para a produção do biocarvão, principalmente com alto teor de carbono em sua estrutura, característico de uma biomassa ligno-celulósica. Após pirólise, tendo em vista as condições e objetivando a obtenção de bio-óleo, o biocarvão obtido apresentou rugosidade aparente que facilita a adsorção; porém, ao incorporar o OG, foi formado um filme que reduziu a área superficial do material de 5,4 para 3,3 m².g⁻¹. Os grupos funcionais oxigenados do OG apresentaram boa dispersão, e característicos de um material adsorvente, especialmente para remoção de aldeído, que faz parte da estrutura do furfural.

Considerando as condições operacionais utilizadas, a dosagem de adsorvente de 9 g.L⁻¹ mostrou-se como a opção mais eficaz dentre aquelas investigadas.

No estudo cinético, observou-se que o tempo para atingir o equilíbrio foi de 60 minutos, com capacidade adsorptiva máxima de 0,478 mg.g⁻¹. Dentre os modelos utilizados para compreender o fenômeno, o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que a adsorção do furfural ocorre em sítios específicos.

No estudo de equilíbrio, o modelo de Sips apresentou melhor adequação frente aos dados obtidos experimentalmente, apresentando capacidade adsorptiva máxima de 0,84923 mg.g⁻¹.

Desse modo, o presente trabalho estudou o adsorvente biocarvão do endocarpo do açaí com OG, revelando uma capacidade adsorptiva baixa para o furfural, possivelmente devido à presença do anel furânico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGARWAL, N.K.; KUMAR, M.; GHOSH, P.; KUMAR, S.S.; SINGH, L.; VIJAY, V.K.; KUMAR, V. Anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production and digestate valorization. **Chemosphere**, v. 295, mai. 2022.
2. ARAÚJO, C.M.B. **Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
3. CARVALHO, R.S. **Avaliação da produção de furfural a partir da xilose utilizando catalisadores de nióbio**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018.
4. DASH, B.; MOHANTY, J. Effect of chemical pre-treatment on bioethanol production from defoliated dried neem (*Azadirachta Indica*) leaves. **Materials Today: Proceedings**, 2023.
5. DIMOS, K.; PASCHOS, T.; LOULOU, A.; KALOGIANNIS, K.G.; LAPPAS, A.A.; PAPAYANNAKOS, N.; KEKOS, D.; MAMMA, D. Effect of Various Pretreatment Methods on Bioethanol Production from Cotton Stalks. **Fermentation** 2019, v. 5, n. 1, 2019.
6. FANG, K.; YANG, R. A comparison on the efficiency of raw activated carbon, oxidized, and sulfurized adsorbents for furfural adsorption. **Alexandria Engineering Journal**, 2021.
7. FEITOZA, U.S.; Thue, P.S.; Lima, E.C.; Reis, G.S.; Rabiee, N.; Alencar, W.S.; Mello, B.L.; Dehmani, Y.; Rinklebe, J.; Dias, S.L.P. Use of Biochar Prepared from the Açaí Seed as Adsorbent for the Uptake of Catechol from Synthetic Effluents. **Molecules**, v. 27, n. 21, p. 7570, 2022.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



8. FIORANELLI, A.; BIZZO, W.A. Generation of surplus electricity in sugarcane mills from sugarcane bagasse and straw: Challenges, failures and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 186, 2023.
9. HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
10. KHOUNANI, Z.; RAZAK, N.N.A.; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; MADADI, M.; SUN, F.; FATTAH, I.M.R.; KARIMI, K.; GUPTA, V.K.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M. Assessing the environmental impacts of furfural production in a poplar wood biorefinery: A study on the role of mannitol concentration and catalyst type. **Industrial Crops & Products**, v. 203, p. 117230, 2023
11. MONLAU, F.; SAMBUSITI, C.; ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A.; SOLHY, A.; BARAKAT, A. Pyrochars from bioenergy residue as novel bio-adsorbents for lignocellulosic hydrolysate detoxification. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 379-386, 2015.
12. NASCIMENTO, B.F. **Adsorção de furfural em carvão ativado do endocarpo de açaí**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.
13. NEGRÃO, D.R.; GRANDIS, A.; BUCKERIDGE, M.S.; ROCHA, G.J.M.; LEAL, M.R.L.V.; DRIEMEIER, C. Inorganics in sugarcane bagasse and straw and their impacts for bioenergy and biorefining: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 1-14, 2021.
14. NORRRAHIM, M.N.F. ILYAS, R.A.; NURAZZI, N.M.; RANI, M.S.A.; ATIKAH, M.S.N.; SHAZLEEN, S.S. Chemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for the Production of Bioproducts: An Overview. **Applied Science and Engineering Progress**, v. 14, n. 4, 2021.
15. OLIVEIRA, M.C. Influência de diferentes nutrientes no desenvolvimento do processo fermentativo sobre os reflexos no envelhecimento da cachaça: uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Tecnologia, Educação e Ciências Ambientais**, v. 2, 2023.
16. PAN, S.; ZABED, H.M.; WEI, Y.; WI, X. Technoeconomic and environmental perspectives of biofuel production from sugarcane bagasse: Current status, challenges and future outlook. **Industrial Crops and Products**, v. 188, p. 115684, 2022.
17. SILVA, V.A. **UFRJ desenvolve projeto para purificação de etanol**. 23 jun. 2020. Disponível em: <https://conexao.ufrj.br/2020/06/ufrj-desenvolve-projeto-para-purificacao-de-etanol/>. Acesso em: 2 nov. 2023.
18. YAO, B.; KANG, Q.; FU, J.; LIU, Y.; AO, W.; WANG, L.; JIANG, Z.; ZHANG, T.; SONG, Y.; DENG, Z. SIYAL, A.A.; DAI, J. Catalytic hydrolysis of corncob for production of furfural and cellulose-rich solids: Product characterization and analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 168, P. 106658, 2023.
19. ZHANG, H.; ZHANG, P.; WU, T.; RUAN, H. Bioethanol Production Based on *Saccharomyces cerevisiae*: Opportunities and Challenges. **Fermentation**, v. 9, n. 8, p. 709, 2023.
20. ZURIAGA, E.; LOMBA, L.; GARCIA, C.B.; VALERO, M.S. Evaluation of the toxicity profiles of three families of solvents from biomass: levulinate, lactate and furfural derivatives. **Green Chemistry**, v. 25, n. 18, p. 7344-7355, 2023.