



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE FURFURAL E HMF, PRODUZIDO NA HIDRÓLISE ÁCIDA
DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓLICAS, POR ADSORÇÃO**

BRUNO RAFAEL PEREIRA NUNES

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNO RAFAEL PEREIRA NUNES

**REMOÇÃO DE FURFURAL E HMF, PRODUZIDO NA HIDRÓLISE ÁCIDA
DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓLICAS, POR ADSORÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2011

**REMOÇÃO DE FURFURAL E HMF, PRODUZIDO NA HIDRÓLISE ÁCIDA
DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓLICAS, POR ADSORÇÃO**

BRUNO RAFAEL PEREIRA NUNES

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina
Grande, em cumprimento às
exigências para obtenção do Grau
de Mestre.

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Orientadora: Prof^a Dr^a Líbia de Sousa Conrado Oliveira (UAEQ/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N972r Nunes, Bruno Rafael Pereira
Remoção de Furfural e HMF, Produzido na Hidrólise Ácida de
Biomassas Lignocelulósicas, por Adsorção / Bruno Rafael Pereira Nunes.
— Campina Grande, 2011.
52 f. :il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Prof^a. Dr.^a Líbia de Sousa Conrado Oliveira.

1. Hidrólise. 2. Inibidores. 3. Adsorção. 4. Vermiculita. 5.
Bentonita. I. Título.

CDU – 621.039.324(043)

**REMOÇÃO DE FURFURAL E HMF, PRODUZIDO NA HIDRÓLISE ÁCIDA
DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓLICAS, POR ADSORÇÃO**

BRUNO RAFAEL PEREIRA NUNES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 02 / 03 / 2011

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Lúcia de Sousa Conrado Oliveira - UFCG
(Orientadora)



Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva - UFCG



Prof. Dr. Laércio Gomes de Oliveira - UFCG

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais José Roberto e
Ana Lúcia por estarem sempre
ao meu lado incentivando e
dando apoio em todos os
momentos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Á Deus pela vida, força e discernimento que permitiram a realização de todas as etapas até a conclusão deste trabalho de dissertação;

Aos meus pais, Ana Lúcia Pereira Nunes e José Roberto de Arruda Nunes, pela educação e exemplos que me deram, pelo apoio, confiança, carinho e incentivo durante toda minha vida, fazendo com que eu alcançasse muitos de nossos objetivos;

A minha noiva, Adenia Mirela Alves e Silva, pelo amor, carinho, apoio, força e ajuda nos momentos de dificuldade;

Aos meus irmãos, Roberta Kelly Pereira Nunes e Fellipe Taffarel Pereira Nunes e a toda minha família pela força e ajuda nos momentos de dificuldade e pela felicidade e orgulho que me proporcionam;

A minha orientadora, professora Líbia de Sousa Conrado Oliveira, a quem tenho profunda admiração, pelo apoio, conhecimentos passados, atenção, conselhos e incentivos dados durante toda a minha vida dentro da universidade;

Ao professor Flávio Luiz Honorato da Silva, por tudo que me ensinou, pela amizade, disponibilidade e por tudo que fez por mim durante todo período que estive na universidade;

Ao professor Laércio Gomes de Oliveira por todos os conhecimentos passados e pela ajuda dada nesta etapa concluída;

Aos meus amigos que se fizeram sempre presentes ao meu lado em todos os momentos;

Aos colegas de laboratório que sempre se mostraram presentes e dispostos a me ajudar e a todos os professores, em especial Lisiane, do departamento de engenharia de materiais, e a sua aluna de doutorado Andrea pela ajuda e material cedido gentilmente, bem como Adriano e Jaqueline do LCAB da UAEQ, e a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho de dissertação.

RESUMO

Por motivos econômicos, geopolíticos e ambientais as atenções do mundo se voltam para as fontes alternativas de energia. As iniciativas nacionais contemplam o desenvolvimento de novas tecnologias com base na biomassa lignocelulósica, proporcionando assim a sua utilização como matéria-prima no processo de obtenção do bioetanol. Devido à dificuldade encontrada na fermentação, por causa do surgimento de substâncias inibidoras durante a hidrólise ácida, este trabalho teve como objetivo estudar a utilização de argilas com ocorrência no estado da Paraíba, bentonita e vermiculita, para adsorver furfural e hidroximetilfurfural, inibidores presentes no licor hidrolisado. Testes preliminares foram realizados utilizando as argilas vermiculita natural e organofílica e as argilas bentonita verde claro e justina. Durante a realização destes testes mediu-se a quantidade de adsorbato no início e ao término dos ensaios utilizando-se um espectrofotômetro a 284 nm, para que com estes valores pudéssemos calcular a quantidade de cada inibidor adsorvido (q) e removido (%R) por cada argila. Observou-se que as argilas vermiculita natural e organofílica adsorveram quantidades de furfural maiores que as argilas bentonita, 22,95 e 13,36 (mg/g), respectivamente. Novos experimentos foram realizados com estas argilas utilizando como ferramenta o planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central, objetivando-se avaliar a influência do pH e da massa de adsorvente em relação a capacidade de adsorção q (mg/g) e de remoção (%R), onde se verificou a necessidade da utilização de um planejamento estrela, uma vez que houve influência da curvatura. Observou-se também que, independente da argila utilizada, se obteve quantidades semelhantes de inibidor adsorvidas, mostrando que a utilização da vermiculita natural torna-se mais viável, uma vez que a obtenção da vermiculita organofílica requer procedimentos dispendiosos. Durante a realização dos experimentos do planejamento estrela, utilizando vermiculita natural, acompanhou-se a cinética do processo analisando-se o comportamento da concentração de inibidores com o tempo, onde se constatou, na maioria dos experimentos, uma diminuição maior, nos minutos iniciais, seguida por uma região de estabilidade, em torno de 30 minutos, e um aumento das concentrações nos minutos finais. Após a realização do planejamento verificou-se a influência dos fatores estudados na adsorção de furfural e HMF e pôde-se concluir que, segundo esta análise, a massa de adsorvente apresenta influência apenas sobre a quantidade adsorvida (q) dos inibidores para a argila utilizada, e que o pH não influenciou em nenhuma resposta deste processo. A quantidade de inibidor removida pelos adsorventes estudados é baixa quando se compara com outros métodos utilizados, porém a sua combinação com alguns destes métodos pode gerar melhores resultados.

Palavras Chave: hidrólise, inibidores, adsorção

ABSTRACT

For economic, geopolitical and environmental reasons the world attention turned to alternative sources of energy. National initiatives include the development of new technologies based on lignocellulosic biomass, thus allowing for its use as feedstock in the process of production of bioethanol. Due to the difficulty encountered in the fermentation, because of the appearance of inhibitors during hydrolysis, this work aims at studying the use of clays occurring in the state of Paraíba, bentonite and vermiculite, to adsorb furfural and hydroxymethylfurfural, inhibitors present in the liquor hydrolyzed. Preliminary tests were conducted using natural and organophilic vermiculite clays and light green and justina bentonite clays. During this testing was measured the amount of adsorbate at the beginning and end of the tests using a spectrophotometer at 284 nm, so that these values could calculate the amount of each inhibitor adsorbed (q) and removed ($\%R$) for each clay. It was observed that the clays and organophilic natural vermiculite adsorbed larger amounts of furfural than bentonite clays, 22.95 and 13.36 (mg / g), respectively. New experiments were performed with these clays using the tool as 2^2 factorial design with three replications at the central point, aiming to evaluate the influence of pH and adsorbent mass for the adsorption capacity q (mg/g) and removal ($\%R$), where was observed a need to use a star planning, since was influence of the curvature. It was also noted that regardless of the clay used was obtained similar amounts of adsorbed inhibitor, showing that the use of natural vermiculite becomes more feasible, since the achievement of organophilic vermiculite requires more procedures. During the realization for experiments from the star planning , using natural vermiculite, was followed by the kinetic of the process for the analyzing the behavior of the concentration of inhibitors over time, where we found, in most experiments, a greater decrease in opening minutes followed by a region of stability, about 30 minutes, and an increase in concentrations in the final minutes. After the completion of planning there was the influence of the factors studied in the adsorption of furfural and HMF and it was concluded that under this analysis, the adsorbent mass has influence only on the amount adsorbed (q) inhibitors for the clay used And that the pH did not influence this process in any response. The amount of inhibitor removed by adsorbents studied is low when compared with other methods, but its combination with some of these methods can produce better results.

Keywords: hydrolysis, inhibitors, adsorption

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE HIDROLISADOS A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA LIGNOCELULÓSICA	5
3.2 ARGILAS VERMICULITA E BENTONITA.....	13
3.3 ADSORÇÃO	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 MATERIAIS	20
4.2 TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO	21
4.3 APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL NA REALIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE HMF E FURFURAL	21
4.4 AMPLIAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL NA REALIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE HMF E FURFURAL E ESTUDO CINÉTICO.....	23
4.5 DETERMINAÇÕES DAS QUANTIDADES DE FURFURAL E HMF.....	24
4.6 METODOLOGIAS DE ANÁLISE DOS RESULTADOS	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 TESTES PRELIMINARES.....	28
5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL NOS ESTUDOS DE ADSORÇÃO	29
5.3 AMPLIAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL E ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	35
5.3.1 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	36
5.3.2 ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PLANEJAMENTO ESTRELA	40
5.4 COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO COM OS OBTIDOS POR OUTROS AUTORES	44
6. CONCLUSÕES	46
7. PRÓXIMA ETAPAS	47
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1.1 – VIA DE UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	5
FIGURA 3.1.2 – ESTRUTURA DA CELULOSE. PARTE CENTRAL DA CADEIA MOLECULAR. 6	
FIGURA 3.1.3 – ESTRUTURA DA HEMICELULOSE	7
FIGURA 3.1.4 – REPRESENTAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS INIBIDORES.....	9
FIGURA 3.1.5 - FORMAÇÃO DE FURFURAL E HMF PELA DEGRADAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS EM MEIO ÁCIDO.....	10
FIGURA 3.2.1 – ESTRUTURA IDEALIZADA DA VERMICULITA.....	14
FIGURA 3.2.2 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA MONTMORILONITA.....	16
FIGURA 5.3.1 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE FURFURAL E HMF, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO 1.....	36
FIGURA 5.3.2 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE FURFURAL E HMF, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO 2.....	36
FIGURA 5.3.3 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE FURFURAL E HMF, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO 3.....	37
FIGURA 5.3.4 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE FURFURAL E HMF, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO 4.....	37
FIGURA 5.3.5 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE FURFURAL E HMF, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS 5 E 6	38
FIGURA 5.3.6 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE FURFURAL E HMF, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS 7 E 8	38
FIGURA 5.3.7 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE FURFURAL, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS 9, 10 E 11	39
FIGURA 5.3.8 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO, DE HMF, COM O TEMPO NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS 9, 10 E 11	39

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1.1 – VALORES DE FURFURAL E HMF PRESENTES EM DIFERENTES HIDROLISADOS.....	11
TABELA 4.3.1 - NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES.	21
TABELA 4.3.2 – CONDIÇÕES DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS	21
TABELA 4.4.1 - NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES	23
TABELA 4.4.2 – CONDIÇÕES DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS	23
TABELA 5.1.1 – RESULTADOS OBTIDOS APÓS OS TESTES PRELIMINARES COM ARGILA VERMICULITA E BENTONITA PARA O FURFURAL	28
TABELA 5.1.2 – RESULTADO OBTIDO APÓS O TESTE COM VERMICULITA PARA O HMF	28
TABELA 5.2.1 – VARIÁVEIS ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO, SEUS NÍVEIS E A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO FURFURAL PARA VERMICULITA NATURAL E ORGANOFÍLICA.....	29
TABELA 5.2.2 – VARIÁVEIS ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO, SEUS NÍVEIS E A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO HMF PARA VERMICULITA NATURAL E ORGANOFÍLICA.. ..	30
TABELA 5.2.3 – VALORES DE F PARA OS PLANEJAMENTOS UTILIZANDO VERMICULITA NATURAL E ORGANOFÍLICA PARA ADSORVER FURFURAL E HMF. RESPOSTA = QUANTIDADE ADSORVIDA (Q).....	31
TABELA 5.2.4 – VALORES DE P PARA OS PLANEJAMENTOS UTILIZANDO VERMICULITA NATURAL E ORGANOFÍLICA PARA ADSORVER FURFURAL E HMF. RESPOSTA = QUANTIDADE ADSORVIDA (Q).....	32
TABELA 5.2.5 – VALORES DE F PARA OS PLANEJAMENTOS UTILIZANDO VERMICULITA NATURAL E ORGANOFÍLICA PARA ADSORVER FURFURAL E HMF. RESPOSTA = PORCENTAGEM DE INIBIDOR REMOVIDA (%R).. ..	33
TABELA 5.2.6 – VALORES DE P PARA OS PLANEJAMENTOS UTILIZANDO VERMICULITA NATURAL E ORGANOFÍLICA PARA ADSORVER FURFURAL E HMF. RESPOSTA = PORCENTAGEM DE INIBIDOR REMOVIDA (%R).. ..	33
TABELA 5.3.1 – VARIÁVEIS ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO, SEUS NÍVEIS E A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE FURFURAL E HMF PELA VERMICULITA NATURAL NO TEMPO DE 30 MINUTOS	40
TABELA 5.3.2 – RESULTADOS OBTIDOS APÓS SIMULAÇÃO NO MINITAB PARA O PLANEJAMENTO UTILIZANDO VERMICULITA PARA ADSORVER FURFURAL.	41

TABELA 5.3.3 – RESULTADOS OBTIDOS APÓS SIMULAÇÃO NO MINITAB PARA QUANTIDADE ADSORVIDA (Q) E PORCENTAGEM REMOVIDA (%R) QUANDO NO PLANEJAMENTO UTILIZOU-SE VERMICULITA NA ADSORÇÃO DE HIDROXIMETILFURFURAL.42

TABELA 5.4.1 – PERCENTAGEM DE INIBIDORES REMOVIDOS POR VERMICULITA NATURAL E ORGANOFÍLICA.44

LISTA DE SÍMBOLOS

q	Quantidade adsorvida (mg/g)
q_{\max}	Máxima adsorção possível (mg/g)
b	Constante de equilíbrio da equação de Langmuir
C_{eq}	Concentração da solução (g/L)
k	Constante da equação de Freundlich
m	Constante da equação de Freundlich
C_i	Concentração inicial (g/L)
C_f	Concentração final (g/L)
M	Massa de adsorvente (g)
V	Volume de solução (L)
$\%R$	Porcentagem de remoção de inibidor
P	Valor de probabilidade
F_{calc}	Valor de F calculado
F_{tab}	Valor de F tabelado
R^2	Coefficiente de determinação
R	Coefficiente de correlação
R^2_{\max}	Porcentagem máxima de variação explicável
SQ_{total}	Soma dos quadrados total
$SQ_{\text{EfeitoPrincipal}}$	Soma dos quadrados dos efeitos principais
$SQ_{\text{Puro_Erro}}$	Soma dos quadrados do erro puro

1. Introdução

Historicamente choques causados pelas mudanças nos preços de petróleo foram extremamente danosos para a economia de vários países e o uso continuado de energia de derivados do petróleo já está causando sérios problemas ambientais, que afetam diretamente a saúde de uma grande parte da população do planeta (SILVA, 1995).

Por motivos econômicos, geopolíticos e ambientais, as atenções do mundo se voltam para as fontes alternativas de energia, em especial para o etanol. O estabelecimento de metas extremamente ambiciosas para aumento do consumo do etanol nos próximos anos, principalmente nos países desenvolvidos, requer um aumento substancial na sua produção e, nesse sentido, estimula a pesquisa e o desenvolvimento de novas matérias-primas para este produto, como a biomassa lignocelulósica, e a construção de biorrefinarias integradas, um conceito análogo ao das refinarias de petróleo (CGEE, 2005).

As iniciativas nacionais contemplam o desenvolvimento de novas tecnologias de etanol com base na biomassa lignocelulósica, bioetanol, proveniente de resíduo da agroindústria e a instalação de biorrefinarias, mas dentro de um enfoque e de uma estratégia própria decorre da especificidade de cada biomassa, em termos de custos e balanço energético positivo (BASTOS, 2007).

Para a produção do bioetanol utilizando-se da biomassa lignocelulósica, são necessárias três etapas de operação, diferentemente de matérias-primas açucaradas como cana-de-açúcar e frutas.

As três etapas são:

- Pré-tratamento para separar celulose e lignina;
- Transformação da celulose em glicose por hidrólise ácida ou enzimática;
- Fermentação alcoólica por leveduras.

As matérias-primas lignocelulósicas são constituídas principalmente de carboidratos não diretamente fermentescíveis como celulose (40-50%), hemicelulose (18-27%) e lignina (18-27%), com baixas concentrações de extrativos e açúcares diretamente fermentescíveis, como glicose.

A hidrólise de biomassa vem sendo estudada por mais de 100 anos, usando ácidos ou enzimas. A hidrólise ácida oferece as vantagens de atuação específica em degradação prévia e tempos reduzidos de reação. Pode ser efetuada com ácidos diluídos ou concentrados, e seus problemas principais são relacionados à corrosão e recuperação do ácido. Em alguns estudos realizados sobre a hidrólise enzimática a lignina vem sendo previamente degradada, solubilizada e removida, já na hidrólise ácida ela se condensa durante a reação e permanece como resíduo (DUARTE, 1989).

A fermentação do licor de açúcares obtido após a hidrólise dos materiais lignocelulósicos ainda é um estágio crítico para atingir um processo de obtenção de etanol que assegure uma conversão mínima destes açúcares e seja compatível com um custo de produção viável, sob uma visão técnica e econômica. Outro aspecto a ser considerado é o consumo energético associado às condições de fermentação e a concentração de etanol presente no vinho obtido (ROSSELL, 2007).

Durante o pré-tratamento do material lignocelulósico ou nos processos de hidrólise catalisada por ácidos, não somente se obtém os açúcares provenientes da hidrólise e dissolução da celulose e hemicelulose. Por causa das altas temperaturas e condições ácidas que se desenvolvem estes tratamentos, se originam uma série de compostos que podem atuar como inibidores potenciais da fermentação, dentre estes se destacam o furfural e o hidroximetilfurfural (HMF). A natureza e concentração destes compostos dependem do tipo de matéria-prima (conteúdo percentual de celulose, hemicelulose e lignina), do tratamento utilizado, das condições do processo (temperatura e tempo de reação) e do emprego ou não de catalisadores ácidos.

Os produtos de degradação, que são potenciais inibidores da fermentação, se agrupam em três categorias:

- Derivados do furano;
- Ácidos alifáticos de baixa massa molecular;
- Derivados fenólicos.

Existem inúmeros efeitos negativos produzidos a partir desses inibidores, dentre os quais se podem destacar o efeito produzido pelo furfural sobre as leveduras de fermentação alcoólica, nas quais ocorre uma diminuição da taxa específica de crescimento e também há uma diminuição da produtividade volumétrica ou específica de etanol e redução da síntese de biomassa.

Já o HMF (hidroximetilfurfural) origina quantidades equimoleculares dos ácidos fórmico e levulínico. Os efeitos negativos produzidos pelo HMF, embora menos intensos, considerando que a toxicidade deste sobre os microrganismos é menor que a do furfural, são os mesmos. Dos derivados fenólicos, os compostos aromáticos de baixa massa molecular são os que se mostram mais tóxicos para os microrganismos, embora o mecanismo de inibição não se conheça completamente (ROSSELL, 2006).

Com o propósito de aumentar a fermentabilidade dos hidrolisados obtidos após a hidrólise ácida é necessário reduzir a concentração, ou eliminar totalmente do meio, os compostos tóxicos gerados no tratamento. Dependendo dos mecanismos empregados para a eliminação dos inibidores, estes métodos podem ser agrupados em: biológicos e físico-químicos.

Dentro dos métodos físico-químicos pode-se destacar o emprego de zeólitas e argilas propostos por diversos autores para realização de um tratamento por adsorção para remoção de inibidores do licor hidrolisado (ROSSELL, 2006).

A vermiculita, que possui depósitos e jazidas na cidade de Santa Luzia, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro. Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem dela um material adequado para o uso como adsorvente (UGARTE *et al.*, 2005).

A cidade de Boa Vista representa um dos mais importantes jazimentos brasileiros de argilas bentonitas (AMORIM, 2003). As bentonitas da cidade de Boa Vista ficaram conhecidas pela sua variedade de cores (AMORIM *et al.*, 2006). É o caso das argilas verde claro e justina, que possuem essa característica. Em função de suas propriedades tais como moderada capacidade de troca de cátions, resultantes de substituições isomórficas, aliadas as suas características estruturais, de facilidade de intercalação de um sem número de compostos orgânicos e inorgânicos, (SILVA e FERREIRA, 2008) a bentonita também pode ser utilizada como adsorvente.

Visando a adsorção de inibidores presentes em hidrolisados obtidos nos processos biológicos realizados no Laboratório de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de Campina Grande foi estudada a aplicação das argilas vermiculita e bentonita (verde claro e justina) como adsorventes de furfural e hidroximetilfurfural tendo em vista as suas características e sua ocorrência no estado da Paraíba.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Verificar a capacidade de utilização de argilas, com ocorrência no estado da Paraíba, como adsorventes de furfural e hidroximetilfurfural, provenientes de hidrólise ácida de biomassa, visando minimizar seus efeitos prejudiciais à fermentação alcoólica.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar estudos preliminares de adsorção com as argilas vermiculita e bentonita (verde claro e justina) para avaliar a viabilidade de sua utilização como adsorventes de furfural e hidroximetilfurfural, presentes nos hidrolisados de biomassa, observando a capacidade de adsorção de cada uma, variando-se o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, a massa inicial de adsorvente e a concentração inicial de adsorbato;
- Verificar a influência do pH e da concentração de adsorvente sobre a capacidade de adsorção e porcentagem retida de inibidor para as argilas que apresentarem melhor desempenho durante a realização dos ensaios preliminares, utilizando um planejamento fatorial;
- Definir um modelo que represente a influência dos fatores pH e massa de adsorvente sobre a quantidade de inibidor adsorvida e porcentagem retida de inibidor de acordo com o planejamento utilizado.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Características do Processo de Obtenção de Hidrolisados a Partir de Matéria-Prima Lignocelulósica

A maior fonte de compostos orgânicos da biosfera é representada pelos materiais lignocelulósicos, nos quais se incluem resíduos florestais e da agricultura, subprodutos da indústria alimentícia e as forragens, os quais têm sua produção anual estimada em bilhões de toneladas (CANILHA, 2006). Estes materiais apresentam baixo custo, são renováveis e podem ser convertidos em produtos de utilidade por meio de processos físico-químicos e biológicos, como mostra a Figura 3.1.1.

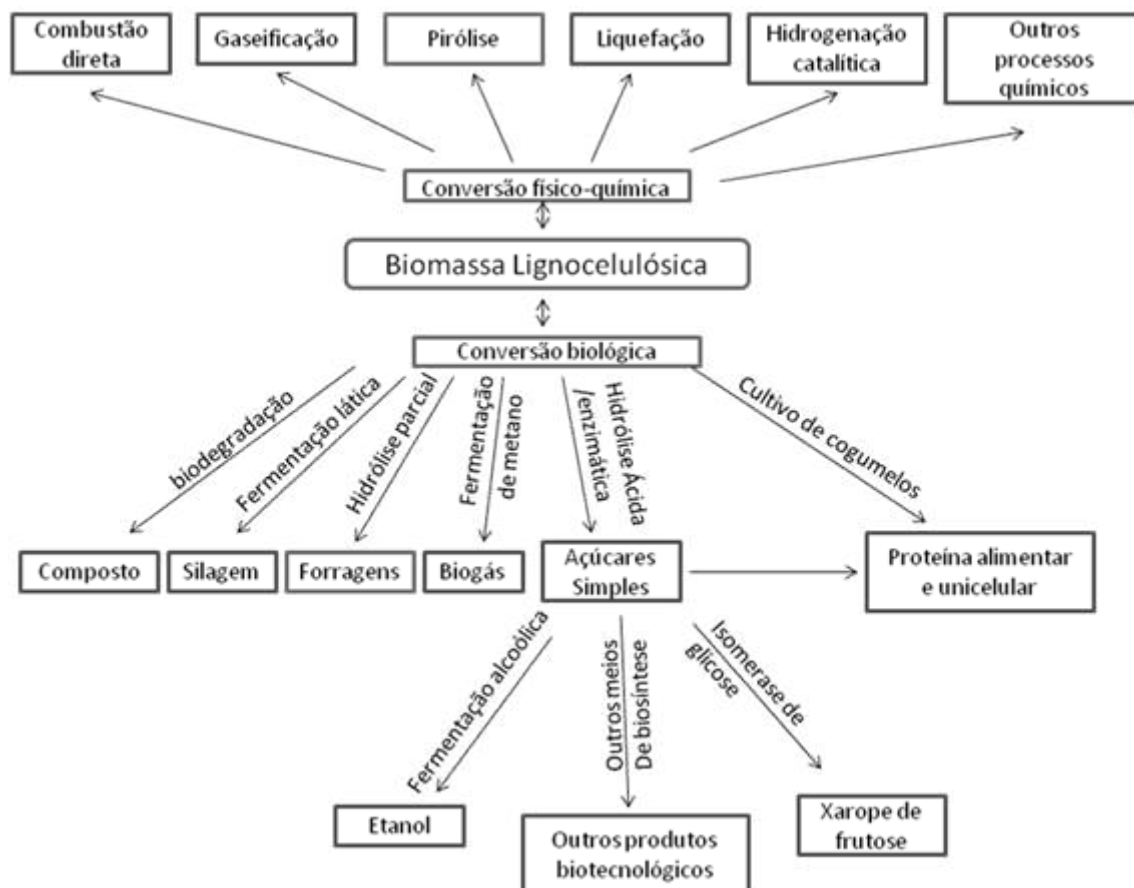


Figura 3.1.1 – Via de utilização da biomassa lignocelulósica.

Fonte: (SZCZODRAK e FIEDUREK, 1996).

A utilização destes materiais em bioprocessos tem como objetivo a obtenção de produtos de alto valor agregado, como combustíveis, compostos químicos de interesse industrial, alimentos e outros (CARVALHO, 2005).

Grande parte dos materiais lignocelulósicos é constituída por celulose, hemicelulose e lignina, na proporção 4:3:3, respectivamente, (BARBOSA *et al.*, 2005) e pequenas quantidades de extrativos e sais minerais (CARVALHO *et al.*, 2005). A estrutura lignocelulósica é formada por um compósito de micro fibrilas de celulose, envolvidas em uma matriz amorfa de polioeses e lignina. Essa matriz amorfa age como uma barreira natural ao ataque de microrganismos ou enzimas, e torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos. A compreensão da complexidade estrutural e da reatividade dos materiais lignocelulósicos exige o conhecimento das características e das propriedades de cada um dos seus constituintes (SILVA, 1995).

A celulose é um polissacarídeo composto por resíduos de glicose (BARBOSA *et al.*, 2005) e possui elevado peso molecular devido à formação de uma cadeia composta por cerca de 10000 resíduos (DUARTE, 1989). Devido à linearidade das cadeias, as moléculas adjacentes formam uma rede de agregados (micro-fibrilas) insolúveis em água. Essa rede de agregados apresenta regiões cristalinas e amorfas. As regiões cristalinas tornam a celulose altamente resistente à hidrólise ácida (SILVA, 1995). A estrutura da celulose pode ser vista na representação da molécula mostrada na Figura 3.1.2.

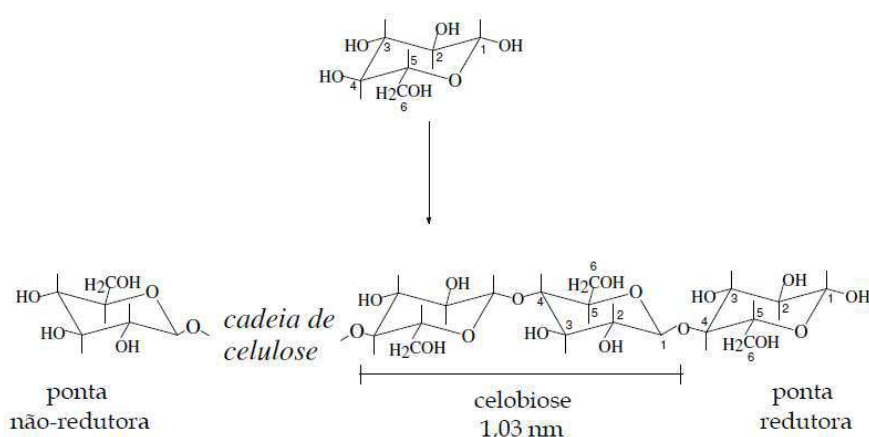


Figura 3.1.2 – Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular.

Fonte: (MARABEZI, 2009)

A hemicelulose é um polímero de pentoses e outros açúcares, como mostrado na Figura 3.1.3, e por isso é o componente de principal interesse em processos de bioconversão. A estrutura amorfa da hemicelulose, que tem em torno de 100 a 200 unidades de açúcar, a torna mais facilmente hidrolisada do que a celulose (BARBOSA *et al.*, 2005).

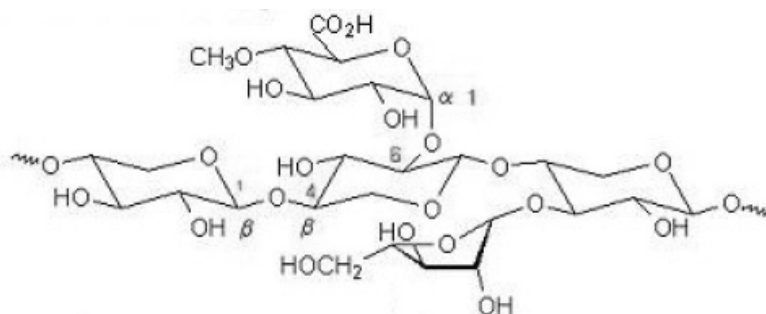


Figura 3.1.3 – Estrutura da hemicelulose

Fonte: (SANTANA, 2009).

A hidrólise da hemicelulose fornece pentoses (xilose e arabinose), carboidratos estes não diretamente fermentescíveis por leveduras industriais, sendo a bio-transformação destas pentoses a etanol um dos desafios mais importantes a resolver no âmbito científico e tecnológico. Ainda da hemicelulose resultam hexoses tais como: glicose, manose e galactose; sendo que esta última exige linhagens de levedura específicas para produção de etanol (ROSSELL, 2007). A partir das pentoses e hexoses geradas pela hidrólise da hemicelulose juntamente com a celulose são formados o furfural e o HMF, compostos inibidores da fermentação alcoólica,

A lignina tem estrutura tridimensional e é um polímero de fenilpropano com diferentes ligações entre os monômeros (BARBOSA *et al.*, 2005), que têm sua origem na polimerização desidrogenativa de álcoois (SALIBA *et al.*, 2001).

Depois da celulose, a lignina é o polímero orgânico mais importante e abundante do reino vegetal (SILVA, 1995) e deve ser definida claramente de acordo com o trabalho em questão, devido à grande diversidade de maneiras de tratamento para seu isolamento. A lignina classifica-se em core e não core, com base em sua susceptibilidade relativa à hidrólise.

- Lignina não core: consiste de compostos fenólicos de baixo peso molecular, liberados da parede celular por hidrólise;
- Lignina core: consiste de polímeros fenilpropanóides da parede celular, altamente condensados e muito resistentes à degradação. (SALIBA *et al.*, 2001).

Durante a hidrólise ácida, da lignina podem ser gerados compostos fenólicos que também são substâncias que inibem a fermentação alcoólica.

As polioses estão estruturalmente mais relacionadas à celulose e são depositadas na parede das células em estágio anterior à lignina. A natureza química das polioses varia, nas plantas, de tecido para tecido e de espécie para espécie. Ao contrário da celulose, são compostas por vários açúcares que formam polímeros de cadeia mais curta e em alguns casos ramificada.

Os extrativos, que consistem de gorduras, gomas, alcalóides, resinas, óleos essenciais e outros constituintes citoplasmáticos e os não extrativos, que incluem compostos como sílica, carbonatos e oxalatos, e que são os compostos que estão presentes em menores proporções na composição dos materiais lignocelulósicos, são comumente responsáveis por características como cor, sabor, resistência ao apodrecimento e propriedades abrasivas (CUNHA, 2006).

Por várias décadas a hidrólise eficiente de material lignocelulósico e a fermentação dos açúcares para produzir etanol competitivamente tem sido um grande desafio. As rotas mais conhecidas são a hidrólise ácida e a enzimática (MACEDO, 2003). O processo de hidrólise destina-se a quebrar as (macro) moléculas de celulose ou hemicelulose, por meio da adição de ácido aos resíduos, no caso da hidrólise ácida, ou pela ação de enzimas (catalisadores orgânicos), no caso da hidrólise enzimática (BASTOS, 2007).

O processo usando catálise por ácido já vem sendo praticado desde a Segunda Guerra Mundial (MACEDO, 2003). Ácidos, tais como sulfúrico, clorídrico e acético, são comumente empregados como catalisadores nestes processos (TAMANINI e HAULY, 2004).

Quando se usa ácido, a hidrólise é tanto mais rápida quanto maior o poder ionizante do ácido. A hidrólise também depende da temperatura, já que na de ebulição atinge a velocidade máxima, sob pressão normal. A velocidade aumenta com maior pressão (OSTROWSKI *et al.*, 2006). O uso de ácidos concentrados eleva a conversão, mas o custo de recuperação dos ácidos é muito alto (MACEDO, 2003). Os processos utilizando ácido concentrado operam em temperaturas próximas a 50°C, pressão atmosférica e com rendimentos em açúcares elevados, produzindo hidrolisados concentrados. As principais variações podem estar no ácido utilizado e no sistema empregado para a sua recuperação (DUARTE, 1989).

Existem dois tipos de tratamentos de hidrólise com ácidos diluídos: alta temperatura (maior que 160° C), processo contínuo e baixa carga de sólidos (5 a 10% massa de substrato/massa da mistura reacional) e baixa temperatura (menor que 160° C) processo em batelada e alta carga de sólidos (10 a 40%).

Estes tratamentos permitem alcançar elevados rendimentos sendo que em temperaturas elevadas há favorecimento da hidrólise da celulose enquanto que sob condições mais brandas há maior conversão de xilanas em xilose (TAMANINI e HAULY, 2004).

Segundo especialistas, há vantagens e desvantagens em cada uma das duas rotas tecnológicas de hidrólise. O processo químico, de hidrólise ácida, tem a vantagem de envolver uma tecnologia mais conhecida, mas apresenta a desvantagem de ser muito rápida e envolver dificuldades de controle, de modo a evitar reações paralelas indesejáveis que ocorrem durante o processo. Uma delas é a hidrólise das hemiceluloses, dando origem à produção de compostos tóxicos para a fermentação.

Os compostos inibitórios da fermentação que são formados durante o processo de hidrólise ácida podem ser divididos em três grandes grupos de acordo com a sua origem: derivados da degradação das pentoses e hexoses (furfural e hidroximetilfurfural), derivadas do grupo acetil da hemicelulose (ácido acético) e derivados da degradação da lignina (compostos fenólicos).

Os íons metálicos (cromo, cobre, ferro e níquel), provenientes da corrosão dos equipamentos utilizados no processo de hidrólise, também podem ser considerados inibidores do metabolismo microbiano (CANILHA, 2006). A fórmula molecular, a estrutura e o peso molecular de alguns compostos inibidores são mostrados na Figura 3.1.4.

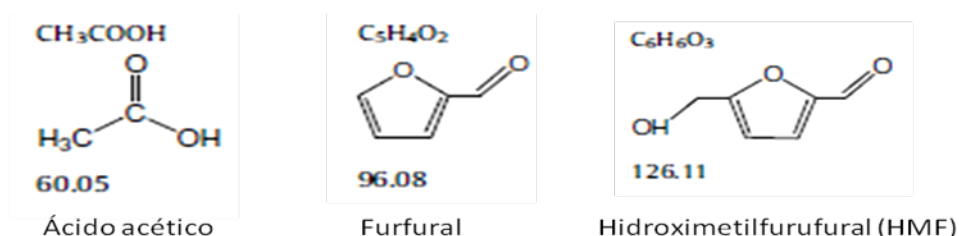


Figura 3.1.4 – Representação de alguns compostos inibidores

Fonte: (WENG et. al, 2010)

Os tipos de inibidores e a quantidade deles contidos nos hidrolisados dependem da matéria-prima utilizada e das condições de hidrólise empregadas. Estes inibidores reduzem a velocidade de crescimento ou até mesmo impedem o processo fermentativo (CORTEZ, 2005) e seus efeitos na formação de etanol por leveduras estão relacionados com a sua concentração no meio e com os parâmetros fermentativos associados à formação deste produto, principalmente o pH e a aeração (MAGACHO, 2009).

O ácido acético, tem seu efeito inibitório relacionado ao pH, em meios mais ácidos sua forma não dissociada está presente em maiores concentrações. Esta forma é capaz de difundir-se através da membrana celular, atingindo o citoplasma e ao encontrar no interior das células valores mais elevados de pH, dissocia-se, reduzindo o pH intracelular a valores abaixo dos limites fisiológicos (CUNHA, 2006), resultando uma diminuição do crescimento e do metabolismo (CARVALHO, 2005). Geralmente o ácido acético tem efeito inibitório em concentrações na faixa de 4 a 10 g/L (CARDONA *et al.*, 2010)

Os mais importantes produtos de degradação, considerando o potencial de utilização, são o furfural (2-furaldeído) formado a partir de pentoses e ácidos urônicos, e hidroximetilfurfural (5-hidroximetil-2-furaldeído) (HMF) derivado de hexoses. Se a temperatura é elevada, a molécula cíclica de HMF pode decompor-se em ácido levulínico e ácido fórmico. O mecanismo de formação destes dois compostos a partir de compostos presentes nas estruturas da hemicelulose e celulose está representado na Figura 3.1.5 e alguns resultados que mostram as quantidades observadas em outros estudos é mostrado na Tabela 3.1.1.

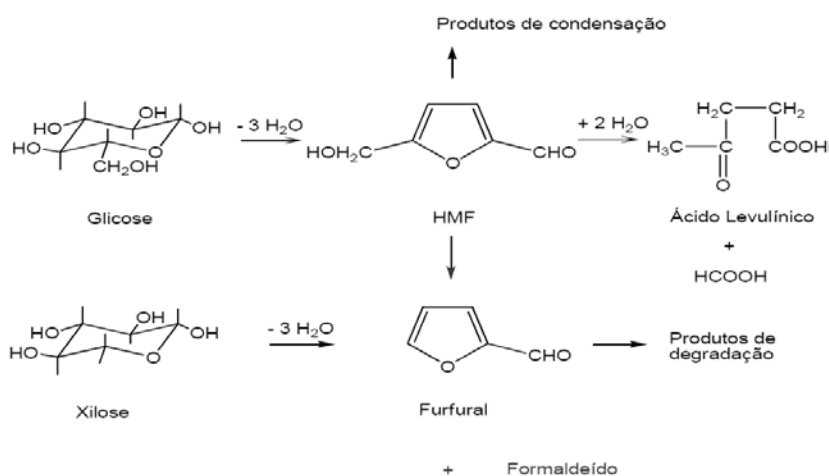


Figura 3.1.5 - Formação de furfural e HMF pela degradação de polissacarídeos em meio ácido. Fonte: (MARABEZI, 2009).

Tabela 3.1.1 – Valores de furfural e HMF presentes em diferentes hidrolisados

<i>Fonte:</i>	<i>Matéria-prima</i>	<i>HMF(g/L)</i>	<i>Furfural(g/L)</i>
Barbosa et al.(2005)	Palha de cevada	0,0046	0,057
Canilha (2006)	Palha de trigo	0,18	0,26
Carvalho (2005)	Aparas de eucalipto	0,21	2,45
Cunha (2006)	Bagaço de cana	0,005	0,11
Magacho (2009)	Bagaço de cana	0,03	0,08
Mussato e Roberto (2004)	Palha de arroz	0,20	0,09

De acordo com estudos realizados por SANCHEZ e BAUTISTA (1988) o furfural e o HMF inibiram o crescimento celular, em fermentações realizadas com *C. guilliermondi*, em concentrações acima de 1,0 e 1,5 g/L, respectivamente.

LARSSON *et al.* (1999) em estudo realizado utilizando a *Saccharomyces cerevisiae* relatou que o ácido fórmico, gerado pela degradação do furfural e do HMF sobre temperaturas elevadas, possui um maior potencial inibidor sobre a atividade fermentativa.

No trabalho realizado por PARAJÓ *et al.* (1998) pode-se observar que ao utilizar a *Pichia stipis* os efeitos tóxicos do furfural e do HMF inibem a respiração e a fosforilação oxidativa. AZHAR *et al.* (1981) mostrou que os efeitos causados por uma concentração de furfural acima de 3,0 g/L e a presença de hidroximetilfurfural, numa concentração de 1 g/L causam a inibição do crescimento da levedura *Saccharomyces cerevisiae* na fermentação alcoólica. Estudos realizados por PFEIFER *et al.* (1984), com a levedura *Saccharomyces carlsbergensi*, provaram que a presença de HMF e furfural, em concentrações entre 1 a 10 mg/mL, inibiram decisivamente a fermentação.

De uma forma geral não se pode estabelecer uma concentração máxima tolerada de cada inibidor presente no meio, visto que, esta quantidade depende de vários fatores como o microrganismo utilizado, seu grau de adaptação, o processo de fermentação usado e a presença de vários inibidores simultaneamente (MAGACHO, 2009), visto que o efeito inibitório destes compostos é maior quando eles são combinados, devido ao seu efeito sinérgico (MUSSATO e ROBERTO, 2004). Por isso vários estudos vêm sendo realizados com o intuito de estabelecer um modelo otimizado de um processo fermentativo visando a identificação dos compostos inibitórios presentes nos hidrolisados hemicelulósicos e como minimizar seus efeitos para o alcance de uma eficiência maior (CORTEZ, 2005).

Vários tratamentos têm sido utilizados a fim de melhorar o potencial dos hidrolisados hemicelulósicos para serem utilizados em processos de bioconversão, (CARVALHO, 2005), tanto por transformação de inibidores em compostos inativos como pela remoção destes (MAGACHO, 2009).

Segundo o princípio empregado para a separação dos compostos inibidores, estes tratamentos podem ser agrupados em três classes principais:

Tratamentos físicos: (Troca iônica, adsorção em carvão ativo, extração com solventes orgânicos, extração em corrente de vapor, tratamento magnético);

Tratamentos químicos: (Ajuste de pH com álcalis, alteração de pH com álcalis e ácidos, adição de substâncias redutoras (sulfitação), purificação mediante corrente de ozônio);

Tratamentos biológicos: (Desintoxicação utilizando fungos e leveduras (CARVALHO, 2005), uso de cepas mutantes, adaptação das leveduras aos hidrolisados, reutilização de células) (MAGACHO, 2009).

Entretanto, algumas dessas técnicas possuem custo elevado, sendo que dependendo do tipo do hidrolisado, seu uso pode se tornar economicamente inviável. Além disso, devido à presença de compostos inibitórios, nos hidrolisados, com diferentes propriedades físico-químicas, a maioria desses tratamentos, quando usados separadamente, não é eficaz para remover ou reduzir as concentrações de todos esses compostos a níveis que permitam o desenvolvimento do processo de bioconversão (CANILHA, 2006), assim o uso dos tratamentos físicos, químicos e biológicos de forma combinada os tornam mais eficazes, sendo a alteração de pH combinado com a adsorção em carvão ativo um dos procedimentos mais utilizados para desintoxicar os hidrolisados (CARVALHO, 2005).

Baseado nas propriedades dos materiais adsorventes tem-se estudado a remoção de compostos indesejáveis em diferentes soluções, com isso, devido às características das argilas vermiculita e bentonita, o presente trabalho visa à utilização destas como adsorventes de furfural e HMF.

3.2. Argilas Vermiculita e Bentonita

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm . A subdivisão dos argilominerais é dada em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações.

As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes decorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, entre outras utilidades. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do material a ser adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada. (SANTOS *et al.*, 2002)

A vermiculita faz parte do grupo dos filossilicatos 2:1, em que cada partícula mono cristalina é formada pela superposição de certo número de camadas de estrutura e espessura bem definidas, separadas por intervalos denominados espaços interfoliares. Cada camada, por sua vez, é composta por duas folhas de tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, entre as quais se liga uma folha octaédrica de composição brucítica, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. O espaço interfoliar é ocupado por cátions hidratados que têm a função de neutralizar as cargas elétricas geradas pelas substituições isomórficas que ocorrem na estrutura do mineral. Os cátions interfoliares mais comuns encontrados em vermiculita natural são magnésio e cálcio, e podem ser facilmente trocados por potássio, sódio, rubídio, célio, lítio e amônio (CHUI, 2005). Uma estrutura idealizada da Vermiculita, mostrando as características descritas acima é mostrada na Figura 3.2.1.

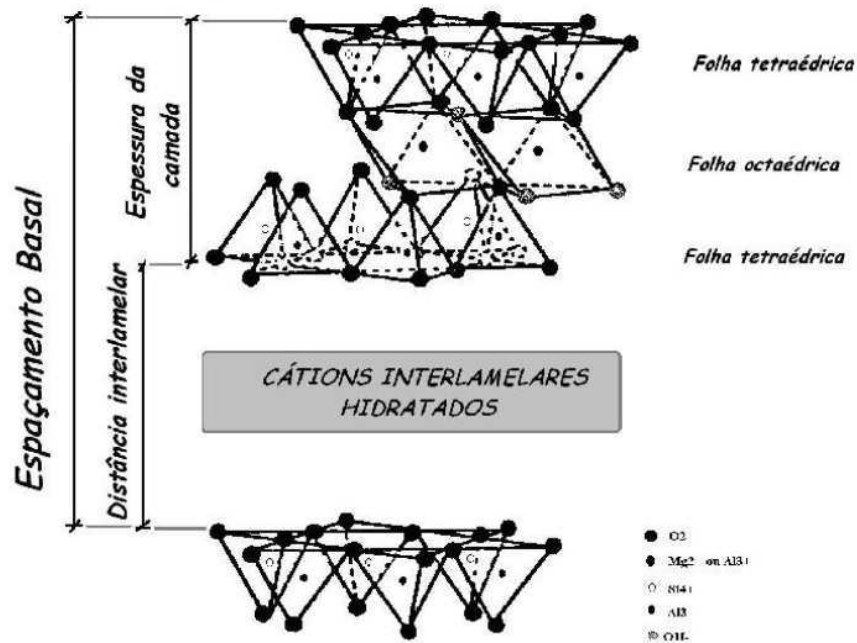
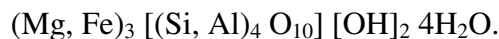


Figura 3.2.1 – Estrutura idealizada da Vermiculita

Fonte: (OLIVEIRA, 2008)

Uma representação geral da célula unitária do mineral pode ser expressa pela fórmula (FRANÇA e LUZ, 2002):



Devido às substituições isomórficas, o mineral apresenta um desequilíbrio de cargas na sua estrutura cristalina, que lhe permite a capacidade de troca de cátions (CTC). A CTC permite ao mineral a troca de cátions, os quais pertencem a ela e se encontram associados nas camadas ou folhas de água de hidratação e que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do mineral sem, no entanto, modificar a sua estrutura cristalina. A vermiculita apresenta capacidade de reagir quimicamente com cátions inorgânicos, orgânicos e organometálicos e possui CTC podendo alcançar valores de 50 a 250 meq/100g (SILVA, 2005).

Por ter a sua estrutura composta por superfícies lamelares de silicatos, intercaladas com camadas de água, quando aquecida entre 650 e 1.000 °C apresenta uma curiosa propriedade de expansão, devido à brusca transformação da água em vapor; a pressão exercida pelo vapor promove o afastamento das lamelas e uma deformação axial do mineral. Este fenômeno, chamado de esfoliação, faz com que a vermiculita expandida tenha um aumento no volume inicial do mineral bruto, que varia entre 15 e 25 vezes (SILVA Jr. *et al.*, 2007).

No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba (Santa Luzia), Goiás (Sancrelândia, Ouvidor e Montes Belos), Piauí (Queimada Nova) e Bahia (Brumado) (UGARTE e MONTE, 2006).

Suas propriedades de superfície específica e porosidade fazem deste um material adequado para o uso como adsorvente. A utilização da vermiculita como material adsorvente tem-se mostrado promissora, devido às propriedades de troca iônica que possui semelhante às zeólitas e algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos.

As argilas bentoníticas são conhecidas há centenas de anos e receberam esta denominação graças à localização do primeiro depósito comercial em Fort Benton, Estado de Wyoming, Estados Unidos (AMORIM *et al.*, 2006). Em alguns depósitos, ocorrem várias tonalidades de cores. As principais tonalidades de cores observadas são chocolate, verde, bofe, vermelho e branco, embora nas jazidas classificam-se em cores de combinação dessas principais cores mencionadas acima (GOPINATH, *et al.*, 2003).

Bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da Esmectita, e cujas propriedades são estabelecidas por este argilomineral (AMORIM, 2003). A montmorilonita possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas e sua fórmula química geral é dada por $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (SILVA e FERREIRA, 2008).

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem os cátions trocáveis (SILVA e FERREIRA, 2008). A Figura 3.2.2 mostra uma representação da estrutura da montmorilonita.

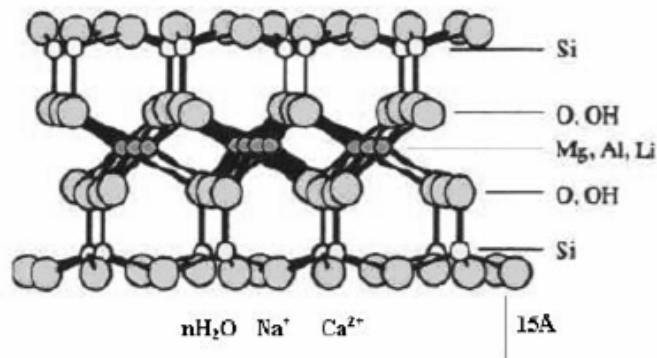


Figura 3.2.2 – Representação da estrutura da montmorilonita

Fonte: (SILVA e FERREIRA, 2008)

Algumas propriedades interessantes da bentonita são moderada carga negativa superficial, conhecida como capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g de Esmectita, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m²/g, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (SILVA e FERREIRA, 2008).

Argilas bentoníticas apresentam amplo uso industrial, sendo utilizadas, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelletização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, impermeabilizante de barragens, em fluidos ou lamas de perfuração, etc. (FERREIRA *et al.*, 2008).

O estado da Paraíba tem sido o principal produtor de argilas montmoriloníticas, onde atuam seis empresas operando cerca de doze minas. Em 1995, a quantidade produzida no estado representou aproximadamente 87,3% do total da produção brasileira, sendo a parcela correspondente aos 12,7% restantes produzidas no estado de São Paulo.

As argilas apresentam viabilidade técnico-econômica, decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as tornam adsorventes de baixo custo (RODRIGUES *et al.*, 2004).

3.3. Adsorção

A adsorção ocorre sempre que duas fases imiscíveis são colocadas em contato. Assim a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior, e esta substância acaba se acumulando na superfície da outra, ou seja, o processo de adsorção consiste na concentração de uma substância na interface de duas fases imiscíveis. Estas duas fases envolvidas são conhecidas como adsorvente e adsorbato. O adsorvente é o substrato no qual ocorre a acumulação da substância adsorvida e o adsorbato é a substância que se adsorve.

A adsorção é um processo de separação bastante utilizado na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de materiais adsorventes conduziram ao desenvolvimento da adsorção como processo de separação. O sucesso da adsorção, como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo. A grande vantagem que a adsorção possui é apresentar uma alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar um baixo consumo energético, característica bastante importante nos dias atuais.

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas.

Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso.

A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico onde, altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores.

De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação

O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física ou química. Na adsorção física, também denominada de fisiossorção, há uma interação de Van der Waals. A entalpia da adsorção física possui valores na faixa de 20 kJ mol^{-1} , sendo insuficiente para romper as ligações químicas, desta forma a molécula fisicamente adsorvida mantém a sua identidade, além da quantidade adsorvida depender mais do adsorbato que do adsorvente e do processo poder ocorrer em multicamadas.

Na adsorção química, também denominada de quimiossorção, as moléculas unem-se a superfície do adsorvente por ligações químicas geralmente covalentes e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física, com valores na faixa de 200 kJ mol^{-1} .

Basicamente o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade do adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e construída em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se uma curva conhecida, chamada, isoterma de adsorção.

A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que relaciona a concentração do adsorbato em uma determinada interface e sua concentração de equilíbrio na fase líquida. Estas expressões permitem avaliar a capacidade de adsorção e a força com a qual os inibidores se ligam a um determinado adsorvente, portanto através das isotermas é possível representar a quantidade de soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto.

As equações de Langmuir e Freundlich têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos na interface sólido-líquido.

A equação de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases em uma fase sólida, porém pode-se aplicar esse modelo para adsorção de espécies orgânicas em superfícies porosas na sua forma modificada.

O modelo de Langmuir, Equação 3.3.1 supõe que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da área coberta da superfície. A adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, e se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. Esta equação permite estimar o valor da constante relacionada à energia da ligação entre o elemento ou composto e a interface sólido-líquido, além de estimar sua adsorção máxima.

$$q = \frac{q_{\max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3.3.1);$$

Onde “q” é a quantidade de inibidor adsorvida por massa de adsorvente, Equação (3.3.3), “C_{eq}” é a concentração da solução, “b” é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, “q_{max}” é a constante que representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível.

Na equação de Freundlich, Equação 3.3.2, a energia de adsorção decresce, em razão logarítmica, à medida que a superfície vai sendo coberta pelo soluto.

$$q = k C_{eq}^m \quad (3.3.2);$$

Onde “k” e “m” são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \quad (3.3.3)$$

Onde C_i é a concentração inicial, C_f é a concentração final, M é a massa de adsorvente e V é o volume da solução.

4. Material e Métodos

Como o objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a capacidade de argilas com ocorrência em nosso estado serem utilizadas como adsorventes de substâncias que podem aparecer em hidrolisados hemicelulósicos, realizou-se testes preliminares de adsorção e em seguida o planejamento fatorial foi utilizado para a verificação da influência de fatores importantes neste processo.

Os experimentos foram realizados no laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, na cidade de Campina Grande, Paraíba.

4.1 Materiais

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes:

- Furfural ($C_5H_4O_2$) da marca Vetec com 98% de pureza;
- Hidroximetilfurfural ($C_6H_6O_3$) da marca Aldrich com 99% de pureza;
- Acetato de sódio (CH_3COONa) da marca Vetec com 99 % de pureza;
- Ácido acético (CH_3COOH) da marca Cromoline com 99% de pureza;
- Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) da marca Vetec com 99 % de pureza;
- Carbonato de sódio (Na_2CO_3) da marca Cinética com 99 % de pureza;
- Dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) da marca Cromoline com 99 % de pureza;
- Hidrogenofosfato dissódico (Na_2HPO_4) da marca Vetec com 99 % de pureza.
- Hidróxido de Sódio ($NaOH$) da marca Vetec com 99 % de pureza.

Ensaio preliminares de adsorção foram realizados utilizando as argilas vermiculita natural, vermiculita organofílica, bentonita verde claro e bentonita justina.

As argilas vermiculita natural e organofílica foram cedidas pelos pesquisadores do Laboratório de Armazenagem do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, e as argilas bentonita foram gentilmente cedidas pelos pesquisadores do Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

4.2 Testes preliminares de adsorção

Os experimentos foram realizados em uma mesa agitadora, controlando-se a temperatura (25°C) e variando-se a concentração inicial de adsorbato (0,5 g/L; 1,0 g/L; 3,0 g/L), o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato (1h, 2h e 24h), a massa de adsorvente utilizada (0,1g; 1,0 g; 2,0 g e 5,0 g) e o volume de solução dos inibidores (50 mL; 100mL; 250mL) contidas em Erlenmeyers de 500 mL.

4.3 Aplicação do planejamento fatorial na realização de experimentos de adsorção de HMF e Furfural

Após os ensaios preliminares realizou-se um planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central para as argilas vermiculita natural e organofílica baseado nos resultados obtidos nos testes realizados inicialmente.

As variáveis analisadas foram o pH e a massa de adsorvente utilizada e as variáveis de resposta foram a quantidade de inibidor adsorvida e a porcentagem retida por cada argila. Os níveis foram definidos a partir da metodologia utilizada por OLIVEIRA (2008) que avaliou a utilização de argilas como adsorventes em pH ácido, neutro e básico e com massas de adsorvente que não ultrapassaram o valor de 1,5 g. As condições utilizadas em cada experimento estão apresentadas na Tabela 4.3.1. A Tabela 4.3.2 representa o planejamento fatorial utilizado nesta etapa do projeto.

Tabela 4.3.1 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes

	-1	0	+1
pH	4	7	10
Massa de Adsorvente	0,1	0,55	1,0

Tabela 4.3.2 – Condições dos experimentos realizados

Experimento	pH	Massa
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Durante a realização dos experimentos, o tempo de duas horas foi fixado para a realização do planejamento, mesmo tempo utilizado por FRANÇA E ARRUDA (2006), estudando a utilização de vermiculita como adsorvente. A temperatura fixada em 25°C foi controlada com a utilização de ar condicionado e verificada com o auxílio de um termômetro.

Outra variável fixada nos estudos de adsorção foi a concentração inicial de furfural, a qual o valor escolhido foi de 1,0 g/L, visto que, na revisão realizada, a maioria dos casos prevê inibição a partir desta faixa de concentração e que na grande parte dos estudos realizados com materiais lignocelulósicos a concentração, do mesmo, presente nos hidrolisados não supera este valor.

O volume de solução de adsorbato foi fixado em 50 mL visto que não influenciou significativamente nos resultados preliminares. A velocidade de agitação utilizada foi fixada em 150 rpm uma vez que visualmente proporciona agitação adequada para a realização dos experimentos, evitando que ocorra pontos sem mistura, os quais poderiam gerar resistência a transferência de massa.

A manutenção do pH durante a realização dos experimentos foi conseguida através do uso de soluções tampão previamente testadas com os reagentes para verificar se quando em contato formariam precipitados, e pôde-se observar que após duas horas em contato nenhum precipitado se formou. Estas soluções foram preparadas seguindo os seguintes procedimentos:

Solução tampão pH 3: Misturar 982,3 mL de ácido acético 0,1 M com 17,7 mL de acetato de sódio 0,1 M.

Solução tampão pH 4: Pesar 2,722 g acetato de sódio para 1 litro de água destilada, em seguida acertar o pH para 4 com ácido acético glacial.

Solução tampão pH 7: Secar o dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) e o hidrogenofosfato dissódico (Na_2HPO_4) em estufa entre 110 – 130 °C por 2 horas e esfriar em dessecador. Pesar 3,387 g de dihidrogenofosfato de potássio e 3,533 g de hidrogenofosfato dissódico. Dissolver em água, transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume.

Solução tampão pH 10: Pesar 2,092 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e 2,640 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3), dissolver em água destilada especificada para tampão, a 25°C, e diluir para 1000 mL.

Solução tampão pH 11: Pesar 2,10 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e adicionar a 227 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, dissolver em água destilada especificada para tampão, a 25 °C, e diluir para 1000 ml.

Soluções auxiliares

Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M - Dissolver 4 g de NaOH em água destilada e completar para 1 litro;

Ácido acético (CH_3COOH) 0,1 M - Diluir 5,78 mL de ácido acético em água destilada e completar para 1 litro;

Acetato de sódio 0,1 M - Dissolver 13,6 g de acetato de sódio em água destilada e completar para 1 litro;

4.4 Ampliação do planejamento fatorial na realização de experimentos de adsorção de HMF e Furfural e estudo cinético

A ampliação do planejamento anterior foi realizada e as variáveis analisadas, pH e massa de adsorvente, e suas condições utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.4.1. A Tabela 4.4.2 apresenta o planejamento fatorial utilizado nesta etapa do projeto.

Tabela 4.4.1 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes

	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	3	4	7	10	11
Massa de Adsorvente	0,03	0,2	0,6	1,0	1,17

Tabela 4.4.2 – Condições dos experimentos realizados

Experimento	pH	Massa
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	+1,41	0
7	0	-1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

O volume de solução de adsorbato foi fixado em 100 mL. Durante a realização dos experimentos do novo planejamento fez-se um acompanhamento cinético do processo, onde se coletou alíquotas da solução de inibidores e adsorvente, nos tempos de 0 a 180 minutos.

As alíquotas de 0,5 mL foram coletadas com uma seringa, com filtro na ponta, onde desses 0,5 utilizou-se 0,2 mL diluídas em 50 mL das soluções tampão utilizadas para cada experimento. O valor de 0,5 mL foi utilizado visando a não interferência no balanço de massa, visto que ao término dos experimentos a soma das alíquotas retiradas não soma mais que 5% do valor inicial. A sua diluição teve o intuito de realizar leituras em um intervalo de absorvância contido nas curvas de calibração obtidas para cada solução tampão utilizada.

A temperatura foi fixada em 25 °C e foi controlada com a utilização de uma mesa agitadora climatizada. As outras variáveis foram as concentrações iniciais de furfural e HMF, a qual os valores utilizados se encontraram bem próximos de 1,0 g/L, e a velocidade de agitação, que foi fixada em 150 rpm, pelos mesmos motivos já explicados no item anterior deste capítulo.

4.5 Determinações das quantidades de furfural e HMF

A quantidade de adsorbato foi medida no início e ao término dos ensaios utilizando-se o espectrofotômetro no comprimento de onda de 284 nm segundo metodologia utilizada por Cunha (2006).

Para determinação das quantidades de furfural e hidroximetilfurfural (HMF) foram construídas curvas de calibração. As curvas de calibração foram construídas a partir de soluções com concentrações conhecidas e para cada amostra mediu-se a absorvância no espectro a 284nm.

Após a obtenção dos valores de concentração final de adsorbato pôde-se calcular as quantidades adsorvidas pela Equação 4.4.1, mostrada abaixo, onde C_i é a concentração inicial em (mg/L), C_f é a concentração final em (mg/L), M é a massa de adsorvente em (g) e V é o volume da solução (L) que contém os inibidores (furfural e HMF).

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \quad (4.4.1)$$

As porcentagens de remoção (%R) dos compostos inibidores foram calculadas pela relação entre as concentrações dos compostos tóxicos antes (C_i) e depois (C_f) dos tratamentos, de acordo com a Equação 4.4.2:

$$\%R = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) 100 \quad (4.4.2)$$

4.6 Metodologias de análise dos resultados

Para a realização da análise dos dados obtidos utilizou-se a técnica da análise de variância, ANOVA, com o auxílio do Software Minitab 16.0 (TRIAL). A análise de variância, que é uma técnica estatística usada para determinar se as amostras de dois ou mais tratamentos surgem de populações com médias iguais, foi usada neste trabalho basicamente para:

- ✓ Analisar os efeitos das variáveis independentes em estudo sobre as variáveis dependentes ou respostas;

Neste trabalho após a realização da ANOVA pôde-se avaliar qual das hipóteses é válida para os experimentos realizados e a partir daí concluir a possibilidade de utilização das argilas, vermiculita natural e organofílica, como adsorventes de furfural e HMF.

O teste F é um teste realizado a partir da ANOVA com o objetivo de comparar as médias, ele separa a variabilidade dos dados devido aos tratamentos, da variabilidade dos resíduos (erro ou variável ao acaso). Usa-se uma tabela para comparar o valor de F_0 calculado com o valor de F_0 tabelado a determinado nível de confiança.

Onde:

$$F_{calc} = \frac{QM_{trat}}{QM_R} \quad F_{tab} = \frac{k-1(gl \text{ do numerador})}{n-k(gl \text{ do deno min ador})} \quad (4.6.1)$$

Com o seguinte critério de decisão:

- ✓ Se $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$ as médias dos tratamentos não são iguais (as médias são diferentes), ou seja:
 - Houve efeito nos tratamentos;
 - A variável independente influencia na variável dependente.

- ✓ Se $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ as médias dos tratamentos são iguais (as médias não são diferentes), ou seja:
 - Não houve efeito nos tratamentos;
 - A variável independente não influencia na variável dependente.

O teste P também foi realizado a partir da ANOVA, onde o valor de P é o valor de probabilidade que associa a probabilidade do teste F. O critério de decisão é o seguinte:

- ✓ Se o valor de $P \leq \alpha$ as médias são significativamente diferentes e rejeita-se a hipótese nula.
- ✓ Se o valor de $P > \alpha$ as médias não são significativamente diferentes e se aceita a hipótese nula.

O α é o nível de significância e os valores mais utilizados são 0,1; 0,05 e 0,01 e no nosso caso utilizou-se $\alpha=0,05$.

Após a realização da ANOVA com o auxílio do Software Minitab 16.0 (TRIAL) todos os resultados obtidos são apresentados e a partir deles pode-se verificar a significância dos dados obtidos nos experimentos realizados.

Também podem ser calculados os valores do coeficiente de determinação (R^2), do coeficiente de correlação (R) e da porcentagem máxima de variação explicável (R^2_{max}).

O coeficiente de determinação pode ser calculado usando a Equação 4.6.2. Ele representa a porcentagem de dados explicáveis pelo modelo.

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{Efeito principal}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (4.6.2)$$

Enquanto que o coeficiente de correlação pode ser calculado usando a Equação 4.6.3.

- ✓ O valor do coeficiente de correlação (R) varia entre -1 a 1;
- ✓ O valor -1 indica uma correlação linear negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva;
- ✓ É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma:
 - $R = 1$ (perfeita)
 - $R = 0,75$ (Forte)
 - $0,5 < R < 0,75$ (Média)
 - $R < 0,5$ (Fraca)
 - $R = 0$ (Inexistente)

$$R = \sqrt{R^2} \quad (4.6.3)$$

A porcentagem máxima de variação explicável é calculada usando a Equação 4.6.4. Com o valor de R^2_{\max} compara-se a variação explicada pelo modelo que foi dada por R^2 . Ou seja, o valor máximo que o modelo pode explicar é R^2_{\max} .

$$R^2_{\max} = \frac{SQ_{Total} - SQ_{Puro_erro}}{SQ_{Total}} \quad (4.6.4)$$

5. Resultados e Discussão

5.1 Testes preliminares

Após a realização dos testes preliminares utilizando as argilas vermiculita (natural e organofílica) e bentonita (verde claro e justina) pôde-se calcular a quantidade de furfural adsorvida (q) e a porcentagem removida (%R) por cada uma, e assim avaliar quais apresentaram melhores resultados para posterior estudo de influência de fatores, como pH e massa de adsorvente, por meio de planejamento fatorial.

Os resultados obtidos e as condições utilizadas nos experimentos preliminares para a adsorção de furfural estão contidos na Tabela 5.1.1.

Tabela 5.1.1 – Resultados obtidos após os testes preliminares com argila vermiculita e bentonita para o furfural

Argilas utilizadas	t (h)	M (g)	pH_i	pH_f	q (mg/g)	%R
Vermiculita natural	1	1,0			22,95	18,16
	1	0,1			203,15	15,16
	1	2,0	5,9	7,1	10,89	14,90
	2	1,0			22,10	18,46
	2	0,1			204,01	19,32
	24	1,0			14,06	24,44
Vermiculita organofílica	1	1,0			3,99	15,15
	1	1,0	9,0	9,6	4,41	14,32
	24	1,0			10,82	19,64
	24	1,0			13,36	22,79
Bentonita (verde claro)	1	1,0	9,0	9,8	9,14	15,75
	2	5,0			0,56	5,52
Bentonita (Justina)	1	1,0	5,0	6,9	4,83	9,00

Para o HMF realizou-se apenas um experimento com a vermiculita organofílica para confirmar se o comportamento observado para o furfural iria se repetir, uma vez que suas fórmulas químicas apresentam certa semelhança. O resultado obtido no teste de adsorção para o HMF se encontra apresentado na Tabela 5.1.2.

Tabela 5.1.2 – Resultado obtido após o teste com vermiculita para o HMF

Argila utilizada	t (h)	M (g)	pH_i	pH_f	q (mg/g)	%R
vermiculita organofílica	2	1,0	9,0	9,7	13,38	31,79

Observando os resultados contidos na Tabela 5.1.1 pode-se verificar que as maiores quantidades de inibidores adsorvidas ocorreram quando se utilizou as argilas vermiculita natural e organofílica. Um fato que pode explicar esses resultados é que, de acordo com (SILVA, 2005) e (SILVA e FERREIRA, 2008) a vermiculita possui maior área específica e maior capacidade de troca iônica. Pode-se observar também que para a vermiculita natural os valores de (q) e de (%R) quando se comparam os tempos de 1 e 24 horas não variam consideravelmente. Na Tabela 5.1.2, para o caso da vermiculita organofílica quando se adsorve HMF, observa-se que no tempo de 2 horas se consegue adsorver uma quantidade semelhante ao de 24 horas na adsorção de furfural. Baseado nestas observações fixou-se o tempo de 2 horas, para a realização dos experimentos de planejamento fatorial.

5.2 Planejamento fatorial nos estudos de adsorção

A finalidade da utilização da ferramenta do planejamento experimental fatorial, foi verificar os efeitos da massa e do pH na capacidade adsorvida e no percentual de recuperação dos inibidores.

Os resultados obtidos nos experimentos com vermiculita natural e organofílica para o furfural se encontram na Tabela 5.2.1:

Tabela 5.2.1 – Variáveis estudadas no planejamento, seus níveis e a capacidade de adsorção do furfural para vermiculita natural e organofílica

Ensaio	pH	massa (g)	q(mg/g)		R(%)	
			Natural	Natural	Organofílica	Organofílica
1	- (4)	- (0,1)	120,80	32,213	119,60	31,792
2	+ (10)	- (0,1)	138,70	38,560	114,10	29,690
3	- (4)	+ (1,0)	13,040	35,687	13,190	36,246
4	+ (10)	+ (1,0)	12,190	32,370	12,070	31,957
5	0 (7)	0 (0,55)	8,209	9,847	3,254	3,640
6	0 (7)	0 (0,55)	6,936	8,195	3,064	3,419
7	0 (7)	0 (0,55)	5,664	6,804	3,254	3,640

Pode-se observar que os resultados obtidos para a adsorção do furfural sobre os dois tipos de vermiculita estudadas são bastante semelhantes.

Neste caso a utilização da vermiculita natural é mais vantajosa, uma vez que para a obtenção da vermiculita organofílica são necessários tratamentos adicionais. Outro fator importante a ser avaliado é que, independente do pH, ao utilizar-se uma quantidade menor de adsorvente se obteve os maiores valores de quantidade adsorvida de furfural, o que não é observado para a porcentagem de inibidor removida. Isto pode ser explicado pelo fato de que quando se utiliza uma massa maior, a quantidade de sítios não preenchidos irá influenciar na quantidade de inibidor adsorvida de forma mais decisiva, uma vez que estes sítios serão contabilizados no cálculo desta variável e que a faixa de concentração de inibidor utilizado neste trabalho, de 0,1 a 1,0g, foi insuficiente para saturar os mesmos.

Os resultados obtidos nos experimentos com vermiculita natural e organofílica para o hidroximetilfurfural (HMF) encontram na Tabela 5.2.2:

Tabela 5.2.2 – Variáveis estudadas no planejamento, seus níveis e a capacidade de adsorção do HMF para vermiculita natural e organofílica

Ensaio	pH	massa (g)	q(mg/g)		R(%)	
			Natural	Natural	Organofílica	Organofílica
1	- (4)	- (0,1)	55,60	12,145	39,50	8,335
2	+ (10)	- (0,1)	125,80	34,203	125,8	34,203
3	- (4)	+ (1,0)	4,16	8,817	3,39	7,070
4	+ (10)	+ (1,0)	12,07	32,368	12,61	34,313
5	0 (7)	0 (0,55)	7,15	7,382	10,19	12,160
6	0 (7)	0 (0,55)	8,17	8,522	9,17	10,813
7	0 (7)	0 (0,55)	7,53	7,807	9,49	11,231

Pode-se observar que os resultados obtidos para a adsorção do hidroximetilfurfural mostram bastante semelhança quando se compara a utilização da vermiculita natural com a organofílica, sendo assim, também para este caso, a utilização da vermiculita natural se torna mais vantajosa. Outro aspecto importante a ser avaliado é que neste caso ao utilizar-se pH 4 se observa os menores valores de quantidade adsorvida e de porcentagem removida de HMF, enquanto que para pH 10 os resultados são os maiores. Com isso pode-se afirmar que para a adsorção de HMF, neste estudo, soluções em condições básicas podem gerar melhores resultados.

Analisando a molécula de HMF e comparando-a com a do furfural, a mesma apresenta um grupo hidroxila sendo este o que diferencia os compostos, e por esse motivo é que o HMF pode ter sido influenciado de maneira mais visível pelo pH do que o furfural. Este comportamento também pode ser explicado pelo fato de que compostos orgânicos interagem com argilominerais, devido às diferentes ligações que mantêm unidas as camadas de algumas argilas, como ligações de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo e também forças de Van der Waals, diretamente com grupos funcionais orgânicos. Além disso, os oxigênios das superfícies das folhas tetraédricas do mineral podem agir como aceptores de prótons para formar ligações de hidrogênio com moléculas contendo grupos (-OH).

Quando se avalia a massa de adsorvente utilizada pode-se observar que o mesmo comportamento observado na adsorção de furfural ocorre na adsorção do HMF, onde ao utilizar-se uma quantidade menor de adsorvente se obteve os maiores valores de quantidade adsorvida de furfural, entretanto a porcentagem de remoção é praticamente idêntica, para mesmas condições, independente do adsorvente utilizado.

Para uma melhor análise da influência destes fatores sobre a quantidade adsorvida, de furfural e hidroximetilfurfural por vermiculita natural e organofílica, realizou-se a análise de variância dos resultados obtidos, com o auxílio do Software Minitab 16(TRIAL). A partir desta análise se pôde verificar, utilizando os testes de curvatura a partir dos valores de F, que quando a resposta em estudo foi a quantidade de inibidor adsorvida, não se pôde aplicar um modelo de primeira ordem, uma vez que se observou um perfil de curvatura. Os valores de $F_{\text{calculado}}$ e de F_{tabelado} para um nível de confiança de 95% nos planejamentos utilizados se encontram dispostos abaixo na Tabela 5.2.3:

Tabela 5.2.3 – Valores de F para os planejamentos utilizando vermiculita natural e organofílica para adsorver furfural e HMF. Resposta = quantidade adsorvida (q) mg/g.

<i>Planejamento</i>	$F_c(\text{curvatura})$	$F_T(\text{curvatura})$
Furfural (Vermiculita Natural)	4369,80	4,30
Furfural (Vermiculita Organofílica)	539689,50	4,30
HMF (Vermiculita Natural)	11295,22	4,30
HMF (Vermiculita Organofílica)	8057,98	4,30

A partir dos valores contidos na Tabela 5.2.3 pode-se observar que em todos os planejamentos se verificou a influência da curvatura, uma vez que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o valor de F_{tabelado} , o que torna a utilização de um modelo de primeira ordem inviável para a representação da influência do pH e da massa de adsorvente sobre a quantidade de inibidor adsorvida por cada adsorvente. Os testes do valor P comprovam esta tendência e servem para avaliar pontualmente a influência destes fatores sobre a variável resposta. Os valores P obtidos para cada planejamento utilizado se encontram expostos na Tabela 5.2.4.

Tabela 5.2.4 – Valores de P para os planejamentos utilizando vermiculita natural e organofílica para adsorver furfural e HMF. Resposta = quantidade adsorvida (q) mg/g.

<i>Fontes De Variação</i>	Valor P			
	Furfural (Vermiculita Natural)	Furfural (Vermiculita Organofílica)	HMF (Vermiculita Natural)	HMF (Vermiculita Organofílica)
pH	0,022	0,001	0,000	0,000
massa	0,000	0,000	0,000	0,000
Efeitos principais	0,000	0,000	0,000	0,000
Interação	0,018	0,002	0,000	0,000
Curvatura	0,000	0,000	0,000	0,000

A partir da análise dos valores presentes na Tabela 5.2.4, e realizando-se o teste P para $\alpha=0,05$, verifica-se que todos os efeitos foram significativos em todos os planejamentos utilizados, logo os mesmos deveriam fazer parte do modelo, porém devido ao efeito significativo da curvatura um modelo linear não seria adequado para descrever os dados experimentais, sendo necessária a adoção de um modelo quadrático.

Para o caso em que a variável resposta foi a porcentagem de inibidor removida se observou a partir dos resultados obtidos na ANOVA um comportamento bastante semelhante ao anteriormente discutido e os valores de F encontrados podem ser vistos na Tabela 5.2.5.

Tabela 5.2.5 – Valores de F para os planejamentos utilizando vermiculita natural e organofílica para adsorver furfural e HMF. Resposta = porcentagem removida (%R).

<i>Planejamento</i>	F_c (curvatura)	F_T (curvatura)
Furfural (Natural)	515,85	4,30
Furfural (Organofílica)	87671,73	4,30
HMF (Natural)	1009,38	4,30
HMF (Organofílica)	330,90	4,30

Observando os valores contidos na Tabela 5.2.5 também se observa que em todos os planejamentos houve a influência da curvatura, uma vez que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o valor de F_{tabelado} , tornando a utilização de um modelo de primeira ordem também inviável para a representação da influência do pH e da massa de adsorvente sobre a porcentagem de inibidor retirada das soluções por cada adsorvente. Novamente os testes do valor P comprovam esta tendência e servem para avaliar pontualmente a influência destes fatores sobre a variável resposta. Os valores P obtidos para cada planejamento utilizado se encontram expostos na Tabela 5.2.6.

Tabela 5.2.6 – Valores de P para os planejamentos utilizando vermiculita natural e organofílica para adsorver furfural e HMF. Resposta = porcentagem de inibidor removida(%R).

<i>Fontes de Variação</i>	Valor P			
	Furfural (Vermiculita Natural)	Furfural (Vermiculita Organofílica)	HMF (Vermiculita Natural)	HMF (Vermiculita Organofílica)
pH	0,425	0,002	0,001	0,001
massa	0,467	0,001	0,046	0,490
Efeitos principais	0,529	0,002	0,001	0,001
Interação	0,087	0,013	0,324	0,424
Curvatura	0,002	0,000	0,001	0,003

A partir da análise dos valores presentes na Tabela 5.2.6, e realizando-se o teste P para $\alpha=0,05$, verifica-se que quando se utilizou vermiculita natural para adsorver furfural nenhum dos efeitos foi significativo, uma vez que os valores de P foram maiores que o nível de significância, já no caso da vermiculita organofílica todos os efeitos foram significativos, onde os valores de P foram menores que 0,05, logo os mesmos deveriam fazer parte do modelo, porém devido ao efeito significativo da curvatura, em ambos os casos, um modelo linear não seria adequado para descrever os dados experimentais quando a resposta foi a porcentagem removida. Quando se adsorveu HMF com vermiculita natural apenas a interação não foi significativa, porém quando se utilizou a organofílica o pH também não foi, e da mesma forma que quando se adsorveu furfural houve um perfil de curvatura sendo necessária a adoção de um modelo quadrático.

Um modelo quadrático consiste na determinação de um maior número de parâmetros, o que requer um maior número de níveis para as variáveis, aumentando assim o grau de liberdade do planejamento. Dados para a análise de um modelo quadrático podem ser obtidos através da ampliação de um planejamento fatorial. A ampliação pode ser feita de diversas maneiras, dentre as quais se encontram o planejamento com face centrada e o planejamento estrela.

Ao contrário de um planejamento estrela, que amplia a região estudada, o planejamento com face centrada restringe a região avaliada aos níveis iniciais. Entretanto, este planejamento é adequado no caso de haver limitações físicas para a ampliação dos níveis. No presente trabalho se utilizou o planejamento estrela com o intuito de ampliar a região estudada no planejamento 2^2 devido ao efeito significativo da curvatura para a resposta $q(\text{mg/g})$.

Com a aplicação do novo planejamento pode-se determinar os modelos matemáticos codificados em função das variáveis independentes para adsorção de furfural e HMF, e com isso avaliar a influência de cada uma dessas variáveis sobre a variável resposta. No caso do planejamento fatorial tanto pH quanto massa de adsorvente tiveram influência sobre a quantidade adsorvida, com uma influência do pH um pouco maior no caso da adsorção de HMF, onde em meio com pH ácido se observou uma menor quantidade adsorvida deste inibidor.

Em meio muito ácido, a adsorção pode ser impedida devido à competição com íons H^+ ou com cátions de metais liberados dos sítios tetraédricos e octaédricos do argilomineral através de ataque ácido.

Moléculas neutras penetram no espaço interlamelar dos argilominerais quando a energia liberada no processo de adsorção supera a atração entre as lamelas. Possíveis sítios de adsorção incluem os cátions trocáveis, com os quais as moléculas orgânicas podem formar compostos de coordenação, e os oxigênios das superfícies das folhas tetraédricas, os quais podem agir como aceptores de prótons para formar ligações de hidrogênio com moléculas contendo grupos –OH ou –NH.

Estes mecanismos de adsorção podem agir simultaneamente, mas a contribuição relativa deles para o processo de adsorção dependerá da natureza da molécula orgânica e do tipo de cátion trocável, por esse motivo é que se pode tentar explicar o fato de que o furfural apresentou resultados bons tanto para pH 4 como para pH 10 e o mesmo não ocorreu para o hidroximetilfurfural, uma vez que quando se utilizou pH 4 o mesmo não foi adsorvido em grandes quantidades, porém o acompanhamento cinético utilizado no planejamento estrela poderá comprovar e explicar melhor este comportamento.

5.3 Ampliação do planejamento fatorial e acompanhamento cinético de adsorção

Analisando os resultados obtidos durante a realização do planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central verificou-se que o modelo de primeira ordem não foi estatisticamente significativo, pois foi observado um perfil de curvatura, ou seja, passando, no ponto central, por uma média de q mínima, e que por isso a aplicação de um planejamento estrela seria mais indicado para verificar a influência dos fatores em estudo sobre as variáveis respostas. Como a partir de cálculos constatou-se que os valores dos níveis utilizados no planejamento anterior, para a massa de adsorvente, não poderiam ser utilizados neste novo planejamento, uma vez que o valor encontrado para o nível baixo foi um valor negativo, outros valores foram fixados.

Durante a realização do planejamento estrela também se realizou um acompanhamento da variação da concentração de inibidor, presente na solução, com o tempo.

Inicialmente serão mostrados os resultados obtidos durante o acompanhamento da variação da concentração com o tempo durante o processo de adsorção e em seguida uma análise estatística dos resultados com o objetivo de obter modelos que representem a influência do pH e da massa de adsorvente sobre a quantidade de inibidor adsorvido pela argila vermiculita natural.

5.3.1 Acompanhamento cinético de adsorção

O acompanhamento cinético realizado durante os experimentos mostrou o comportamento da concentração dos inibidores durante o tempo o que possibilita uma melhor análise do processo de adsorção.

Nas Figuras de 5.3.1 a 5.3.4, podemos observar o comportamento da concentração de furfural e de HMF durante a realização dos experimentos 1, 2, 3 e 4, onde se verifica que independente do inibidor e das condições utilizadas durante o processo, às curvas obtidas apresentam comportamentos semelhantes. A diferença observada ao analisar os gráficos é que a concentração de furfural sofre uma maior queda que a do HMF em todos os experimentos analisados.

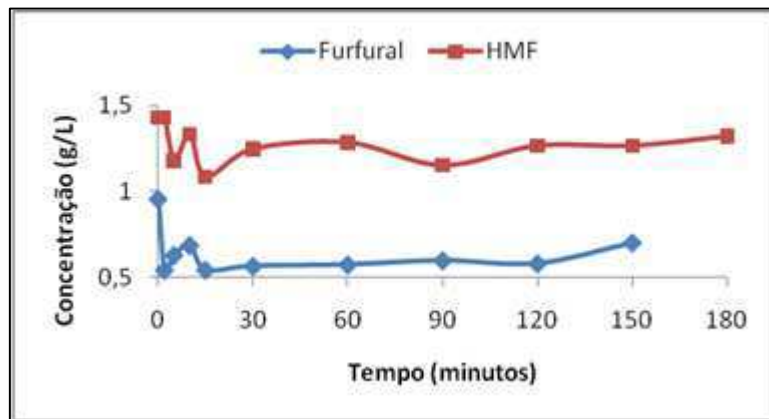


Figura 5.3.1 – Comportamento da concentração, de furfural e HMF, com o tempo na realização do experimento 1 (pH4; m=0,2 g)

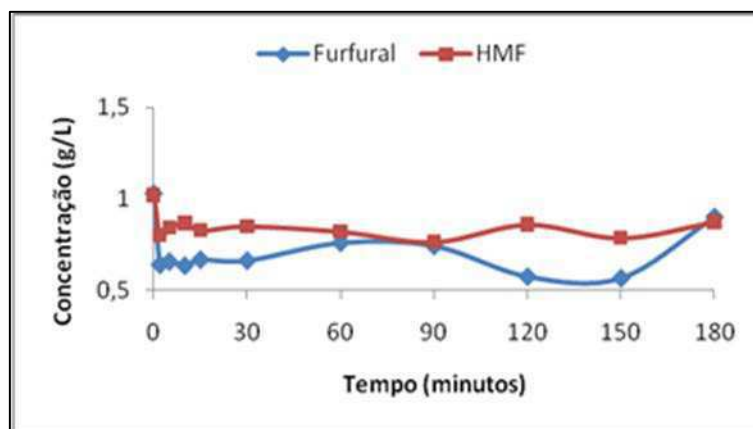


Figura 5.3.2 – Comportamento da concentração, de furfural e HMF, com o tempo na realização do experimento 2 (pH10; m=0,2 g)

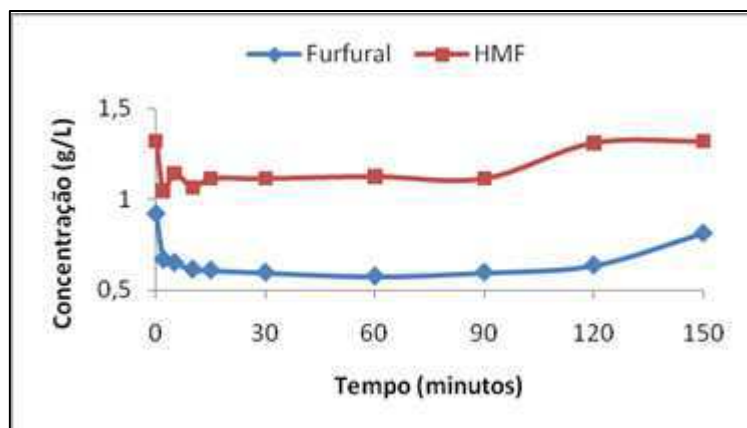


Figura 5.3.3 – Comportamento da concentração, de furfural e HMF, com o tempo na realização do experimento 3 (pH4; m=1,0 g)

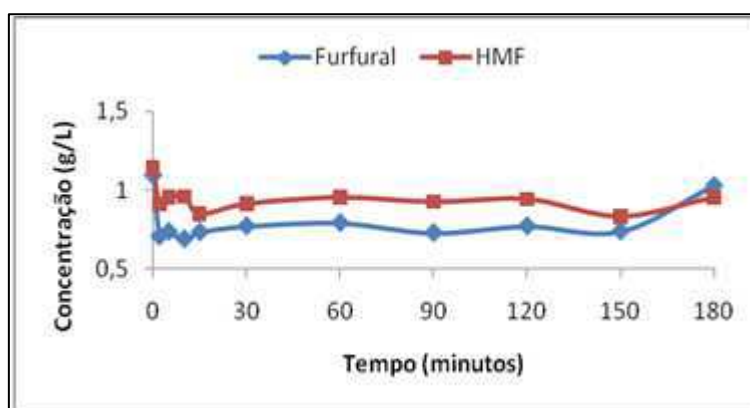


Figura 5.3.4 – Comportamento da concentração, de furfural e HMF, com o tempo na realização do experimento 4 (pH10; m=1,0 g)

Analisando os gráficos observa-se que nos experimentos 1, 2, 3 e 4 o comportamento das concentrações de furfural e HMF são bastante semelhantes, com uma queda nos minutos iniciais e uma região de pequenas oscilações nos minutos seguintes, com leves variações em alguns casos e com variações um pouco maiores em outros, como ocorreu no experimento 2 para ambos inibidores. Nos casos em que estas regiões de oscilação apresentaram menor variação considerou-se a ocorrência do equilíbrio do processo e neste caso verificou-se que isto ocorre entre 30 e 120 minutos. Na maioria dos casos após estas regiões ocorre um aumento nas concentrações, ou seja, uma possível dessorção em tempos elevados. Esse comportamento pode ser explicado por considerar que a adsorção ocorreu por meio de forças de interação fracas entre os inibidores e o adsorvente, além do fato de se utilizar soluções aquosas, o que pode gerar uma competição entre os inibidores e as moléculas de água presentes no meio.

Nos pontos axiais ocorre este mesmo comportamento, porém com uma menor diminuição nas concentrações de inibidores. Destaca-se também uma maior variação na adsorção dos inibidores nos pontos axiais que utilizaram os pH 3 e 11. Quando se utilizou o pH 7 apenas o furfural apresentou esta variação maior, uma vez que para o HMF a concentração permaneceu quase que constante durante todo o processo, independente da massa utilizada ter sido 0,03 ou 1,17g. As Figuras 5.3.5 e 5.3.6 descrevem estes comportamentos descritos para os pontos axiais.

A Figura 5.3.5 representa o comportamento das concentrações de furfural e HMF durante a realização dos experimentos 5 e 6, onde manteve-se o pH em 3 e 11, respectivamente, e a massa de adsorvente utilizada foi de 0,6g, enquanto que a Figura 5.3.6 representa o comportamento das concentrações de furfural e HMF durante a realização dos experimentos 7 e 8, onde manteve-se o pH em 7, e a massa de adsorvente utilizada foi de 0,03 e 1,17g, respectivamente.

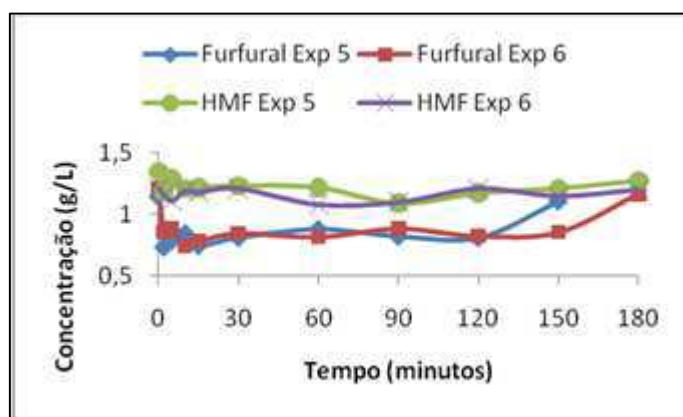


Figura 5.3.5 – Comportamento da concentração, de furfural e HMF, com o tempo na realização dos experimentos 5 (pH3; m=0,6 g) e 6(pH11; m=0,6 g)

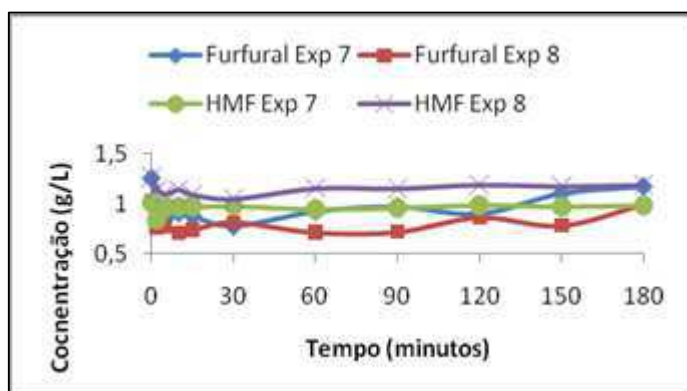


Figura 5.3.6 – Comportamento da concentração, de furfural e HMF, com o tempo na realização dos experimentos 7 (pH7; m=0,03 g) e 8(pH7; m=1,17 g)

Como visto em todos os experimentos anteriormente apresentados, nos pontos centrais se observa o mesmo comportamento, o que demonstra uma boa reprodutibilidade dos dados, e da mesma forma que nos pontos axiais ocorre uma menor diminuição nas concentrações de inibidores, principalmente do HMF. As Figuras 5.3.7 e 5.3.8 mostram os resultados obtidos durante o estudo cinético da adsorção de furfural e HMF, respectivamente, nos experimentos 9, 10 e 11 onde as condições mantidas foram pH 7 e massa de adsorvente 0,6 g.

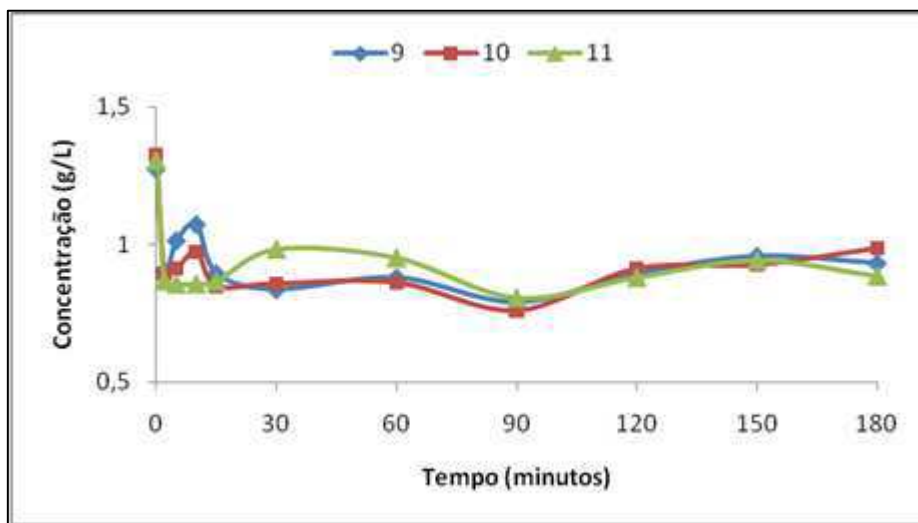


Figura 5.3.7 – Comportamento da concentração, de furfural, com o tempo na realização dos experimentos 9, 10 e 11 (pH7; m=0,6 g)

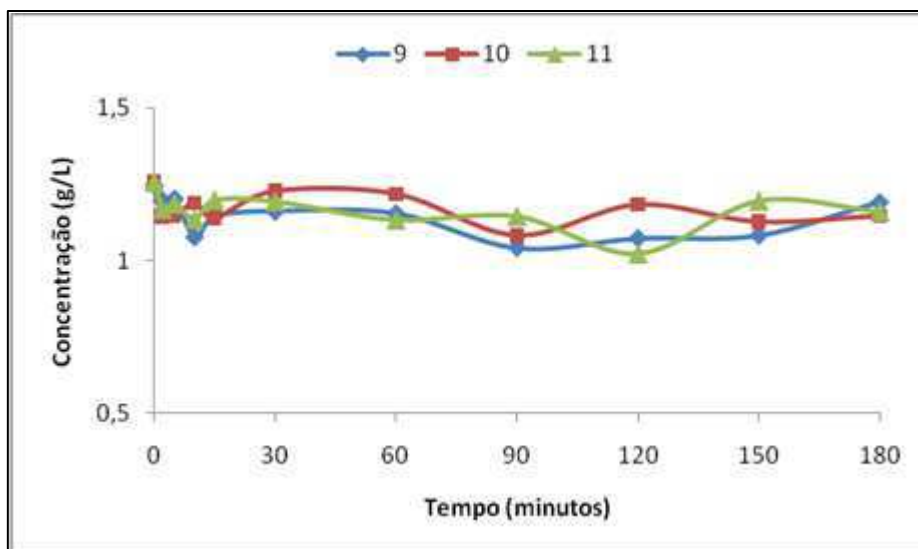


Figura 5.3.8 – Comportamento da concentração, de HMF, com o tempo na realização dos experimentos 9, 10 e 11 (pH7; m=0,6 g)

5.3.2 Análise de variância para o planejamento estrela

Devido ao fato de não poder indicar com certeza absoluta em qual tempo se alcançou o equilíbrio durante a realização da cinética no planejamento estrela, realizou-se a análise de variância utilizando os valores de quantidade de inibidor adsorvida no tempo de 30 minutos, uma vez que a região de menor oscilação, na maioria dos experimentos, foi observada em intervalos que iniciavam a partir deste tempo.

Os resultados obtidos no tempo de 30 minutos durante experimentos realizados com vermiculita natural, para furfural e HMF, e as variáveis estudadas sobre a resposta (q) se encontram na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 – Variáveis estudadas no planejamento, seus níveis e a capacidade de adsorção de furfural e HMF pela vermiculita natural no tempo de 30 minutos

Ensaio	(pH)	[massa (g)]	q(mg/g)	%R	q(mg/g)	%R
			Furfural	Furfural	HMF	HMF
1	-1 (4)	-1 (0,2)	193,60	43,03	91,20	23,94
2	+1 (10)	-1 (0,2)	184,58	45,23	85,52	25,09
3	-1 (4)	+1 (1,0)	32,32	37,39	20,71	20,72
4	+1 (10)	+1 (1,0)	32,26	37,01	22,88	26,93
5	-1,41 (3)	0 (0,6)	55,30	35,81	19,28	19,14
6	+1,41 (11)	0 (0,6)	59,68	38,34	0,59	10,56
7	0 (7)	-1,41 (0,03)	1592,50	38,04	123,50	17,15
8	0 (7)	+1,41 (1,17)	18,50	31,63	18,50	17,08
9	0 (7)	0 (0,6)	72,80	37,98	14,30	16,56
10	0 (7)	0 (0,6)	78,33	42,73	4,88	13,95
11	0 (7)	0 (0,6)	53,95	38,36	10,73	18,73

A partir dos dados presentes na Tabela 5.3.1 verifica-se que independente do pH utilizado, quando se utilizou a mesma massa, se obteve valores de quantidade adsorvida de furfural e HMF bem próximos, exceto nos pontos axiais onde se pode verificar a influência do pH quando se adsorveu HMF. Observa-se também que para menores valores de massa se obteve maiores valores de quantidade adsorvida, comportamento este já visto e discutido quando se utilizou o planejamento 2² e comprovando assim importância da quantidade de adsorvente durante o processo de adsorção.

Analisando os resultados de porcentagem de inibidor removida observa-se que para o furfural obteve-se valores em torno de 40%, já para o HMF os resultados se apresentam na faixa de 20%, mostrando que independente da massa e do pH utilizados se removeu quantidades semelhantes para cada um dos inibidores. Para uma melhor análise da influência do pH e da massa sobre a quantidade adsorvida de furfural e hidroximetilfurfural e as suas porcentagem removidas do meio por vermiculita natural realizou-se a análise de variância, dos resultados obtidos, com o auxílio do Software Minitab 16 (TRIAL).

Os valores de F e P obtidos após a realização da ANOVA com os dados dos experimentos de adsorção de furfural para as respostas quantidade adsorvida e porcentagem removida, se encontram presentes na Tabela 5.3.2.

Tabela 5.3.2 – Resultados obtidos após simulação no MINITAB para quantidade adsorvida (q) e porcentagem removida (%R) quando no planejamento utilizou-se vermiculita na adsorção de furfural

<i>Fontes de Variação</i>	<i>G.L</i>	<i>Valor F_c Resposta q</i>	<i>F_t</i>	<i>Valor P Resposta q</i>	<i>Valor F_c Resposta %R</i>	<i>F_t</i>	<i>Valor P Resposta %R</i>
Regressão Linear	5	2,19	5,05	0,204	1,30	5,05	0,390
pH	2	3,04	5,79	0,137	2,82	5,79	0,152
Massa	1	0,00		0,998	0,30		0,610
Quadrado	1	6,08		0,057	5,34		0,069
pH²	2	2,45	5,79	0,182	0,37	5,79	0,707
Massa²	1	0,31		0,600	0,01		0,933
Interação pH*massa	1	3,54		0,119	0,72		0,436
Erro Residual	1	0,00		0,991	0,14		0,728
Falta de Ajuste	1	0,00		0,991	0,14		0,728
Erro Puro	5						
Total	3	1352,68	5,41	0,001	2,28	5,41	0,320
	2						
Total	10						

Avaliando qual modelo matemático codificado representa melhor a influência do pH e da massa de adsorvente sobre as variáveis q e $\%R$, pode-se observar, a partir de uma análise dos valores de F , que para as duas respostas em estudo no planejamento estrela adotado não se pode determinar um modelo que represente este comportamento, uma vez que os valores de F_c foram menores que os valores de F_t tanto para o modelo linear, quanto para o quadrático, além de se observar também uma falta de ajuste, no caso em que a resposta foi q , tendo em vista que o valor de F_c para este fator foi maior que o valor F_t .

Avaliando pontualmente as tendências dos efeitos principais, dos termos quadráticos e da interação entre os dois, pode-se observar que o valor de P é maior que 0,05 para todos os termos, tanto para quantidade adsorvida, quanto para porcentagem removida, o que mostra que as variáveis pH e massa não influenciaram de forma significativa sobre estas respostas durante a adsorção do furfural.

Os resultados de F e P obtidos após a realização da ANOVA com os dados dos experimentos de adsorção de hidroximetilfurfural para as respostas quantidade adsorvida e porcentagem removida, se encontram presentes na Tabela 5.3.3.

Tabela 5.3.3 – Resultados obtidos após simulação no MINITAB para quantidade adsorvida (q) e porcentagem removida ($\%R$) quando no planejamento utilizou-se vermiculita na adsorção de hidroximetilfurfural

<i>Fontes de Variação</i>	<i>G.L</i>	<i>Valor F_c</i>		<i>Valor P</i>		<i>Valor F_c</i>	
		<i>Resposta q</i>	<i>F_t</i>	<i>Resposta q</i>	<i>F_t</i>	<i>Resposta $\%R$</i>	<i>Resposta $\%R$</i>
Regressão	5	29,77	5,05	0,001	0,23	5,05	0,935
Linear	2	44,18	5,79	0,001	0,04	5,79	0,961
pH	1	0,99		0,366	0,07		0,797
Massa	1	87,38		0,000	0,01		0,936
Quadrado	2	30,17	5,79	0,002	0,45	5,79	0,664
pH²	1	0,66		0,454	0,23		0,649
Massa²	1	58,10		0,001	0,84		0,401
Interação	1	0,14		0,728	0,17		0,701
pH*massa	1			0,728	0,17		0,701
Erro Residual	5						
Falta de ajuste	3	7,69	5,41	0,117	10,58	5,41	0,088
Erro Puro	2						
Total	10						

Na adsorção de HMF, avaliando qual modelo matemático codificado representa melhor a influência do pH e da massa de adsorvente sobre as variáveis q e $\%R$, pode-se observar, a partir de uma análise dos valores de F , que quando a resposta foi q , tanto o modelo quadrático como o linear foram significativos, uma vez que os valores de F_c foram maiores que os valores de F_t , porém devido a falta de ajuste também ter sido significativa estes modelos não representam de forma confiável a influência destas variáveis sobre esta resposta. Já para $\%R$ se observou que os modelos não foram significativos, da mesma forma observada na adsorção do furfural para esta variável resposta, portanto novamente não se pôde determinar um modelo matemático confiável na representação da influência dos fatores em estudos sobre as respostas escolhidas.

Quando se avalia pontualmente as tendências dos efeitos principais, dos termos quadráticos e da interação entre os dois, pode-se observar que o valor de P é menor que 0,05 para a massa e massa², quando a resposta utilizada foi q , o que mostra a influência desta variável no processo de adsorção do HMF. Quando se avalia os valores de P para a porcentagem removida, observa-se que o pH e a massa de adsorvente não influenciaram de forma significativa sobre esta resposta durante a adsorção do furfural.

5.4 Comparativo dos resultados obtidos neste trabalho com os obtidos por outros autores

Devido ao fato de não se encontrar na literatura estudos que utilizem argilas vermiculita e bentonita como adsorventes de inibidores, isolados, uma comparação com estudos realizados utilizando outros métodos de remoção, estando os inibidores presentes em hidrolisados e não na forma sintética em soluções aquosas, não pode ser realizada. Porém, a título de informação alguns resultados podem ser apresentados para uma análise do método estudado neste trabalho e possíveis melhorias podem ser alcançadas com a combinação deste com outros, visando uma maior retenção das substâncias prejudiciais ao processo fermentativo.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos por pesquisadores, interessados na remoção ou diminuição de compostos inibidores presentes em hidrolisados, com os do presente trabalho calculou-se as porcentagens de remoção. Os valores encontrados para a vermiculita natural e organofílica utilizada na remoção de furfural e HMF encontram-se na Tabela 5.4.1

Tabela 5.4.1 – Percentagem de inibidores removidos por vermiculita

Ensaio	Vermiculita natural (R%) (2 ² + 3PtCt)		Vermiculita organofílica (R%) (2 ² + 3PtCt)		Vermiculita natural (R%) (estrela) máximo	
	Furfural	HMF	Furfural	HMF	Furfural	HMF
1	32,213	12,145	31,792	8,335	43,03	23,94
2	38,560	34,203	29,690	34,203	45,23	25,09
3	35,687	8,817	36,246	7,070	37,39	20,72
4	32,370	32,368	31,957	34,313	37,01	26,93
5	9,847	7,382	3,640	12,160	35,81	19,14
6	8,195	8,522	3,419	10,813	38,34	10,56
7	6,804	7,807	3,640	11,231	38,04	17,15
8	-	-			31,63	17,08
9	-	-			37,98	16,56
10	-	-			42,73	13,95
11	-	-			38,36	18,73

Em estudos realizados por CANILHA (2006) utilizando o hidrolisado de palha de trigo, verificou-se uma remoção de quase 100% do furfural e HMF, partindo-se de uma concentração inicial de 0,19 e 0,73 (g/L), respectivamente. Os métodos de variação de pH e de adsorção por carvão ativo foram combinados para remoção destes inibidores.

CARVALHO (2005) também estudou diferentes combinações que consistiram da concentração do hidrolisado operando a 70°C, elevação do pH original do hidrolisado para 3,5 ou 7,0 pela adição de CaO, seguida da adsorção em carvão ativo ou terras diatomáceas com o objetivo de remover inibidores do hidrolisado de aparas de eucalipto. Os resultados mostraram que as quantidades de furfural foram reduzidas em 97,76% durante a etapa de concentração do hidrolisado. Uma redução inferior, porém considerável (30%) do teor deste composto foi observada por MUSSATTO & ROBERTO (2002), após concentrar o hidrolisado hemicelulósico de palha de arroz.

Estudos realizados por CUNHA (2006) mostraram que o tratamento do hidrolisado de cana de açúcar com óxido de cálcio, ácido fosfórico e carvão ativo proporcionou significativa redução nas concentrações dos compostos derivados da degradação de pentoses (furfural) e hexoses (hidroximetilfurfural), na ordem de 97 % e 96 %, respectivamente.

6. Conclusões

Diante dos resultados obtidos nos testes de adsorção de furfural e hidroximetilfurfural utilizando as argilas vermiculita e bentonita, as quais encontram depósitos no estado da Paraíba, pôde-se concluir que as argilas vermiculita conseguiram adsorver uma quantidade maior dos inibidores em estudo, uma vez que as mesmas apresentam maiores área superficial e capacidade de troca catiônica.

Após a realização dos planejamentos fatoriais para verificar a influência do pH e da massa de adsorvente sobre as quantidades de inibidor adsorvida e removida concluiu-se também que como a vermiculita natural obteve resultados semelhantes aos da vermiculita organofílica, tanto para o furfural quanto para o hidroximetilfurfural, a utilização da primeira se torna mais viável, uma vez que para a obtenção da segunda se faz necessário a realização de procedimentos que requerem tempo e a utilização de tratamentos adicionais. Ainda com relação aos planejamentos utilizados, viu-se que a massa de adsorvente influenciou de maneira mais significativa na quantidade adsorvida, exceto para o planejamento 2² utilizando o hidroximetilfurfural, onde o efeito do pH resultou em valores inferiores na quantidade adsorvida para o nível baixo deste fator, pH 4, isto independente da argila utilizada.

Por fim fez-se uma análise dos resultados de remoção de inibidores presentes em diferentes hidrolisados realizados por outros pesquisadores, levando-se em consideração que nenhum estudo semelhante ao realizado neste trabalho, onde se utiliza as argilas vermiculita e bentonita para a adsorção dos inibidores isolados na forma sintética. Com esta análise pôde-se observar que mesmo obtendo valores de remoção na faixa de 40%, abaixo dos resultados obtidos em outros trabalhos, estes resultados podem ser melhorados com a combinação de outras técnicas de remoção de inibidores da fermentação alcoólica.

7. Próximas Etapas

- Realizar um estudo de determinação do tempo máximo de adsorção e isothermas de adsorção tendo como referências os inibidores que provoquem maiores influências de inibições no processo de fermentação alcoólica e/ou o que possui maior concentração nos hidrolisados (em geral nos materiais lignocelulósicos hidrolisados, pela literatura, o furfural e hidroximetilfurfural-HMF)
- Aplicar um modelo matemático simples (Langmuir, Freudlich) para as isothermas de adsorção para o inibidor ou inibidores que mais influencia no processo de fermentação e/ou o que mais foi adsorvido na vermiculita;
- Estudar a utilização de outros adsorventes;
- Realizar um estudo de dessorção, bem como de coadsorção;
- Convalidar os dados com licor hidrolisado.

8. Referências Bibliográficas

AMORIM, L. V. **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**, 2003, 39 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA H. C. Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba, **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30 – 40, 2006

AZHAR, A.F., BERY, M.K., COLCORD, A.R. Factors Affecting Alcohol Fermentation of Wood Acid Hydrolysate. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 11, p. 293-300, 1981.

BARBOSA, C. R.; CÂNDIDO, E. J.; SILVA, J. B. A., **Caracterização dos Compostos Inibidores do Hidrolisado Hemicelulósico de Palha de Cevada Utilizado para Produção Biotecnológica de Xilitol**, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UNICAMP, 2005.

BASTOS, V. D. **Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias**, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p.5-38, março, 2007.

CANILHA, L. **Produção de xilitol no hidrolisado hemicelulósico de palha de trigo**. 2006. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena.

CARDONA C.A.; QUINTERO J.A.; PAZ I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives, **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4754–4766, 2010.

CARVALHO, G. B. M. de **Utilização de Carvão Ativo, Resinas e Terra Diatomácea para o Tratamento do Hidrolisado de Eucalipto na Produção Biotecnológica de Xilitol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

CARVALHO, G. B. M.; GINORIS, Y. P.; CANDIDO, E. J.; CANILHA, L.; CARVALHO, W.; SILVA, J. B. A. Estudo do hidrolisado de eucalipto em diferentes concentrações utilizando evaporação a vácuo para fins fermentativos. **Revista Analytica**, v.1, n.14, p.54-57, 2005.

CGEE, **Relatório de Gestão**, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (Ciência, Tecnologia e Inovação), Brasília, dezembro, 2005.

CHUI, Q. S. H.; Uso de Vermiculita Massapé Paulistana como Adsorvedora de Metais, **Engenharia Sanitária Ambiental**, Vol.10 - Nº 1, p. 58-63, jan/mar 2005

CORTEZ, D. V. **Influência dos Produtos de Degradação da Lignina na Bioconversão de Xilose em Xilitol por *Candida guilliermondii***. 2005. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Biotecnologia, Lorena.

CUNHA, M. A. A. da, **Bioprodução de xilitol a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar em sistemas com células de *Candida guilliermondii* imobilizadas em hidrogéis de álcool polivinílico**. 2006. Tese (doutorado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena.

DUARTE, H. C. **Hidrólise do bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado**. 1989. 112 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FRANÇA, S.C.A.; LUZ, A.B. **Utilização da Vermiculita como Adsorvente de Compostos Orgânicos Poluentes da Indústria do Petróleo**, Comunicação Técnica elaborado para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife, CETEM, Rio de Janeiro, 2002.

FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R. ; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos, **Cerâmica**, 54, p. 77-85, 2008.

GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. de A.; FREIRE, J. A. Estudo Comparativo Da Composição Química e as Variedades de Argilas Bentoníticas da Região de Boa Vista, Paraíba. **Revista de Geologia**, Vol. 16, nº 1, 35-48, 2003

LARSSON, S.; PALMQVIST, E.; HÄGERDAL, B.H.; TENGBORG, C.; STENBERG, K.; ZACCHI, G.; NILVEBRANT, N.O. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. **Enzyme and Microbial Technology**, v.24, p.151-159, 1999.

MACEDO, I. C.; **Estado da arte e tendências tecnológicas para energia**, Secretaria Técnica do Fundo Setorial de Energia, 2003.

MAGACHO, A. L. F. **Avaliação de técnicas de separação combinadas para a purificação de xilose visando a obtenção de bioprodutos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena, Lorena.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência Físico-química) – Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review, **Bioresource Technology**, v. 93, p.1-10, 2004.

OLIVEIRA, M. M. de; **Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em vermiculita e suas caracterizações.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. Departamento de Química, João Pessoa.

OSTROWSKI, A. P.; VARGAS, F.; PIZZINATTO, L. E.; ARAUJO, J. H. B. Obtenção de álcool etílico a partir de amido de mandioca. In: Mostra de Iniciação Científica e Tecnológica Interdisciplinar (MICTI), I, 2006, Camboriú, SC. **Anais do I MICTI**, Camboriú: Colégio Agrícola de Camboriú/UFSC, 2006. p. 1-21.

PARAJÓ, J.C., DOMÍNGUEZ, H., DOMÍNGUEZ, J.M. Biotechnological Production of Xylitol. Part. 3: Operation in Culture Media Made from Lignocellulosic Hydrolysates. Review. **Bioresearch Technology**, v. 66, p.25-44, 1998.

PFEIFER, P.A., BONN, G., BOBLETER, O. Influence of biomass degradation products on the fermentation of glucose to ethanol by *Saccharomyces carlsbergensis* W 34. **Biotechnology Letters**, v. 6, n. 8, p. 541-546, 1984.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. da; Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos, *Cerâmica*, 50, p.190-196, 2004.

ROSSELL, C. E. V. **III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise para Produção de Etanol**, UNICAMP, 2007.

ROSSELL, C. E. V. Conversion of lignocellulose biomass (bagasse and straw) from the sugar-alcohol industry into bioethanol. **Industrial Perspectives for Bioethanol**. Ed. Telma Franco, 2006. Cap. 8, p.123-142.

SALIBA, E. de O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D.; Ligninas – Métodos de Obtenção e Caracterização Química, **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SANCHEZ, B.; BAUTISTA, J. Effects of furfural and 5-hydroxymethylfurfural on the fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* and biomass production from *Candida guilliermondii*. **Enzyme Microbial and Technology**, v.10, p.315-318, 1988.

SANTANA, J. C. C. **Análise cromatográfica e identificação de marcadores de envelhecimento de documentos gráficos**, Dissertação (Mestrado em Bioorgânica) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

SANTOS, C. P. F. dos; MELO, D. M. A.; MELO M. A. F.; SOBRINHO E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução, **Cerâmica**, 48 (308) Out/Nov/Dez 2002.

SILVA, A. R. V. ; FERREIRA H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, pp. 26-35, 2008.

SILVA JR. U. G. da; AQUINO F. de M.; COSTA C. **Hidrofobização de Vermiculita a Partir de Gordura Vegetal**, II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, Paraíba, João Pessoa – 2007.

SILVA, S. S. **Remoção de Cádmio e Chumbo por Adsorção em Minerais Micáceos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, F. T. da, **Obtenção de Insumos Químicos a Partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana**. Tese de doutorado, UNICAMP, 1995.

SZCZODRAK, J.; FIEDUREK J. Technology For Conversion Of Lignocellulosic Biomass to Ethanol, **Biomass and Bioenergy**, Vol. 10, Nos S/6, pp. 367-375, 1996.

TAMANINI, C.; HAULY, M. C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol, **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 25, n. 4, p. 315-330, out./dez. 2004.

UGARTE, J. F. DE O.; MONTE, M. B. de M. **Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado**, Comunicação Técnica elaborada para a Série Tecnologia Ambiental – STA 34, CETEM, Rio de Janeiro, 2006.

UGARTE, J. F. DE O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, C. A. F. **Vermiculita**, Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, Cap. 32, p. 677 a 698, CETEM, Rio de Janeiro, 2005.

WENG, Y. H.; WEI H.J.; TSAI, T.Y.; LIN, T. H.; WEI. T.Y.; GUO, G.L.; HUANG, C.P. Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolyzates by nanofiltration, **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4889–4894, 2010.