



**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA**  
**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA**  
**PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**



**CYNTIA ESPOSTI VELOSO MACHADO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA  
REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS A PARTIR DE RESINA DE  
POLIURETANO E BIOMASSAS VEGETAIS**

**VOLTA REDONDA**

**2021**

**CYNTIA ESPOSTI VELOSO MACHADO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA  
REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS A PARTIR DE RESINA DE  
POLIURETANO E BIOMASSAS VEGETAIS**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, na área de concentração de Processamento e caracterização de materiais reciclados, compósitos, nanomateriais e biomateriais, linha de pesquisa em Materiais Compósitos.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

VOLTA REDONDA

2021

### FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

M149d Machado, Cyntia Esposti Veloso

Desenvolvimento de caracterização de materiais para remoção de compostos fenólicos de resina de poliuretano e biomassas vegetais. / Cyntia Esposti Veloso Machado. - Volta Redonda: UniFOA, 2021. 71 p.: Il

Orientador (a): Bruno Chaboli Gambarato

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2021

1. Materiais - dissertação. 2. Adsorção. 3. Serragem. 4. Descontaminação de águas. I. Gambarato, Bruno Chaboli. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



**CYNTIA ESPOSTI VELOSO MACHADO**

Desenvolvimento e caracterização de materiais para remoção de compostos  
fenólicos a partir de resina de poliuretano e biomassas.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE  
"MESTRE EM MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO  
PROFISSIONAL EM MATERIAIS

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato  
Presidente / UniFOA

Prof. Dr. Izabel de Oliveira da Mota  
Examinador externo / UniFOA

Prof. Dr. Heitor Buzetti Simões Bento  
Examinador externo / UNESP

Maio de 2021.

**Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Materiais**

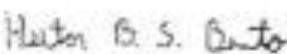
**ATA PARA A DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

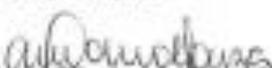
No vigésimo oitavo dia do mês de maio do ano de 2021, às 14h00, realizou-se nas dependências do PROMES no Campus Oléio Galotti, do Centro Universitário de Volta Redonda, a sessão virtual de Defesa da Dissertação da Mestranda **Cyntia Esposti Veloso Machado**, intitulada: **"Desenvolvimento e caracterização de materiais para remoção de compostos fenólicos a partir de resina poliuretano e biomassas"**. A respectiva aluna ingressou no Programa no segundo semestre de 2017. O mestrando concluiu os créditos exigidos para obtenção do título de Mestre, segundo os registros constantes nos arquivos da secretaria do Mestrado. Os trabalhos foram dirigidos pelo Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, na qualidade de orientador. A Banca Examinadora foi constituída pelo Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, na qualidade de presidente, Prof. Dr. Isabel de Oliveira Mota, como examinador externo e o Prof. Dr. Heitor Buzetti Simões Bento, como examinador externo. Encerrada a defesa, os examinadores expediram o parecer final sobre a dissertação, que foi considerada aprovada tendo sido feitas as seguintes menções: atender as solicitações da banca examinadora.

Volta Redonda, 28 de maio de 2021.

  
Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato  
Presidente da Banca

  
Prof. Dr. Isabel de Oliveira da Mota  
Examinador interno

  
Prof. Dr. Heitor Buzetti Simões Bento  
Examinador externo

  
Ana Maria Oliveira de Carvalho Souza  
Secretária do PROMES/MeMat

Estou ciente que, conforme a regulamentação vigente do MEMAT, o prazo para a entrega das versões finais da dissertação e do produto é de até 30 (trinta dias) após a data de defesa.

Em, 28 de maio de 2021.

  
Cyntia Esposti Veloso Machado

## DEDICATÓRIA

Ao meu querido esposo Eduardo Richelli Machado, pela paciência, respeito e carinho. Obrigada por entender minhas ausências neste período de crescimento profissional.

Aos meus pais José Erivaldo Veloso e Célia Maria E. Veloso, por sempre acreditarem e me incentivarem a alcançar meus sonhos.

Minha amada irmã Elizabeth Esposti Soares, pela amizade e sempre poder contar com sua ajuda.

Espero retribuir e compensar todo o carinho, apoio, orações e dedicação que constantemente me oferecem. À vocês dedico este trabalho! Amo vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por cada vitória concedida durante o curso, por seu amor e zelo, por não me deixar desistir mesmo diante das dificuldades.

Agradeço a toda minha família, pelo carinho, paciência e compreensão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, pelos ensinamentos científicos, dedicação e confiança a mim creditada durante sua orientação nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago, pela competência científica, amizade e apoio dado durante os estudos.

Aos demais professores do programa que agregaram conteúdo ao meu crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Msc. Anderson Gomes, pelas contribuições e conhecimentos científicos agregados e pela amizade de sempre.

Aos meus amigos e colegas de turma do mestrado que tornaram essa etapa mais leve; muito obrigada pelos momentos de estudo e descontração Ariana Carmem A. da Costa, Rafael Camargo Cardoso, Vanessa da Silveira Fernandes, Felipe M.M. da Silva (Vinícius). Que cada um de nós realize seu sonho!

Ainda aos amigos André Phillipe S. Batista, Lais Ramos. Z. S. Castro, Michelle Guimarães dos Santos e “Geisas” por me acompanharem nesta etapa tão importante sempre me oferecendo sua amizade e companheirismo!

Aos técnicos de laboratório do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), os amigos Luciano M. Rodrigues e Dirceu Hartung C. Coutinho, por cada momento de contribuição durante o curso.

Ao técnico de laboratório da Universidade Federal Fluminense (UFF), Emerson Ferreira da Silva, por auxiliar nos ensaios de metalização.

Enfim a todos que de alguma forma contribuíram para esta realização.

## EPÍGRAFE

“Pois o Senhor é quem dá sabedoria;  
de sua boca procedem o  
conhecimento e o discernimento”.

Provérbios 2:6

“Aprender a partir de ontem, viver para  
hoje, esperança do amanhã. O mais  
importante é não parar de fazer  
perguntas”.

Albert Einstein

MACHADO, C.E.V. **Desenvolvimento e caracterização de materiais para remoção de compostos fenólicos a partir de resina de poliuretano e biomassas vegetais.** 2021. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais). – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2021.

## RESUMO

Ponderando sobre a preocupação mundial acerca da relevância em preservação dos recursos naturais, enfatizando os recursos hídricos, fonte de sobrevivência para seres vivos, essencial em diversos processos industriais, observa-se a cada dia debates procurando meios estratégicos sustentáveis, capazes de minimizar a escassez e as contaminações de água. As contaminações por fenol provocam um cenário ainda mais crítico sobre as águas de efluentes, e atrapalham também em processos, como por exemplo a geração de etanol de segunda geração (etanol 2G), novamente agredindo o meio ambiente e levantando problemas socioeconômicos. A partir de tais problemáticas em torno do fenol e seus impactos sociais, econômicos e ambientais, buscou-se neste trabalho o desenvolvimento de um material adsorvedor à base de biomassas como: celulose, serragem e carvão a partir da serragem ou de resina poliuretana, para aplicação estratégica na retenção de fenóis. Os produtos foram testados utilizando uma bomba peristáltica por onde a solução de fenol a  $1 \text{ g.L}^{-1}$  percolou até a filtragem individual de cada filtro sendo coletadas alíquotas de 20ml em 20ml e lidas em aparelho espectrofotômetro em 280 nm. Nas análises de adsorção, a serragem apresentou redução de compostos fenólicos em 95,8% nas amostras, a celulose microcristalina uma redução mínima de 95% e o carvão possuindo os maiores valores em no mínimo adsorção de 97,5% de fenol. Todos os testes realizados com a resina PU não apresentaram resultados satisfatórios, sendo necessário um estudo futuro mais aprofundado da relação química estrutural entre o poliuretano e os anéis aromáticos fenólicos. As biomassas foram caracterizadas termicamente através de análises de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória de varredura (DSC), foram observados valores de conversão da serragem de 20% a 70% nas faixas de  $192,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $352,67 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; e no PU de 20% à 60% em faixas de  $123,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $210,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A energia de ativação necessária na serragem para as etapas de desidratação do material até a degradação foram superiores às do PU, indicando ser necessária maior energia para fornecer a clivagem de tais ligações, inferindo a possibilidade de aplicações tecnológicas ao material. Os estudos apontaram que as biomassas utilizadas como materiais filtrantes foram capazes de minimizar os efeitos negativos ocasionados por fenóis, sendo o carvão a biomassa mais apropriada neste trabalho por apresentar maior eficiência adsorvedora.

**Palavras-chave:** Adsorção, Serragem, Descontaminação de Águas

MACHADO, C. E. V. **Desenvolvimento e caracterização de materiais para remoção de compostos fenólicos a partir de resina de poliuretano e biomassas vegetais.** 2021. Dissertation (Professional Master of Material) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2021

### ABSTRACT

Pondering the global concern about the relevance of preserving natural resources, emphasizing water resources, a source of survival for living beings, essential in various industrial processes, debates are observed every day looking for sustainable strategic means, capable of minimizing scarcity and the water contaminations. Phenol contamination causes an even more critical scenario on effluent waters, and also hinders processes, such as the generation of second generation ethanol (2G ethanol), again harming the environment and raising socioeconomic problems. Based on these problems around phenol and its social, economic and environmental impacts, this work sought the development of a biomass-based adsorbent material such as: cellulose, sawdust and coal from sawdust or polyurethane resin, for strategic application in the retention of phenols. The products were tested using a peristaltic pump through which the phenol solution at  $1 \text{ g.L}^{-1}$  percolated until the individual filtration of each filter was collected aliquots of 20 ml in 20 ml and read in a spectrophotometer apparatus at 280 nm. In adsorption analyses, sawdust showed a reduction of phenolic compounds by 95.8% in the samples, microcrystalline cellulose a minimum reduction of 95% and coal had the highest values in at least adsorption of 97.5% phenol. All tests performed with PU resin did not present satisfactory results, and a further study of the structural chemical relationship between polyurethane and phenolic aromatic rings is necessary. Biomass was thermally characterized by thermogravimetry (TGA) and exploratory scanning calorimetry (CSD) analyses, sawdust conversion values from 20% to 70% were observed in the ranges from  $192.85 \text{ kJ.mol}^{-1}$  to  $352.67 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; and PU from 20% to 60% in ranges from  $123.62 \text{ kJ.mol}^{-1}$  to  $210.63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . The activation energy required in the sawdust for the dehydration steps of the material until degradation were higher than those of the PU, indicating that greater energy is needed to provide the cleavage of such connections, inferring the possibility of technological applications to the material. The studies showed that the biomasses used as filtering materials were able to minimize the negative effects caused by phenols, with charcoal being the most appropriate biomass in this work, as it presents greater adsorbent efficiency.

**Keywords:** Adsorption, Sawdust, Water Decontamination

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Fórmula estrutural dos principais compostos fenólicos presentes nos hidrolisados ácidos lignocelulósicos .....	24
<b>Figura 2.</b>	Representação de alguns compostos fenólicos .....	25
<b>Figura 3.</b>	Principais compostos fenólicos inibidores de fermentação .....	26
<b>Figura 4.</b>	Hidrólise dos polissacarídeos e formação de subprodutos em meio ácido.....	27
<b>Figura 5.</b>	Estrutura vista no microscópio eletrônico de varredura (MEV) de um compósito de 10% de fibra + PU, mostrando os poros do material.....	30
<b>Figura 6.</b>	Estrutura de parede celular de biomassas lignocelulósicas. ....	33
<b>Figura 7.</b>	Estrutura da celulose indicando a região cristalina e amorfa.....	34
<b>Figura 8.</b>	Resina de poliuretano desenformada após 24h .....	36
<b>Figura 9.</b>	Celulose microcristalina utilizada no estudo .....	37
<b>Figura 10.</b>	Serragem (mistura de virola e cedrinho).....	37
<b>Figura 11.</b>	Fluxograma de trabalho .....	39
<b>Figura 12.</b>	Reação entre o polioli e o isocianato formando a resina de poliuretano	40
<b>Figura 13.</b>	Carvão obtido a partir de serragem após 1h em forno mufla.....	40
<b>Figura 14.</b>	Ensaio de adsorção do filtro à base de carvão com auxílio de bomba peristáltica.....	41
<b>Figura 15.</b>	Ensaio de adsorção.....	42
<b>Figura 16.</b>	Espectrofotômetro marca Femto Plus 700.....	43
<b>Figura 17.</b>	Termobalança Perkin Elmer modelo STA-6000.....	43
<b>Figura 18.</b>	Perda de massa da serragem com razão de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte.....	47
<b>Figura 19.</b>	Curvas DTG / TGA da serragem, com razão de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte .....	48
<b>Figura 20.</b>	Perda de massa do PU, com razão de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte.....	48
<b>Figura 21.</b>	Curvas DTG / TGA do PU, com razão de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte.....	49
<b>Figura 22.</b>	Perda de massa do carvão com razão de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte.....	49
<b>Figura 23.</b>	Curvas DTG / TGA do carvão, com razão de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte .....	50
<b>Figura 24.</b>	Mudanças observadas na energia de ativação da biomassa e do PU analisados sob temperatura inerte durante o processo de perda de massa.....	52
<b>Figura 25.</b>	Curva de calibração espectrofotométrica a 280 nm das soluções de fenol.....	55
<b>Figura 26.</b>	Comportamento de adsorção de fenol - serragem.....	57
<b>Figura 27.</b>	Comportamento de adsorção de fenol - celulose microcristalina.....	58
<b>Figura 28.</b>	Comportamento de adsorção de fenol - carvão de serragem.....	59
<b>Figura 29.</b>	Comparação do comportamento de adsorção de fenol por diversos materiais testados.....	60

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Tabela Comparativa de temperatura máxima de degradação entre biomassas.....46
- Tabela 2.** Energia de ativação em diferentes pontos de conversão – serragem.....51
- Tabela 3.** Energia de ativação em diferentes pontos de conversão – PU.....51
- Tabela 4.** Parâmetros termodinâmicos da casca seca de laranja, serragem e PU, sob atmosfera inerte no ponto de conversão de 50%.....54

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DSC Diferencial)	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Análise de Calorimetria Exploratória
Ea	Energia de Ativação
MeMat	Mestrado Profissional em Materiais
Nm	Nanômetros
ONU	Organização das Nações Unidas
PU	Poliuretano
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
UFF	Universidade Federal Fluminense
UniFOA	Centro Universitário de Volta Redonda
$\Delta G^\circ$	Variação de Energias Livres de Gibbs
$\Delta H^\circ$	Variação de Entalpia
$\Delta S^\circ$	Variação de Entropia
A (s <sup>-1</sup> )	Fator pré-exponencial

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1.	IMPORTÂNCIA DA ÁGUA FRENTE AOS IMPACTOS AMBIENTAIS.....	16
1.2.	ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (ETANOL 2G) .....	17
2.	OBJETIVOS.....	18
3.	JUSTIFICATIVA .....	19
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1.	PROBLEMÁTICA DA ÁGUA.....	20
4.2.	COMPOSTOS FENÓLICOS .....	21
4.2.1.	POLUIÇÃO POR COMPOSTOS FENÓLICOS.....	21
4.3.	FORMAÇÃO DE INIBIDORES NA OBTENÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (2G).....	22
4.3.1.	INIBIÇÃO DOS PROCESSOS FERMENTATIVOS POR COMPOSTOS FENÓLICOS.....	24
4.3.2.	ESTRATÉGIAS DE DESTOXIFICAÇÃO .....	28
4.4.	ADSORVEDORES .....	29
4.4.1.	POLÍMEROS .....	29
4.4.1.1.	RESINAS DE POLIURETANO.....	31
4.4.2.	BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS .....	32
5.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
5.1.	CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	35
5.2.	MATERIAIS .....	35
5.2.1.	POLIURETANO (PU) .....	35
5.2.2.	CELULOSE MICROCRISTALINA .....	36
5.2.3.	SERRAGEM.....	37
5.2.4.	SOLUÇÕES DE FENOL .....	38
5.3.	MÉTODOS .....	38
5.3.1.	PREPARO DA RESINA .....	39
5.3.2.	PREPAROS DAS BIOMASSAS.....	40
5.4.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	41
5.5.	CARACTERIZAÇÕES.....	42
5.5.1.	ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA .....	42
5.5.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	43
5.5.3.	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	44

<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>6.1. ANÁLISE DE TERMODEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS.....</b>	<b>45</b>
<b>6.1.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA TERMODEGRADAÇÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>6.2. ENSAIOS DE DESTOXIFICAÇÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>6.2.1 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE FENOL .....</b>	<b>55</b>
<b>6.2.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>8. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>64</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. IMPORTÂNCIA DA ÁGUA FRENTE AOS IMPACTOS AMBIENTAIS

Um dos recursos naturais mais indispensáveis desde os primeiros organismos unicelulares até a origem do homem, a água, possui aplicabilidade em diversas atividades produtivas desde os tempos a.C. É fato que a velocidade e a capacidade de renovação deste recurso estão diminuindo, ao passo que sua utilização, muitas vezes sem consciência e preservação, está aumentando (GRAZIANO, 2017).

Brito (2008), já falava sobre uma estimativa de escassez de água nas próximas décadas capaz de afetar cerca de dois terços da humanidade. O que justifica-se pelo crescimento populacional principalmente nas áreas urbanas, assim como o desenvolvimento econômico e alterações climáticas, forçando o homem a encontrar um equilíbrio para uma gestão eficiente dos recursos hídricos.

Outras questões relevantes que impedem a utilização de águas, são as contaminações recorrentes em nascentes e córregos. Com isso, buscou-se focar neste trabalho a contaminação especificamente por fenol.

Da grande preocupação envolvida em torno dos impactos ambientais causados pelo fenol, tanto para o cenário atual quanto para as gerações futuras, surge este estudo, que visa procurar maneiras de adsorver tal substância do meio fluvial, permitindo redução deste tipo de contaminação e maior proveito dessas águas.

Os compostos fenólicos possuem um amplo papel em fabricações de insumos agrícolas, pesticidas, fungicidas; podem ser encontrados em concentrações variadas em fluentes de vários processos industriais, como coqueificação do carvão, no branqueamento da celulose, onde são encontrados os clorofenóis; nas resinas fenólicas, epóxidas e poliamidas; também em indústrias farmacêuticas, têxteis, refinarias de petróleo, fabricação de laminados decorativos, entre outros (ROTTA, 2015).

## 1.2. ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (ETANOL 2G)

Em paralelo ao problema da crise hídrica, é notória a corrida afim de combater uma crise do etanol. A grande utilização do álcool, coloca em xeque mais uma vez o tempo de recuperação de recursos naturais como a cana-de-açúcar, milho, beterraba entre outras matérias-primas.

Com isto uma opção é a obtenção do etanol de segunda geração (etanol 2G), que é produzido através de fermentados de biomassas. Mas este método para se conseguir álcool sem maiores derrubadas de cana-de-açúcar, enfrenta o problema de restrições onde parte do processo inibe a fermentação devido a presença de fenóis (BONASSA et al., 2015; ALVIRA;et al., 2010; ZANARDI; JÚNIOR, 2016).

Quando analisado, observa-se que o fenol, substância aromática, possui uma influência negativa em ambos pontos citados aqui, tanto no aspecto ambiental quanto no econômico. Provocando tanto relações preocupantes aos organismos vivos dependentes destes corpos hídricos, quanto à geração alternativa de álcool necessária para produção, transporte, etc.

Diante de ambas vertentes objetivou-se neste trabalho o desenvolvimento de materiais de baixo custo que fossem capazes de adsorver os compostos fenólicos nos corpos hídricos e nos processos industriais.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver e caracterizar um material capaz de promover a descontaminação de soluções aquosas contendo fenol, por meio de filtração realizando modificações nos materiais – espuma de poliuretano, serragem de madeira e celulose. Optou-se por trabalhar com soluções contendo fenol, pois esta molécula mais simples representa uma gama de compostos fenólicos e se comporta quimicamente da mesma forma.

Para alcançar tal objetivo, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Validação de um método analítico para determinação da concentração de fenol em solução aquosa por espectrofotometria;
- Modificação física e/ou química dos materiais – espuma de poliuretano e serragem de madeira;
- Caracterização dos materiais por análise termogravimétrica;
- Realização de ensaios de adsorção de compostos fenólicos utilizando a espuma de poliuretano, a serragem de madeira extraída, carvão de serragem e celulose microcristalina comercial.

### **3. JUSTIFICATIVA**

Este trabalho se justifica pela possibilidade da utilização de materiais residuais na remoção por adsorção de compostos fenólicos. Atualmente, os métodos tradicionais para realização deste tratamento envolvem etapas com alto custo e o emprego de subprodutos industriais pode contribuir para o desenvolvimento de um sistema mais barato e ambientalmente sustentável.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1. PROBLEMÁTICA DA ÁGUA

Devido à grande relevância da água, surgem cada vez mais, grandes debates mundiais procurando achar um meio de preservá-la. Fonte de sobrevivência para seres vivos, essencial em diversos processos industriais, citada na história como fator de guerras, presente no cotidiano nas mais diversas tarefas, um líquido até hoje insubstituível por completo, o que é justificável por sua versatilidade (FACO, 2018; BANDEIRA, 2018; SANTOS, 2018).

Este líquido tão precioso possui fundamental importância na manutenção e equilíbrio do planeta, que apresentando um volume em torno de aproximadamente 1,4 bilhão de km cobrindo 71% da superfície da Terra (BACCI; PATACA, 2008; MANO et al., 2010). Porém, apenas 2,6% de toda água potável do mundo está disponível para consumo humano, pois a maior parte se encontra nas geleiras e nas águas salgadas, o que inviabiliza sua utilização por serem processos de alto custo (GRAZIANO, 2017).

A escassez e a contaminação de ecossistemas aquáticos são uma preocupação mundial de caráter premente. A Organização das Nações Unidas (ONU) separa um dia especialmente para reunir líderes para tratar do tema (GRAZIANO, 2017).

No Rio +20 de 2012, foram relatados dados preocupantes sobre como as populações são e serão ainda mais impactadas pela falta de água. No evento, vários dados alarmantes em relação à escassez absoluta de água, desastres relacionados com a falta desta, além de problemas de saneamento, foram mencionados, confirmando o cenário atual e futuro (RIO + 20, 2012).

Em 2016, o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos, alertava sobre o aumento da intensificação pela disputa pela água. Setores como agricultura, ecossistemas, assentamentos humanos, indústrias e produção de energia, entrariam em colapso. A segurança energética e alimentar e potencialmente a segurança geopolítica, provocariam migrações em várias escalas. Pontos críticos como África, Ásia, América Latina e Oriente Médio, particularmente,

sofreriam ainda mais com os impactos relacionados à água (ONU BR NAÇÕES UNIDAS DO BRASIL, 2016).

Em 2017, a ONU abordou questões relacionadas aos problemas residuais. Atualmente, mundialmente, apenas 20% desses resíduos passam por tratamento sanitário, os outros 80% voltam à natureza em indevidas condições de uso, levando poluição, contaminação e acarretando doenças (ONU; ANA, 2017).

Verifica-se, então, que ainda há muitos problemas envolvendo contaminação dos efluentes por motivos como os resíduos de processos fabris, dejetos humanos, restos de objetos, entre outros. Dentre os resíduos de processos industriais, podem ser citados fenóis e cresóis, que, mesmo em baixas concentrações, apresentam de grande toxicidade (MORI; CASSELA, 2009; CUNHA, 2005; HIRSHFIELD; TERZULLI; O'BYRNE, 2003; GUILARDUCI et al., 2006).

## 4.2. COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos, largamente encontrados na natureza, são compostos orgânicos possuindo uma hidroxila ligada diretamente a um núcleo aromático. O representante mais simples e importante da classe é o fenol (fórmula  $C_6H_5OH$ ) (CUNHA, 2005; BARBOSA, 2014).

Há uma preocupação em torno dos compostos fenólicos, pois apresentam a capacidade de modificar o interior celular e causar sua destruição. Com isso comprometemo ecossistema aquático e terrestre, e prejudica a utilização de alguns rios para com o abastecimento à comunidades (FACO, 2018).

### 4.2.1. Poluição por compostos fenólicos

Como é responsabilidade ambiental de todos, o controle da poluição da água é necessário para equilibrar os níveis de qualidade compatíveis com sua utilização (BURITI, 2014; BARBOSA, 2014).

A preocupação com a forma que indústrias devolvem aos rios as águas utilizadas em processos fabris é imensa, pois o fenol afeta o ar, o solo, a água subterrânea, as águas doces, salinas e salobras, assim como os efluentes.

A legislação ambiental segundo a Resolução CONAMA nº 430/2011, afirma que, o limite máximo tolerável de fenóis totais lançados em efluentes é de 0,5 mg/L  $C_6H_5OH$  e o padrão estabelecido para corpos receptores enquadrados na classe II não deve exceder de 0,002 mg/L (CONAMA, 2011; INEA, 1986; RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430/2011).

Em sua ficha de informação toxicológica contida na CETESB (2017), encontram-se os sinais e sintomas da exposição aguda a altas concentrações da substância. A exposição pode afetar vários sistemas e causar efeitos neurológicos, musculares, renais e hepáticos. Dentre elas, incluem arritmias cardíacas, problemas respiratórios, musculares, coordenação, convulsão e como. Ainda ressalta quanto à exposição prolongada ao composto, que pode produzir efeitos hepáticos, emagrecimento progressivo, diarreia, vertigem, salivação, urina escura e irritação gástrica.

Quanto a poluição por resíduos industriais, pode ser entendido, por aqueles provenientes de processos industriais nas mais diversas formas e suas características físicas, químicas ou microbiológicas não se assemelham aos resíduos domésticos, compreendendo elementos e substâncias como: cinzas, lodos, óleos, materiais alcalinos ou ácidos, escórias, poeiras, borras, substâncias lixiviadas e demais efluentes líquidos, também compreendem as emissões gasosas contaminantes atmosféricos (BANDEIRA, 2018; BURITI, 2014; BARBOSA, 2014).

#### 4.3. FORMAÇÃO DE INIBIDORES NA OBTENÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (2G)

O etanol ou álcool etílico é um álcool de forma molecular  $C_2H_5OH$ , obtido por via destilatória, sintética ou fermentativa (ZANARDI; JÚNIOR, 2016).

Por se tratar de um biocombustível, Zanardi e Junior (2016), explicam que a obtenção pode ser a partir de fermentados de açúcares presentes em matérias-primas

vegetais (cana-de-açúcar, beterraba, melão etc), amilácea (milho, arroz, mandioca, etc.) e celulósica (madeira, resíduos agrícolas, etc.) e que no Brasil e os EUA a produção de etanol por via fermentativa é a mais difundida.

O etanol, é muito utilizado e de grande importância seja nos combustíveis para carros (principalmente pelo fato de ser menos poluente, se comparado à gasolina), solventes para ampla utilidade ou ainda insumo para indústrias químicas (BORGES, 2018; SILVA, 2018).

Pensando no possível esgotamento de combustíveis fósseis, o aumento da emissão de gases geradores do efeito estufa, assim como as oscilações presentes nos cenários político, econômico e social, aliados à crescente demanda energética no país, desperta-se uma preocupação global, em que a busca por alternativas visando a sustentabilidade e o uso racional dos recursos é notória (BORGES, 2018; SILVA et al., 2018).

Uma forma de atender a demanda de etanol sem maiores produções de cana é a obtenção de etanol de segunda-geração (2G), que tem sido apontada como uma alternativa de grande potencial para a indústrias sucro-alcooleiras, sem a necessidade de maior plantio e outros danos ambientais como uso de defensivos agrícolas que trazem consigo mais compostos fenólicos (FREITA, 2017). Para isso, utiliza-se o processo de hidrólise ácida ou enzimática dos subprodutos da usina, como o bagaço e a palha de cana para obter um hidrolisado rico em açúcares fermentescíveis (ALVIRA et al., 2010).

Este processo pode contribuir com um aumento no custo de produção do etanol, uma vez que acrescenta etapas no processo industrial, que são, em geral, realizadas sob elevadas temperaturas e com uso de insumos químicos. Além disso, a hidrólise produz substâncias que atuam diminuindo o rendimento e a eficiência da etapa de fermentação (BONASSA et al., 2015).

Segundo Canilha (2012), durante a hidrólise ácida, diversos produtos de oxidação se formam, devido aos fatores de pH ácido, temperatura e pressão. Na grande maioria, estes produtos são formados a partir de reações em meio ácido que ocorrem com os carboidratos e com os produtos de hidrólise da lignina, componentes presentes em todas as biomassas vegetais. Os furanos ou compostos fenólicos, são exemplos destas reações, que ainda geram substâncias capazes de inibir a fase de

fermentação alcoólica, reduzindo o rendimento e produtividade de etanol, entre outros como mostra a figura 1.

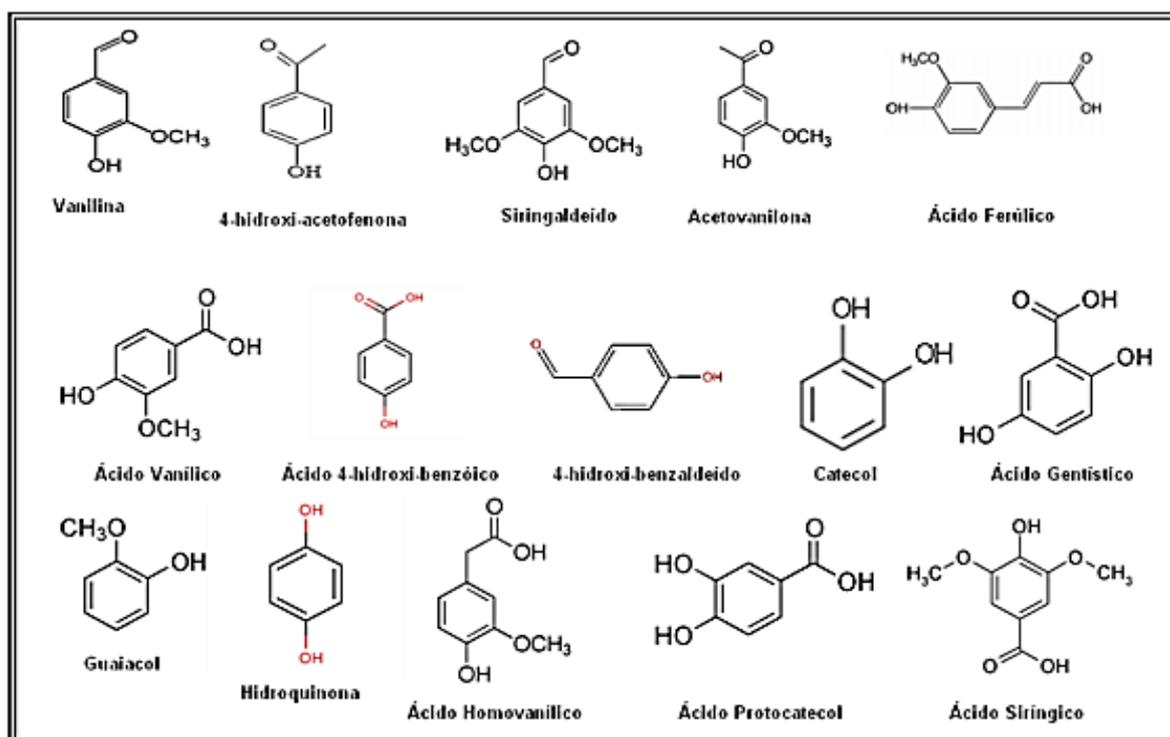


Figura 1. Fórmula estrutural dos principais compostos fenólicos presentes nos hidrolisados ácidos lignocelulósicos  
FONSECA (2009).

#### 4.3.1. Inibição dos processos fermentativos por compostos fenólicos

Tendo como sua estrutura mais simples o fenol (hidroxibenzeno, figura 2), os compostos fenólicos também são chamados de derivados de ácido carbólico, ácido fenólico ou ácido fênico. Apresentam-se sob a forma de cristais e possuem odor característico. Descobertos em 1834 por Runge, isolando-o do alcatrão da hulha (CUNHA, 2005).

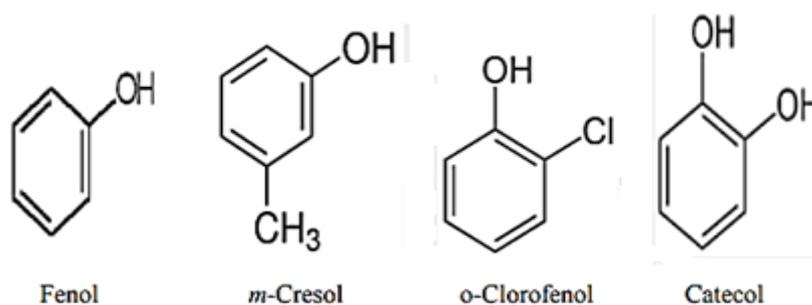


Figura 2. Representação de alguns compostos fenólico  
ROTTA (2015).

Os compostos fenólicos estão presentes em efluentes de diversas indústrias, tais como: refinarias, processamento de carvão de coque, produtos farmacêuticos, plásticos, bem como indústrias de pesticidas, tintas e papel (BARBOSA, 2014). Por serem solúveis em água e altamente móveis, podem atingir com rapidez as fontes de água, causando problemas de toxicidade para espécies aquáticas, bem como gosto e odor desagradáveis em águas de abastecimento público, mesmo quando presentes em baixas concentrações.

Por esse motivo, estes compostos foram incluídos na lista dos poluentes de risco pelo órgão americano a Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency, EPA*). Apresentam alta toxicidade aos organismos vivos devido à sua ação na membrana biológica afetando a integridade e seletividade (BARBOSA, 2014).

Em processos fermentativos, inibem o crescimento celular e reduzem significativamente o rendimento e a produtividade na obtenção de etanol (Zanardi; Júnior, 2016; Ferraz, 2010; Allen et al., 2010; Cortez; Roberto, 2010; Grzenia, Wickramasinghe, 2010) e xilitol (o xilitol é um poliálcool de grande importância industrial capaz de substituir a sacarose. Leveduras como *Candida guilliermondii*, *Debaryomyces hansenii* e *Candida parapsilosis*, são consideradas boas produtoras desta substância (ZANCANARI, 2012; ASANO, 2014).

Os compostos fenólicos ou polifenólicos estão presentes nas etapas de fermentação para a produção do etanol de segunda geração. Durante a hidrólise ácida são obtidos os açúcares fermentescíveis das biomassas e, junto destes compostos,

inibidores como furanos e fenóis, o que é explicado devido a combinação de pH baixo e altas temperaturas geradoras de produtos de degradação. Os compostos fenólicos são formados a partir das reações da lignina em meio ácido, que, por meio da formação de carbocátion, sofre hidrólise parcial de suas cadeias polifenólicas, formando diversos compostos, cujas principais estruturas estão mostradas na figura 3. Já as hexoses e pentoses sofrem, em meio ácido, reações de desidratação que produzem 5-hidroxiacetilfurfural e furfural. Estes produtos, por sua vez, podem ser degradados a ácidos alifáticos como mostra a figura 4 (FERRAZ, 2010; GOMES, 2015). Dentro deste contexto, viabilizar formas de eliminar os compostos inibidores é de extrema importância para a implantação da produção de etanol 2G.

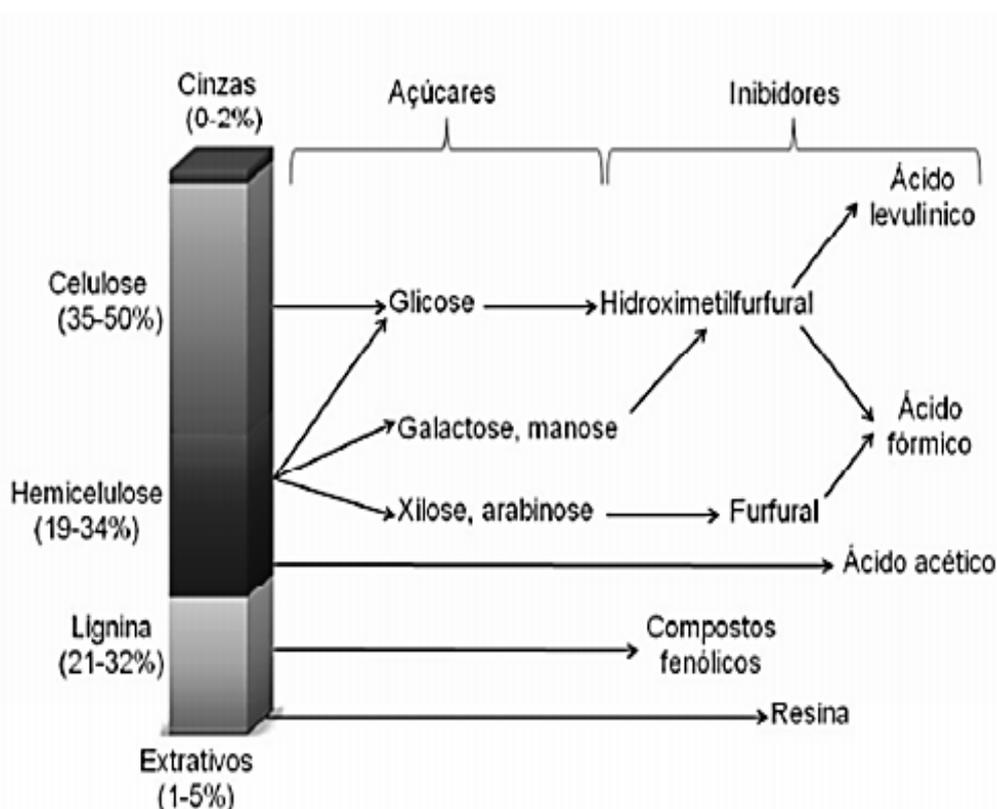


Figura 3. Principais compostos fenólicos inibidores de fermentação  
GOMES (2015).

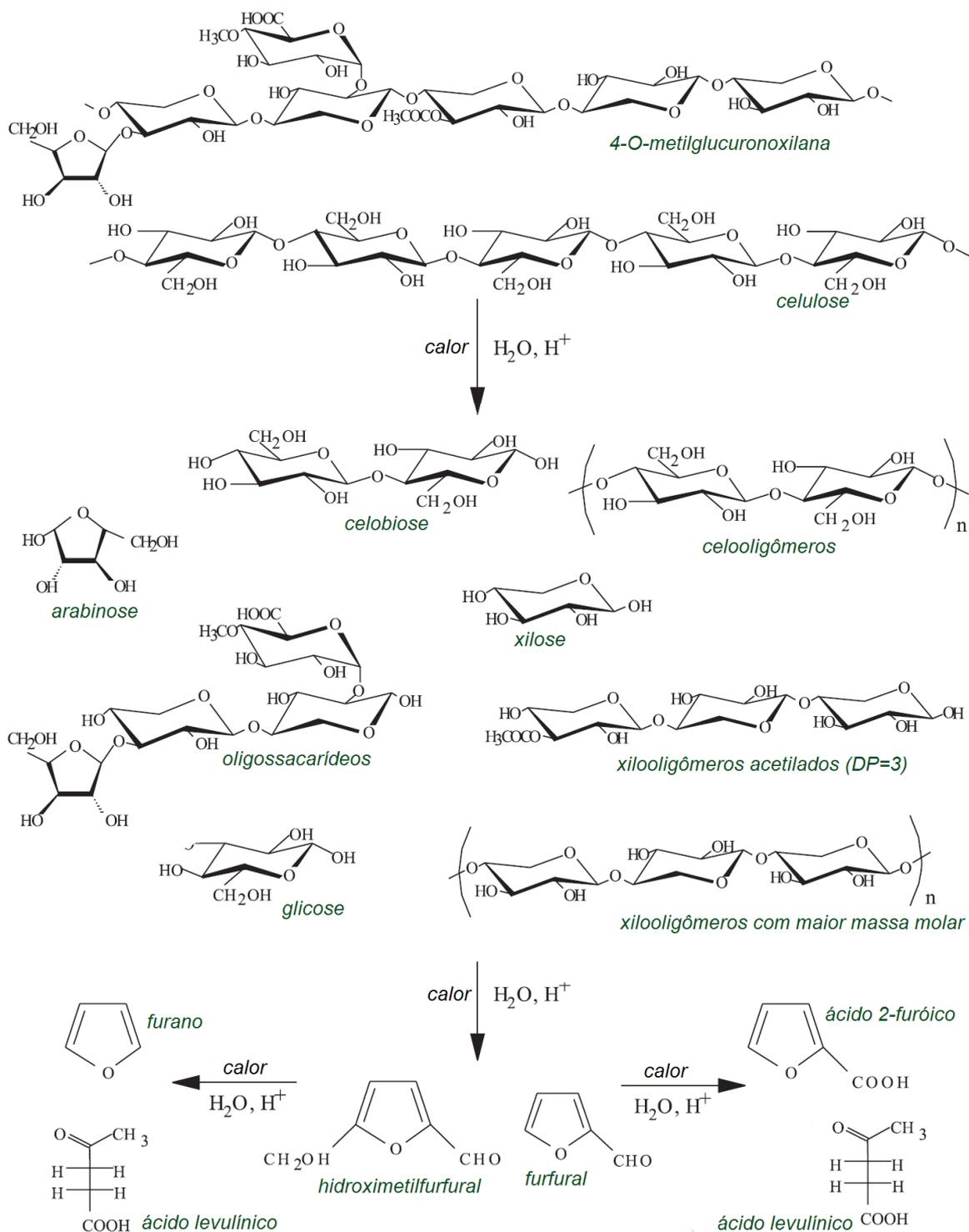


Figura 4. Hidrólise dos polissacarídeos e formação de subprodutos em meio ácido.

ADAPTADA DE RAMOS (2003)

### 4.3.2. Estratégias de Destoxificação

Para um maior rendimento e produtividade afim de não comprometer a fermentabilidade e aplicabilidade dos processos biotecnológicos, as biorefinarias entre outras indústrias de interesse, buscam meios de redução das concentrações ou a eliminação total dos compostos tóxicos presentes nos hidrolisados hemicelulósicos (BORGES, 2018).

Dos variados métodos empregados no tratamentos destes, podem ser citados o uso de enzimas ou microorganismos específicos capazes de alterar as concentrações no hidrolisado por meio da interação com os compostos inibidores. Microorganismos como *Coriolopsis rigida* e *Trametes villosa* foram muito eficazes eliminando 70% de compostos fenólicos em hidrolisados de palha de trigo (FERRAZ, 2010).

Há registros na literatura da utilização bem sucedida do fungo *Trichoderma reesei* na remoção de inibidores fenólicos em hidrolisados hemicelulósicos tratados por explosão a vapor (PALMQVIST; et al., 1997).

Existem, ainda, meios físicos e químicos empregados na remoção de contaminantes fenólicos e também na redução de compostos voláteis como ácido acético, furfural e vanilina (SOLENZAL; et al., 1988).

O tratamento para destoxificação de hidrolisados mais utilizado é conhecido como *liming*, no qual uma alteração no pH do meio promove a coalescência e precipitação de alguns compostos tóxicos. Em geral, neste processo, o pH ácido do hidrolisado é levado para condições alcalinas por meio da utilização de CaO, com consequente precipitação de compostos inibidores (PALMQVIST; et al., 1997).

Outra estratégia usada são os processos de extração por solventes orgânicos como clorofórmio, tricloroetileno, acetato de etila, éter etílico e hexano (ALVIRA; et al., 2010) .

Outro tratamento que pode ser empregado é a remoção por meio de adsorção com carvão ativado e resinas de troca iônica. Pesquisas apontam bons resultados de destoxificação utilizando adsorção, principalmente quando os materiais são combinados. Contudo, o uso de carvão ativado e resinas de troca iônica apresentam

custos elevados, o que inviabiliza o tratamento (SOLENZAL; et al., 1988; FONSECA, 2009). Existem ainda os chamados adsorvedores.

#### 4.4 ADSORVEDORES

Um material para ser chamado de adsorvedor deve além de absorver, fixar a substância em seus poros não a devolvendo para o meio que foi retirada. A adsorção é uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas (GOMES, 2014).

Um tratamento já conhecido de adsorver fenóis em água é o uso de polímeros, o mais utilizado são nas formas de espumas de poliuretano (PU), por apresentar resultados interessantes de remoção podendo ser utilizado para remoção de várias substâncias como corantes, soluções aromáticas entre outros (MORI; CASSELA, 2009).

##### 4.4.1 Polímeros

Do grego: *Poli* = muitas, *Meros* = partes, são compostos que apresentam longas cadeias carbônicas, o número de meros na cadeia polimérica é chamado grau de polimerização (GUILARDUCI et al., 2005).

Os polímeros possuem a capacidade de adsorção devido as propriedades superficiais e a estrutura dos poros como mostra a figura 5, possuindo matriz polimérica hidrofóbica que possui vários grupos funcionais. Estas características permitem ao material eficácia adsorvedora de moléculas polares e não polares (NOBREGA; ARAÚJO; MANTOVANO, 1988).

Com os poros presentes, visto na figura 5, é possível se adicionar fibras e com isso, ampliar a aplicabilidade do compósito em uma estrutura de matriz e reforço, agora com a resistência mecânica modificada (BARBOSA, 2014).

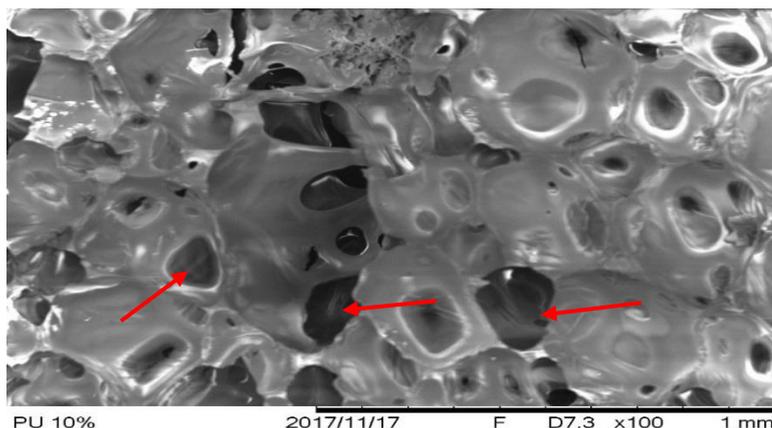


Figura 5. Estrutura vista no microscópio eletrônico de varredura (MEV) de um compósito de 10% de fibra + PU, mostrando os poros do material.

A AUTORA (2021)

Polímeros são materiais obtidos por reações de polimerização nas quais os monômeros são submetidos a aquecimento, pressão ou aplicados aditivos químicos; formando macromoléculas constituídas por unidades que se repetem. Apresentam unidades simples que se repetem ao longo de sua estrutura molecular. Estas unidades realizam ligações covalentes entre si do tipo  $sp^3$  (13C-12C; 13C-13C; 14C-12C; ...). O que garante uma estabilidade físico-química, com longas cadeias que originam compostos de alta massa molecular (SAAVEDRA, 2017).

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos e apresentam classificações podendo ser termofixos / termorrígidos ou termoplásticos (SAAVEDRA, 2017).

São chamados de termofixos ou termorrígidos os polímeros que apresentam estrutura em rede, cadeias laterais as quais diminuem a mobilidade dos cordões moleculares. Ao atingirem o estado de cura, não são capazes de sofrerem novas modificações mesmo após serem aquecidos (RAMOS, 2007).

Sua estrutura molecular não permite muitos meios de reciclagem e descartes simples por utilizarem temperaturas em seu processo em torno de 150°C a 170°C. Apresentam toxicidade em sua formulação que o impedem de ser incinerados ou deixados em aterros sanitários. Algumas destas substâncias tóxicas são os gases liberados dos resíduos de tolueno, fenol, furanos entre outros mais (BLEDZKI; MAMUM; VOLK, 2010).

Polímeros termoplásticos são materiais que possuem cadeias moleculares lineares que deslizam umas sobre as outras quando o material é aquecido e que se aglutinam quando o material é resfriado. As resinas termoplásticas são obtidas por polimerização e apresentam pequenos grãos em sua estrutura que facilitam a sua plasticização e a sua transformação em peças por método de injeção (MEDEIROS, 2005).

#### **4.4.1.1 Resinas de poliuretano**

As resinas de poliuretano (PU) termofixas se apresentam em temperatura ambiente na forma líquida com certa viscosidade, que após adição de iniciadores de reação, sofrem processos de polimerização e cura, passando a se apresentarem no estado sólido (MORI; CASSELA, 2009).

Os poliuretanos (PU) são polímeros extremamente versáteis, os quais são aplicados numa ampla gama de materiais com propriedades diversas, sob a forma de elastômeros, fibras e espumas, podendo ainda apresentar biocompatibilidade. As vantagens mecânicas e térmicas que estes polímeros possuem, compensa a relação custo x benefício no desempenho de peças a partir destas resinas em comparação às resinas termoplásticas (COUTINHO; DELPECH, 1999).

Henriques (2016), através de estudos, conseguiu fabricar tijolos de poliuretano utilizando resíduos gerados na lavra de pegmatitos, ricos em mica, como carga.

As resinas de PU são as mais utilizadas como adsorventes desde os anos 70 na utilização de espumas deste material para extração de diversos metais em meio aquoso e sorção de óleo (SOARES, 2012).

Outro trabalho de destaque histórico foi o de Gumtz e Meloy, (1975), relatando sobre a utilização de PU do tipo éster (reutilizada e reticulada) como adsorvedor de petróleo em derramamento em sistemas aquáticos, onde foram combinados, a análise dimensional, modelagem matemática e dados experimentais para otimização da taxa de adsorção de petróleo, através de ajuste de parâmetros do modelo, como viscosidade, seleção de diferentes espumas.

Há estudos que comprovam a eficácia da resina de PU em adsorver substâncias aromáticas em meio aquoso seja combinado com fibras naturais ou apenas a própria resina (MORI; CASSELA, 2009; NOBREGA; ARAÚJO; MONTOVANO, 1988; SAAVEDRA, 2017; NETA, 2011).

Mori; Cassela (2009) estudaram a possibilidade de utilização de espumas de poliuretano como fase sólida para a retenção de corante catiônico violeta cristal em meio aquoso.

Gomes (2014), relata o uso de PU (poliuretano), em um desenvolvimento de processo tecnológico para eliminação de Ascarel, que é o nome comercial adotado por algumas indústrias para designar a mistura homogênea de compostos químicos constituída por Bifenilas Policlóridas (PCB) e solventes orgânicos (benzeno clorado). Procuraram então desenvolver materiais especiais, visando o desenvolvimento de sistemas filtrantes para descontaminação do óleo mineral isolante em campo. Os materiais especiais consistiram em espumas uretânicas, estas espumas são polímeros à base de PU.

As espumas de PU de células abertas possuem aplicação na pré-concentração, separação e determinação de fenóis e de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH). Por apresentarem vantagens em relação a outros sólidos adsorventes, o uso de poliuretanos flexíveis (PUF), tem ganhado destaque já que proporciona maiores taxas de adsorção (TANOBE, 2007).

#### **4.4.2 Biomassas lignocelulósicas**

As biomassas lignocelulósicas compreendem os resíduos agroindustriais e a matéria orgânica proveniente de fontes vegetais ou o resultado de seu processamento. Além dos produtos tradicionais como papel, celulose, alimentos e substrato para fermentação, as biomassas lignocelulósicas apresentam aplicações em processos de geração de calor, conversão em energia, gaseificação e obtenção de produtos de alto valor agregado. Tal cenário desperta o interesse da comunidade científica, uma vez que a utilização de biomassas vegetais contribui significativamente para a diminuição no uso de derivados do petróleo (ALVIRA; et al., 2010; BARBOSA, 2014; BONASSA; et al., 2015; FREITA, 2017).

A composição principal das biomassas lignocelulósicas é de polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), que se organizam na parede celular ligados a uma estrutura polifenólica denominada. Um dos motivos de interesse científico e industrial na utilização destes materiais é a estrutura das fibras celulósicas, que permite ao material atributos como dureza, resistência e capacidade de adsorção (CANILHA;et al., 2012).

A lignina presente na parede celular constitui uma estrutura de suporte, impermeável e resistente ao ataque microbiano. Trata-se de uma estrutura amorfa de elevada massa molecular, formada pela polimerização de unidades fenólicas e alcoólicas. Estudos sobre a degradação da lignina são de alta relevância, pois há associação à celulose e à hemicelulose nos vegetais, dificultando o aproveitamento destes carboidratos (ZAMPIERE, 2015).

Como podemos observar na figura 6, a parede celular das biomassas lignocelulósicas apresenta-se em camadas. Estas, por possuírem certa complexidade molecular, permitem a associação da lignina à hemicelulose por meio covalente, além de prevenir o acesso de agentes hidrolíticos à celulose (GAMBARATO, 2014).

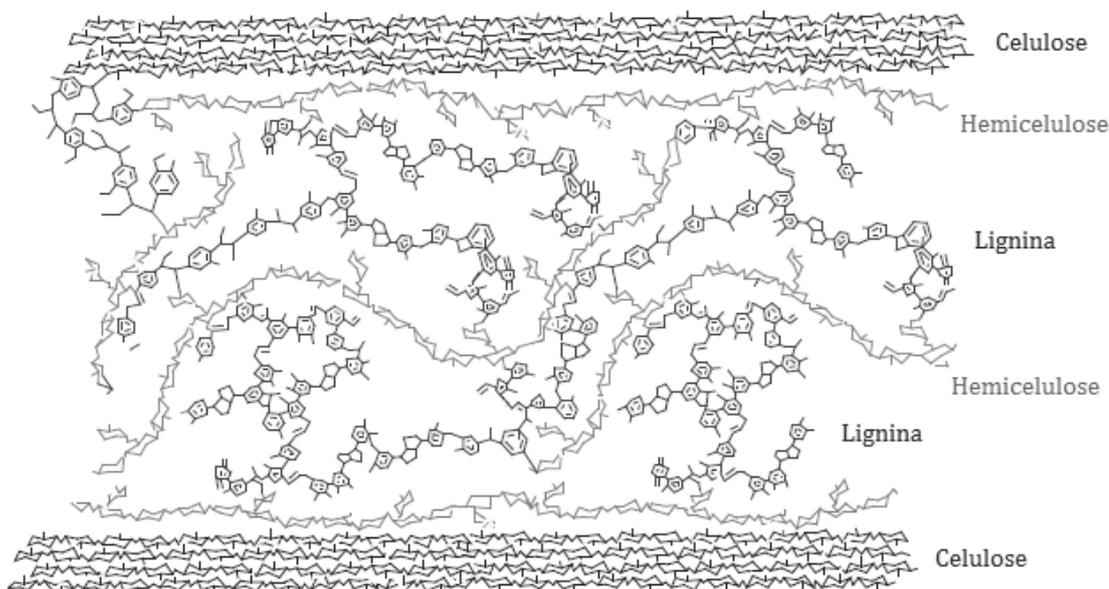


Figura 6. Estrutura de parede celular de biomassas lignocelulósicas.  
GAMBARATO, (2014)

A celulose é o componente mais presente nas biomassas vegetais. É o polissacarídeo mais abundante da parede celular, formado por monômeros de  $\beta$ -D-glicose ligados entre si por ligações do tipo  $\beta$  1-4. Apresenta estrutura linear e realiza ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que dão origem a arranjos físicos em formas de feixes de fibras nas células (ASANO, 2014; BORGES, 2018; FONSECA, 2009). A celulose apresenta regiões de estrutura cristalinas e amorfas conforme a imagem 7 ilustra.

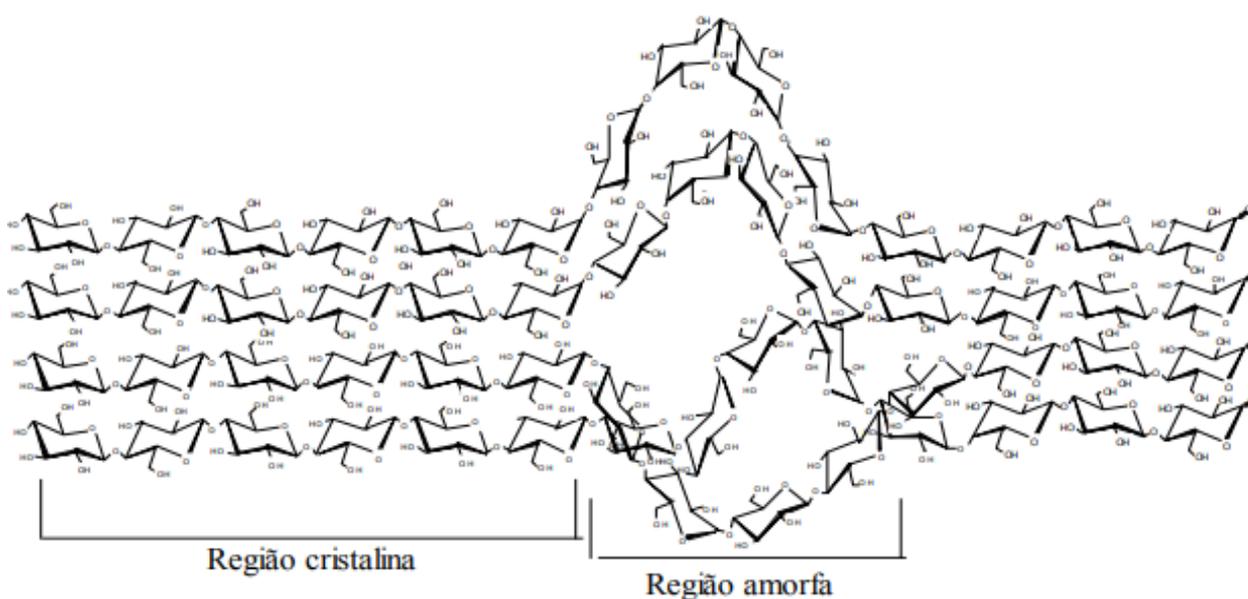


Figura 7. Estrutura da celulose indicando a região cristalina e amorfa ZAMPIERE (2015).

Já as hemiceluloses são polissacarídeos de baixa massa molecular, que compreendem de 30% a 40% dos carboidratos totais das células vegetais. Possui como função ligar as microfibrilas de celulose. Todos os monômeros da hemicelulose são unidos por ligações facilmente hidrolisáveis, pois a estrutura macromolecular das hemiceluloses é amorfa (MANO; et al., 2010; ZAMPIERE, 2015).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O objetivo inicial deste trabalho foi verificar a possibilidade da utilização da resina PU e da serragem de madeira na remoção de fenol, sem qualquer processamento das matérias-primas além de moagem e secagem. A serragem apresentou maior destaque em relação à resina nos testes de adsorção, o que tornou mais interessante aprofundar o estudo no sentido da utilização desta biomassa.

Sendo assim, foram propostas modificações térmicas na serragem para obtenção de melhores arranjos entre as cadeias, obtendo um material neste trabalho denominado carvão, com interessantes propriedades de adsorção de fenol.

Para efeitos comparativos, foi utilizada a celulose microcristalina como um composto modelo, de modo a avaliar a capacidade de adsorção de fenol por um composto com cadeias homogêneas, cristalinas e estáveis.

### 5.2 MATERIAIS

#### 5.2.1 Poliuretano (PU)

A resina de poliuretano PU-A+B, fabricada pela empresa Redelease foi comprada pelo Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA) – Campus Três Poços em Volta Redonda –RJ. A resina de PU é um poliuretano desenvolvido para o seguimento de espumas. Possui alta porosidade e rigidez, porém baixa densidade, figura 8. Largamente aplicado na construção civil como ótimo isolante térmico e acústico, o polímero é ainda utilizado na produção de moldes, proteção no transporte de peças e equipamentos. Apresenta considerável toxicidade em contato com fogo, liberando gás cianeto, devido ao sistema ser composto de Poliols (espuma de PU A) e Isocianato (Espuma de PU B) (REDELEASE). Apresenta período necessário de 24h para a cura total antes de ser utilizada.



Figura 8. Resina de Poliuretano desenformada após 24h  
A AUTORA (2021)

### 5.2.2 Celulose microcristalina

A celulose microcristalina u.s.p. utilizada, foi produzida pela empresa Synth, também comprada pelo UniFOA e pode ser visualizada na figura 9. Trata-se de um pó branco, inodoro, insípido, praticamente isenta de contaminantes orgânicos e inorgânicos, inerte e não tóxica. Insolúvel em água, ácidos diluídos e na maioria dos solventes orgânicos, praticamente insolúvel em soluções de hidróxido de sódio (MERCK, 2001).

É uma biomassa conhecida por suas várias aplicabilidades devido a sua capacidade de agente controlador de viscosidade, agente de geleificação, modificador de textura, estabilizador de suspensão, desengordurante, inibidor na formação de cristais de gelo, estabilizador de formas, absorvente de água, agente não adesivo, emulsificador, etc. A preparação da celulose microcristalina se dá a partir da celulose natural após purificação. Após processo de hidrólise de forma controlada, os microcristais celulósicos estáveis são liberados, estes, são compostos de feixes firmes de cadeias de celulose em um arranjo linear rígido (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013).

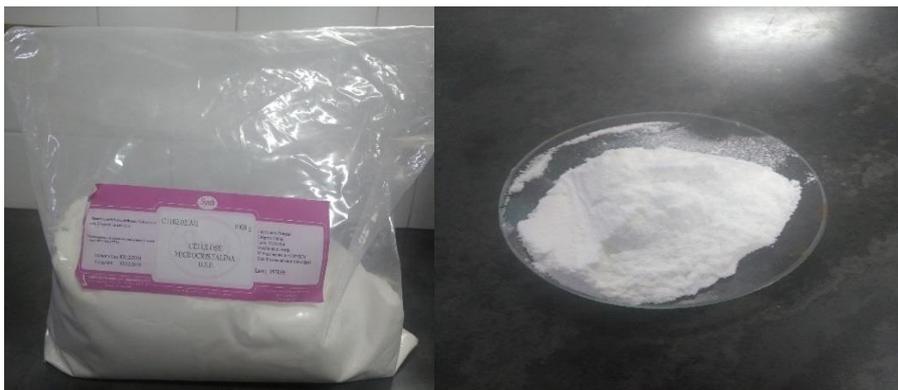


Figura 9. Celulose microcristalina utilizada no estudo  
A AUTORA (2021)

### 5.2.3 Serragem

A serragem (mistura 1:1 de virola – *Virola sp* e cedrinho – *Cedrelela fissilis*) utilizadas durante a pesquisa foram cedidas pelo setor de Carpintaria do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA) – Campus Três Poços em Volta Redonda –RJ, no mês de maio de 2018. A figura 10 apresenta a serragem *in natura*.



Figura 10. Serragem (mistura de virola e cedrinho)  
A AUTORA (2021)

#### 5.2.4 Soluções de fenol

O fenol, de sinônimo ácido fênico, utilizado em todos os preparos das soluções, foi produzido pela empresa MERCK. Possui massa molar igual a  $94,11 \text{ g.mol}^{-1}$ , com grau de pureza de no mínimo 88% e densidade  $1,07 \text{ g.cm}^{-3}$  em  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Possui aplicações fungicidas e bactericidas, muito utilizado na composição de produtos como creolina, braquelite, corantes orgânicos e medicamentos, explosivos, perfumes, etc (VELASCO; et al., 2004).

### 5.3 MÉTODOS

A metodologia empregada nesta pesquisa é representada na figura 11, que apresenta o fluxograma contendo as etapas e processos realizados após uma vasta revisão bibliográfica, com o objetivo de se determinar o estado da arte da ciência considerada neste trabalho.

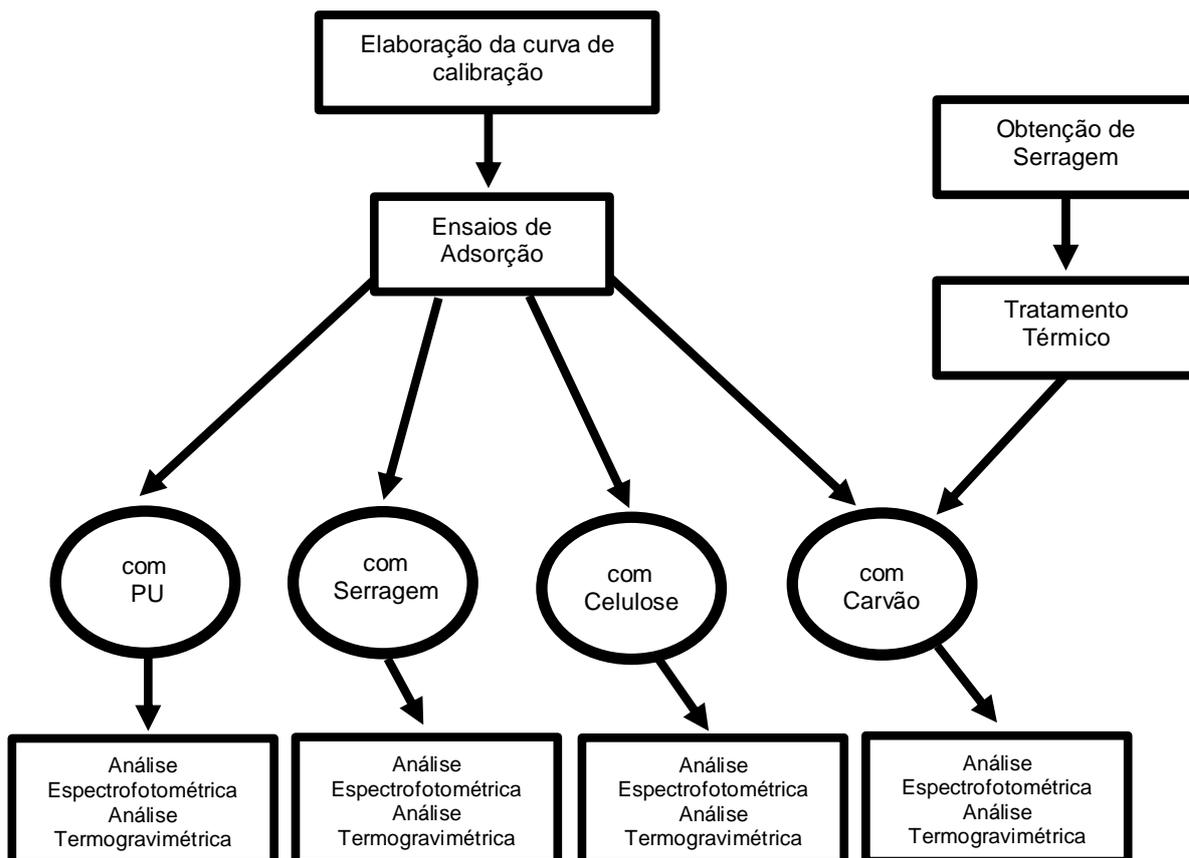


Figura 11. Fluxograma de trabalho  
A AUTORA (2021)

### 5.3.1 Preparo da resina de poliuretano

As resinas foram misturadas na proporção de 1:1 com o auxílio de seringas de 30mL e homogenizadas com bastão de vidro até o início da reação. O tempo de cura ou repouso da resina, são de 24h. A resina foi submetida a testes de sorção com intuito de se avaliar melhor forma de trabalho levando-se em conta área de contato e a razão massa x sorção. A figura 12 apresenta a reação entre o poliálcool e o isocianato formando a resina de poliuretano utilizada neste trabalho.



Figura 12. Reação entre o polioli e o isocianato formando a resina de poliuretano  
A AUTORA (2021)

### 5.3.2 Preparos das biomassas

A serragem foi colocada em extrator tipo Sebelin, marca Quimis, com etanol comercial (92,8° INPM / 96° GL) para a eliminação de todos os compostos de baixa massa molar durante 2hsob refluxo. Logo após a evaporação do solvente, a serragem foi lavada em água destilada sob temperatura ambiente e seca durante 8h à 50°C em uma estufa ventilada, de marca UsiRan, o materia foi peneirado na granulometria de 18 Mesh. Com base na tabela Mesh, determinou-se empiricamente a granulometria de modo que os experimentos com a bomba peristáltica pudesse funcionar durante a realização dos ensaios.

Para o carvão, realizadas as mesmas etapas anteriores , a serragem foi pesada e disposta em cadinhos de porcelana e colocadas em forno mufla durante 1h em temperatura de 280°C (KURAUCHI, 2014). Foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente, como mostra a figura 13.



Figura 13. Carvão obtido a partir de serragem após 1h em forno mufla  
A AUTORA (2021)

Os procedimentos foram realizados no laboratório de Ciências e Tecnologia de Alimentos do UniFOA.

#### 5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de sorção foram realizados em filtro comercial adaptado preenchido com cada um dos materiais testados neste trabalho, previamente pesados (resina PU, serragem, celulose microcristalina, carvão de serragem). Foram utilizados cerca de 1 L de solução de fenol  $1 \text{ g.L}^{-1}$  em cada ensaio. A solução foi injetada nos filtros com auxílio de uma bomba peristáltica, marca MILAN Equipamentos Científicos, modelo 626, situada no Laboratório de Ciências e Tecnologia de Alimentos (L.21 UniFOA); com velocidade constante em todos os ensaios. Foram retiradas alíquotas a cada 20 mL de solução filtrada. Essas amostras foram encaminhadas para análise espectrofotométrica a 280 nm. A figura 14 mostra um dos ensaios.



Figura 14. Ensaio de adsorção do filtro à base de carvão com auxílio de bomba peristáltica  
A AUTORA (2021)

A figura 15 demonstra um dos testes preliminares do ensaios de adsorção, tendo como material de estudo o carvão em uma coluna de vidro preso em suporte universal com uma válvula facilitando a retirada das alíquotas sob medição por proveta graduada colocada abaixo da estrutura filtrante, porém, os dados utilizados no trabalho se remetem ao ensaio otimizado pela bomba peristáltica.



Figura 15. Ensaio preliminares de Adsorção - Alíquotas coletadas após percolação da solução de fenol em filtro de carvão  
A AUTORA (2021).

## 5.5 CARACTERIZAÇÕES

### 5.5.1 Análise espectrofotométrica

Para a determinação da concentração de fenol em cada solução analisada, foi utilizado um espectrofotômetro de marca Femto Plus 700 (figura 16), disponível no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Alimentos (L.21) do Centro de Ciências da Saúde - CCS (UniFOA). A calibração foi realizada por meio de uma solução padrão de fenol, sob diversas concentrações ( $0,004 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,02 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,04 \text{ g.L}^{-1}$  e  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ). As soluções foram submetidas a análise de absorbância em luz UV-B a 280 nm. A partir das absorbâncias observadas nas soluções padronizadas, foi obtida uma curva de calibração, por meio do método dos mínimos quadrados.

As amostras coletadas nos ensaios de sorção foram analisadas sob as mesmas condições da calibração (280 nm) e a concentração de fenol foi calculada por meio da equação ajustada.



Figura 16. Espectrofotômetro marca Femto Plus 700  
A AUTORA (2021)

### 5.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para realização das análises termogravimétricas (TG) foi utilizado o Analisador Simultâneo, modelo STA-6000 da Perkin Elmer, situado no Laboratório de Caracterização de Materiais (L.3) do Centro Integrado de Tecnologia – CIT (UniFOA) (figura17). Cerca de 2 mg das amostras foram colocados em cadinhos de alumina, utilizando gás nitrogênio sob fluxo de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  como atmosfera. As amostras foram aquecidas de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , com razões de aquecimento de  $5$ ,  $10$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . O software do equipamento forneceu as curvas termogravimétricas (TG) e de sua derivada (DTG).



Figura 17. Termobalança Perkin Elmer modelo STA-6000  
A AUTORA (2021)

### 5.5.3 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Para investigar os processos de decomposição realizada por termogravimetria dos diferentes constituintes do material, a energia de ativação ( $E_a$ ) foi obtida através da equação de Ozawa-Flynn-Wall, como pode ser observada pela equação (1), descrita também por Silva e Oliveira, (2018):

$$\ln \beta = C\alpha - \frac{E_a}{(R \times T)} \quad (1)$$

Onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C s}^{-1}$ );  $E_a$  energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $C$  ( $\alpha$ ) é a função do mecanismo;  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); e  $T$  é a temperatura em Kelvin. O  $C$  ( $\alpha$ ) é um valor de estado, embora  $\beta$  seja diferente.

Dessa forma, a  $E_a$  pode ser calculada a partir do declive da curva de  $\log \beta$  por  $1/T$  obtendo  $C$  ( $\alpha$ ). A vantagem na utilização deste método é que a  $E_a$  pode ser calculada diretamente, evitando assim possíveis erros. Além disso, este método cobre uma ampla faixa de graus de conversão. Os parâmetros termodinâmicos fatores pré-exponenciais ( $A$ ), Entalpias ( $\Delta H^{\circ}$ ), energias livres de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) e Entropias ( $\Delta S^{\circ}$ ) foram calculados conforme as equações (2), (3), (4) e (5).

$$A = \frac{\{\beta \times E_a \times \exp\left[\frac{E_a}{R \times T m^2}\right]\}}{(R \times T m)} \quad (2)$$

$$\Delta H^{\circ} = E_a - (R \times T) \quad (3)$$

$$\Delta G^{\circ} = E_a + R \times T m \times \ln \left[ \frac{(K_b \times T m)}{(H \times A)} \right] \quad (4)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{(\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})}{T m} \quad (5)$$

Onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann,  $H$  é a constante de Planck e  $T_m$  é a temperatura do pico máximo da DTG.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 ANÁLISE DE TERMODEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS

As curvas termogravimétricas da serragem e do PU, obtidas com razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , no intervalo de 300 K ( $27^{\circ}\text{C}$ ) à 1100K ( $827^{\circ}\text{C}$ ) são mostradas nas figuras 19 e 21, respectivamente.

A figura 18 apresenta a perda de massa da serragem e a figura 19 aponta a curva TGA (curva termogravimétrica) com o auxílio de uma curva DTG (termogravimetria derivada). Pode-se analisar com este ensaio o comportamento do material durante sua degradação com o indicativo de perda de massa em porcentagem e, com o auxílio da derivada, é possível identificar as diferentes regiões de termodegradação. A serragem apresentou uma perda inicial até 373K ( $100^{\circ}\text{C}$ ) correspondentes à desidração e degradação parcial da hemicelulose do material. Após os 500K ( $226,85^{\circ}\text{C}$ ), houve uma termodegradação da fração resistente da celulose e lignina correspondente à 40% da perda de massa, e em 650K ( $376,85^{\circ}\text{C}$ ) ocorreu perda acentuada da fração final de celulose, lignina e o carvão residual obtido atingindo 80% de perda de massa.

O comportamento do PU (figuras 20 e 21) sugere diversas pequenas perdas de massa até os 500 K ( $226,85^{\circ}\text{C}$ ), uma segunda degradação em torno de 650K ( $376,85^{\circ}\text{C}$ ) e por último a degradação gerando resíduo na faixa de 750K ( $476,85^{\circ}\text{C}$ ).

Com relação ao carvão, como mostram as figuras 22 e 23, é possível verificar que o material possui mais estabilidade térmica do que a biomassa, apresentando início de degradação em temperaturas superiores à da Serragem – 559 K ( $286^{\circ}\text{C}$ ) e um teor mais elevado de resíduo (entre 12 e 31 %). A temperatura de trabalho do carvão é mais elevada devido ao material ter passado por um tratamento térmico anteriormente durante 1h.

A tabela 1 apresenta a temperatura na qual ocorre a máxima termodegradação de diversos materiais, comparando a serragem estudada neste trabalho com outras biomassas disponíveis na literatura. Verifica-se que a serragem, por se tratar de um material lenhoso e, portanto, mais resistente, apresenta-se mais estável termicamente, uma vez que possui temperatura de máxima termodegradação superior

às demais biomassas. (PAULA, 2011; REIS, PEREIRA, MULINARI, 2013; SILVA, 2017).

Tabela 1. Comparativo de Temperatura máxima de degradação entre biomassas

Biomassa	Temperatura Máxima de Termodegradação	Fonte
Serragem	650 K (376,85 °C)	neste trabalho
Celulose	595,15 K (322 °C).	Paula, 2011
Sisal	575,15 K (302 °C).	Reis, Pereira, Mulinari; 2013
Casca de Noz de Macadâmia	Acima de 473,15 K (200 °C).	Reis, Pereira, Mulinari; 2013
Cana-de-Açúcar	Aproximadamente 523,15K (250 °C).	Reis, Pereira, Mulinari; 2013
Palha de Trigo	556,15 K (283 °C)	Silva, 2017

Fonte: A AUTORA (2021)

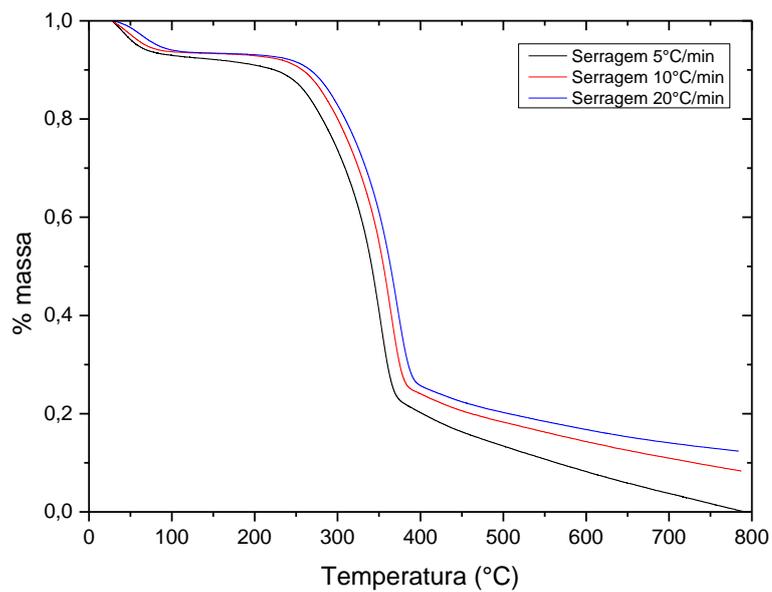


Figura 18. Perda de massa da serragem, com razão de aquecimento de 5,10 e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte  
A AUTORA (2021).

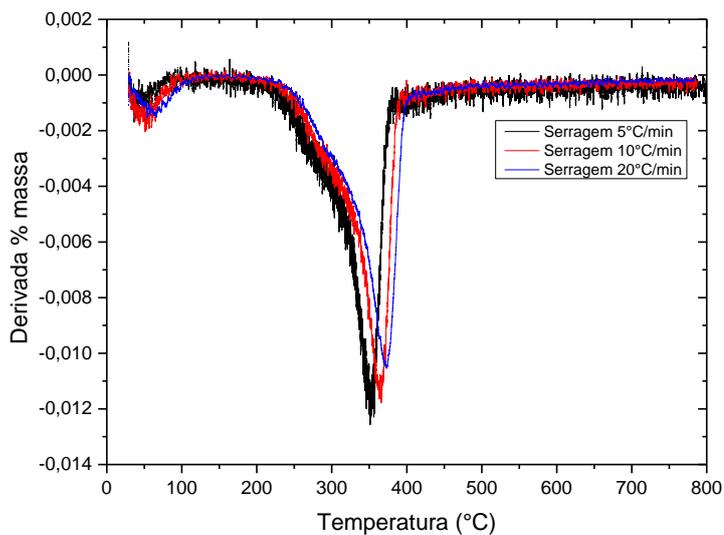


Figura 19. Curvas DTG / TGA da serragem, com razão de aquecimento de 5,10 e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte  
A Autora (2021).

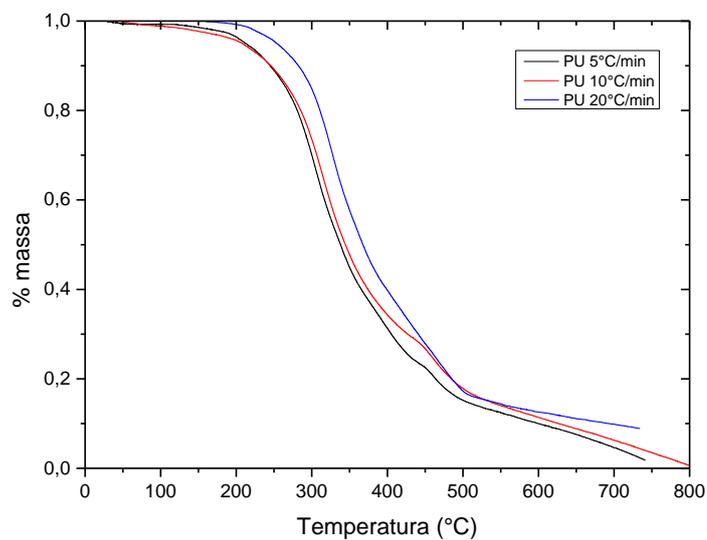


Figura 20. Perda de massa do PU, com razão de aquecimento de 5,10 e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte  
A AUTORA (2021).

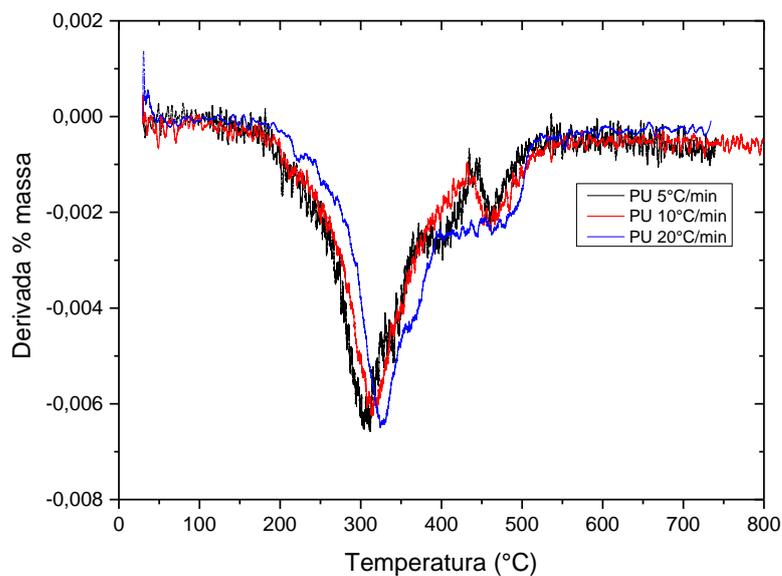


Figura 21. Curvas DTG / TGA do PU, com razão de aquecimento de 5,10 e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte  
A AUTORA (2021).

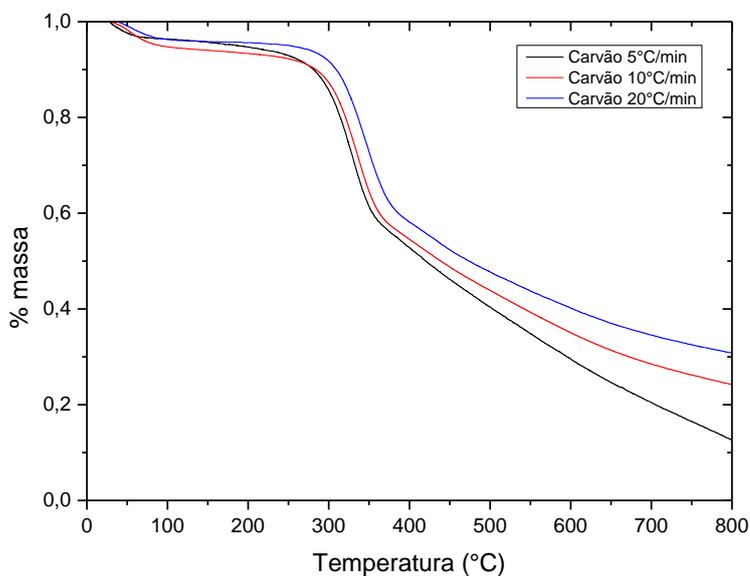


Figura 22. Perda de massa do carvão, com razão de aquecimento de 5,10 e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte  
A AUTORA (2021).

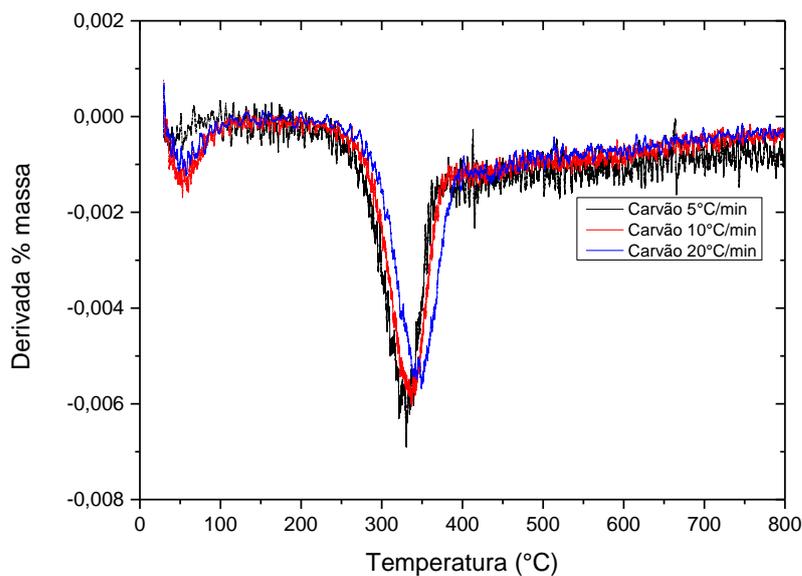


Figura 23. Curvas DTG / TGA do carvão, com razão de aquecimento de 5,10 e 15 °C min até 800 °C em atmosfera inerte  
A AUTORA (2021).

### 6.1.1 Parâmetros físico-químicos da termodegradação

A tabela 2 mostra as energias de ativação calculadas em diversos pontos de conversão mássica ao longo da termodegradação da serragem. A tabela 3 apresenta os mesmos parâmetros para o PU.

Para os cálculos, foi utilizado como base o método de Ozawa- Flynn-Wall. Vale ressaltar que os parâmetros não foram determinados para o carvão, uma vez que os dados termogravimétricos do material não se ajustaram ao modelo. Este comportamento ocorre, provavelmente, devido às alterações estruturais ocorridas no material durante a tratamento térmico.

Tabela 2- Energia de ativação em diferentes pontos de conversão – Serragem.

<b>Serragem</b>	
Conversão	Energia de Ativação (kJ.mol <sup>-1</sup> )
20%	192,85
30%	257,07
40%	296,99
50%	303,93
60%	309,27
70%	352,67

A AUTORA (2021).

Tabela 3- Energia de ativação em diferentes pontos de conversão - PU.

<b>PU</b>	
Conversão	Energia de Ativação (kJ.mol <sup>-1</sup> )
20%	123,62
30%	156,59
40%	178,94
50%	202,42
60%	210,63

A AUTORA (2021).

A energia de ativação necessária na serragem para as etapas de desidratação do material até a degradação propriamente dita, foram superiores às do PU, isto se deve ao arranjo intermolecular da serragem permitir maior empacotamento, logo, grande interação entre as células cristalinas unitárias. Com isto, a energia fornecida para a clivagem de tais ligações deve apresentar um valor endotérmico significativamente maior quando comparado ao do poliuretano, que possui cadeia

heterogênia, formada por condensação e, com isso, diversas regiões amorfas que dificultam as interações entre as cadeias.

Comparando a serragem com outras biomassas, observou-se um maior valor de  $E_a$  do que os apresentados à 50% de conversão pela casca de soja com ( $E_a = 133,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), bagaço de mandioca ( $E_a = 144,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (ZANATA, 2012; SILVA; et al., 2016; CARDONA; et al, 2019).

Os maiores valores denotam que a ultraestrutura lignocelulósica da madeira (serragem) apresenta ligações mais estáveis, e, portanto, mais adequadas a aplicações tecnológicas do que as outras biomassas utilizadas neste estudo (CARDONA; et al, 2019).

A medida que a taxa de conversão aumentou, ocorreu um acréscimo nas energias de ativação das reações em ambas amostras como podem ser observadas na figura 24.

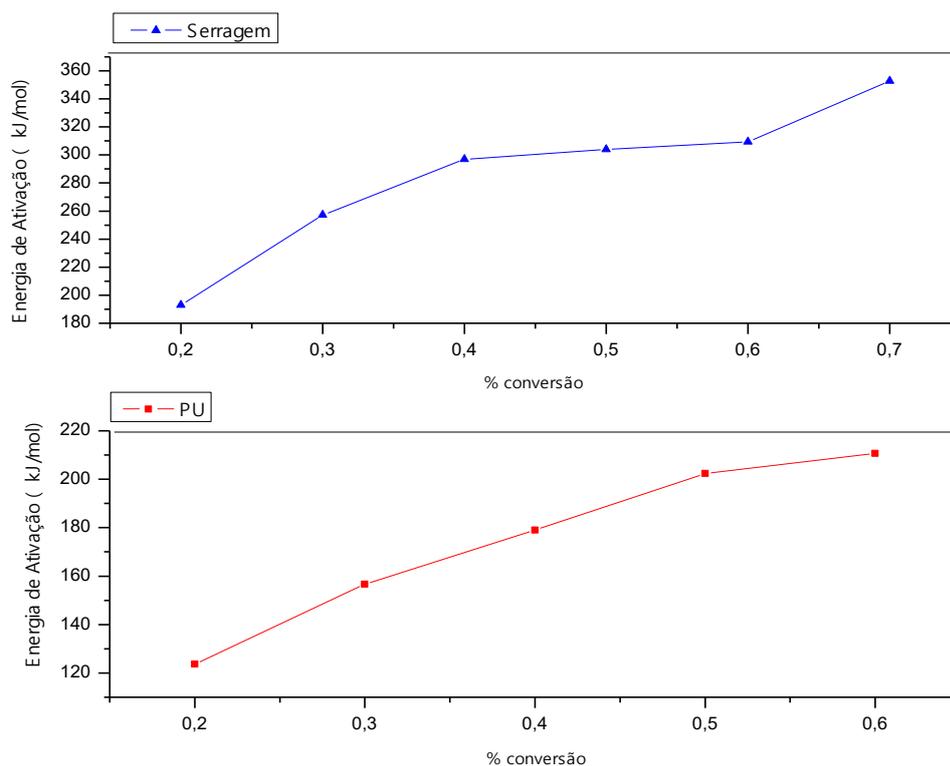


Figura 24. Mudanças observadas na energia de ativação da biomassa e do PU analisadas sob atmosfera inerte durante o processo de perda de massa A AUTORA (2021).

Verificou-se que a energia de ativação da serragem atingiu um platô entre 40% e 60% de conversão e em torno de  $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , já o PU, a energia de ativação ocorreu de forma crescente não ultrapassando de  $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este comportamento sugeriu menor entropia, reação mais rápida e menos espontânea.

Em trabalhos encontrados na literatura, (SILVA; et al, 2016; CARDONA; et al, 2019), verificou-se a importância de se conhecer os padrões de rendimento energético e o ganho de energia para as melhores condições de uso das biomassas para as modificações estruturais desejadas a partir de eucaliptos. Observa-se que Cardona, et al (2019), encontrou valores de diminuição no rendimento energético de 86 à 70%, conforme temperatura de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde houve ainda uma redução de massa de 77 para 54%.

Arteaga; et al (2015), também descreveram um abatimento no rendimento em massa, de 90 a 65%, e no rendimento energético, de 95 a 75%, durante a análise destes parâmetros físico-químicos de TGA, utilizando duas espécies de eucalipto, em temperaturas de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de duração acrescido de 15 para 30 min.

Na tabela 4 apresentam-se os fatores pré-exponenciais (A), energia de ativação ( $E_a$ ) a 50% de conversão, valores de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) obtidos neste trabalho comparados aos resultados encontrados por Santos; Morais (2015) utilizando biomassa da casca de laranja.

Tabela 4- Parâmetros termodinâmicos da casca seca de laranja, serragem e PU, sob atmosfera inerte no ponto de conversão de 50%

Materiais analisados	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )	Fonte
Serragem	303,93	1,04 E+23	298,6	183,6	-179,31	neste trabalho
PU	202,42	1,20 E+16	197,5	170,27	-46,0	neste trabalho
Casca de Laranja	92,6	1,47 E+7	87,63	161,62	-121,7	Santos e Morais (2015)

A AUTORA (2021).

Verifica-se que a serragem apresentou todos os parâmetros termodinâmicos, comparativamente aos demais materiais, bem elevados indicando um material estável. A variação de entropia encontrada foi de 179,31 J mol<sup>-1</sup>, ou seja, dificultando a capacidade de reações espontâneas, apresentando maior entropia no fim do processo. Como apresentou a mais elevada entalpia (298,6 kJ mol<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs (183,6 kJ mol<sup>-1</sup>) dentre os materiais estudados, infere uma maior dificuldade de reações ocorrendo no final do processo, sendo necessária cada vez maiores energias de ativação no final da degradação para obtenção de maiores conversões.

Estes parâmetros indicam que a serragem apresenta boa estabilidade térmica, além de elevada energia interna armazenada e energia não convertida em trabalho, apresentando, dessa forma, possui potencial de geração de energia, podendo ser aproveitada como combustível. Contextualizando tais resultados com o propósito neste trabalho, infere-se que a serragem pode atuar como uma opção de material para a retenção de compostos fenólicos e, posteriormente, ser transformada em uma fonte energética alternativa.

## 6.2 ENSAIOS DE DESTOXIFICAÇÃO

### 6.2.1 Método de quantificação de fenol

A figura 25 apresentou os resultados das leituras de absorvância realizadas em triplicata das soluções de fenol, sob diversas diluições. A aplicação do método dos mínimos quadrados permitiu a obtenção da curva de calibração, com  $R^2=0,9941$ .

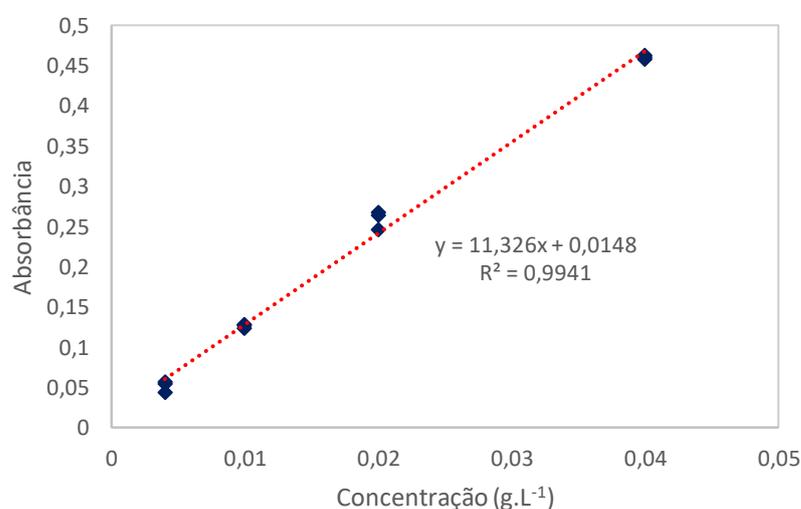


Figura 25. Curva de calibração espectrofotométrica a 280 nm das soluções de fenol

A AUTORA (2021)

Uma vez validada a curva de calibração, a determinação da concentração de fenol (C) é função da absorvância (A) conforme a equação:

$$C = \frac{A - 0,0148}{11,302}$$

### 6.2.2 Ensaio de adsorção

Conforme relatado no item 5.3, os ensaios de sorção foram realizados utilizando um filtro comercial preenchido com cada um dos materiais testados (resina PU, serragem, celulose microcristalina e carvão de serragem). Todos os testes realizados com a resina PU não apresentaram resultados satisfatórios por apresentar grande oscilação, sendo necessário um estudo futuro mais aprofundado da relação química estrutural entre o poliuretano e os anéis aromáticos fenólicos. Sendo assim, nas figuras 26, 27 e 28 são apresentados os resultados obtidos utilizando como agente de adsorção, a serragem, a celulose microcristalina e o carvão de serragem. Ressalta-se que o ponto inicial das isotermas de adsorção deve ser desconsiderado para qualquer análise matemática, pois representa a absorvância da solução inicial pura, cuja concentração ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) ultrapassou o limite de detecção do equipamento, bem como os limites da curva de calibração.

O comportamento de adsorção da serragem pode ser visto na figura 26, onde são possíveis as verificações dos valores de absorvância atingidos da ordem de 0,5, o que representa, segundo a curva de calibração, uma concentração de  $0,042 \text{ g.L}^{-1}$ , indicando, dentro das condições testadas, uma eficiência de remoção de fenol de  $0,958 \text{ g.L}^{-1}$ , ou 95,8%.

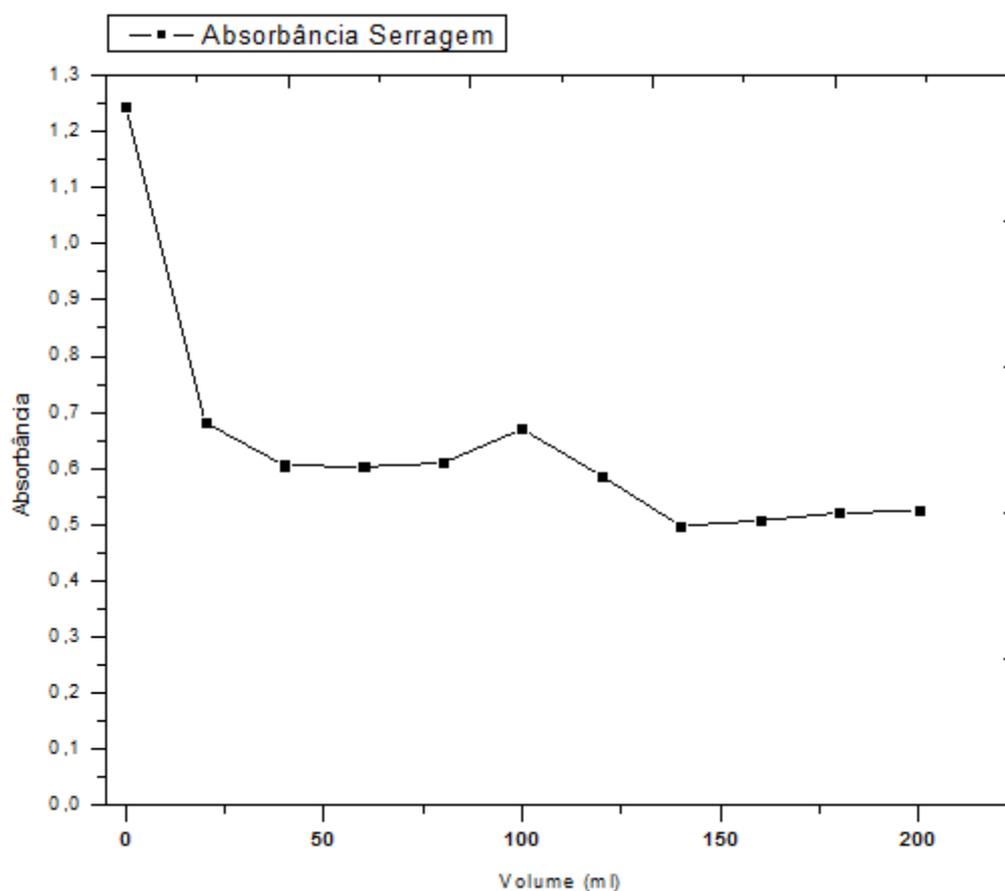


Figura 26. Comportamento de adsorção de fenol – Serragem.  
A AUTORA (2021).

Na figura 27, é mostrado o comportamento de adsorção de fenol apresentado pela celulose microcristalina. Constatou-se que houve uma oscilação maior nos valores de absorbância, que pode estar associada a dificuldades no empacotamento do material no filtro, bem como à resistência à percolação que o sistema apresenta e relação à bomba peristáltica. Contudo, foi possível verificar que os percolados apresentaram valores de absorbância que oscilaram entre 0,25 ( $0,02 \text{ g.L}^{-1}$ ) a 0,6 ( $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ ), podendo-se admitir que a eficiência de remoção de fenol pela celulose microcristalina foi de no mínimo  $0,95 \text{ g.L}^{-1}$  ou 95%.

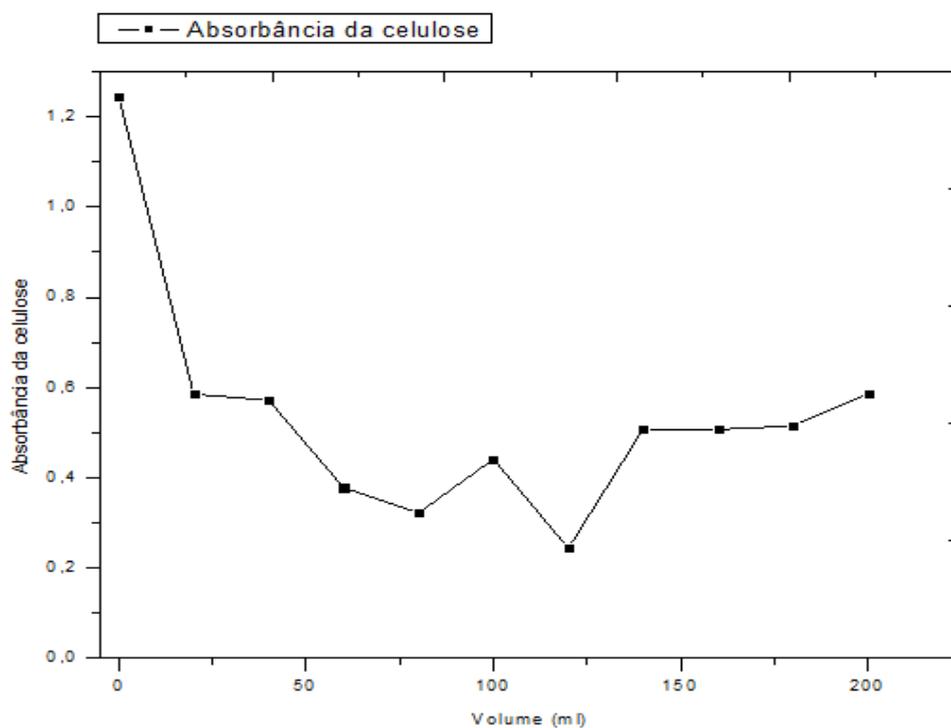


Figura 27. Comportamento de adsorção de fenol – Celulose microcristalina  
A AUTORA (2021).

A figura 28 apresenta o comportamento de adsorção de fenol verificado com a utilização de carvão de serragem. Os resultados com carvão foram ligeiramente superiores aos encontrados com os demais materiais testados. No caso do carvão, os percolados apresentaram absorbâncias entre 0,1 e 0,3, o que representa, respectivamente,  $0,008 \text{ g.L}^{-1}$  e  $0,025 \text{ g.L}^{-1}$ . Sendo assim, nas condições testadas, a eficiência de adsorção foi de, no mínimo,  $0,975 \text{ g.L}^{-1}$  ou 97,5%.

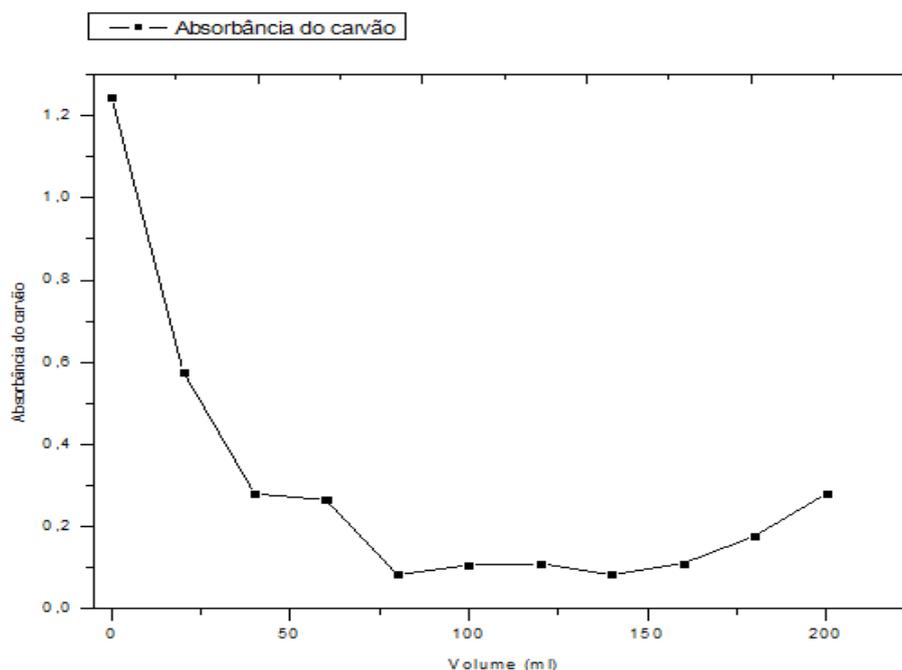


Figura 28. Comportamento de adsorção de fenol – Carvão de serragem  
A AUTORA (2021)

Comparando-se os resultados mostrados nas 3 isotermas de adsorção (serragem, celulose e carvão), fica evidente que o carvão ofereceu um melhor desempenho na remoção de fenol. Tal fato se explica pela reação química de termodegradação à qual a serragem foi submetida quando colocada em forno mufla a 280 °C. Durante este processo, ocorreu a degradação de frações amorfas de celulose e hemicelulose, bem como o rearranjo estrutural da lignina para a formação de carvão (CARDONA, et al., 2019). Tais alterações foram verificadas por um aumento considerável no teor de carbono do material, como mostrado nos trabalhos de Zanata (2012); Cardona; et al (2019); e Silva; et al (2016).

Idealmente, todo o carvão se apresentaria na forma de grafite, uma estrutura aromática constituída, basicamente, de carbonos  $sp^2$  (DRESSELHAUS, et al., 2007). Contudo, para atingir esta situação ideal, seria necessário um controle de processo oneroso, com uso de atmosfera inerte de Hélio e controle absoluto de temperatura.

Dessa forma, entendeu-se que o carvão de serragem produzido neste trabalho não se apresentou idealmente como grafite, mas como uma estrutura intermediária produzida a partir da redução da lignina, que também contém um elevado número de

anéis aromáticos, que interagiram quimicamente com o anel aromático do fenol, levando a um resultado melhor quando comparado aos demais materiais testados no trabalho.

A figura 29 apresenta uma comparação entre os 3 materiais testados, além de um quarto experimento contendo uma mistura de carvão e resina PU (1:1).

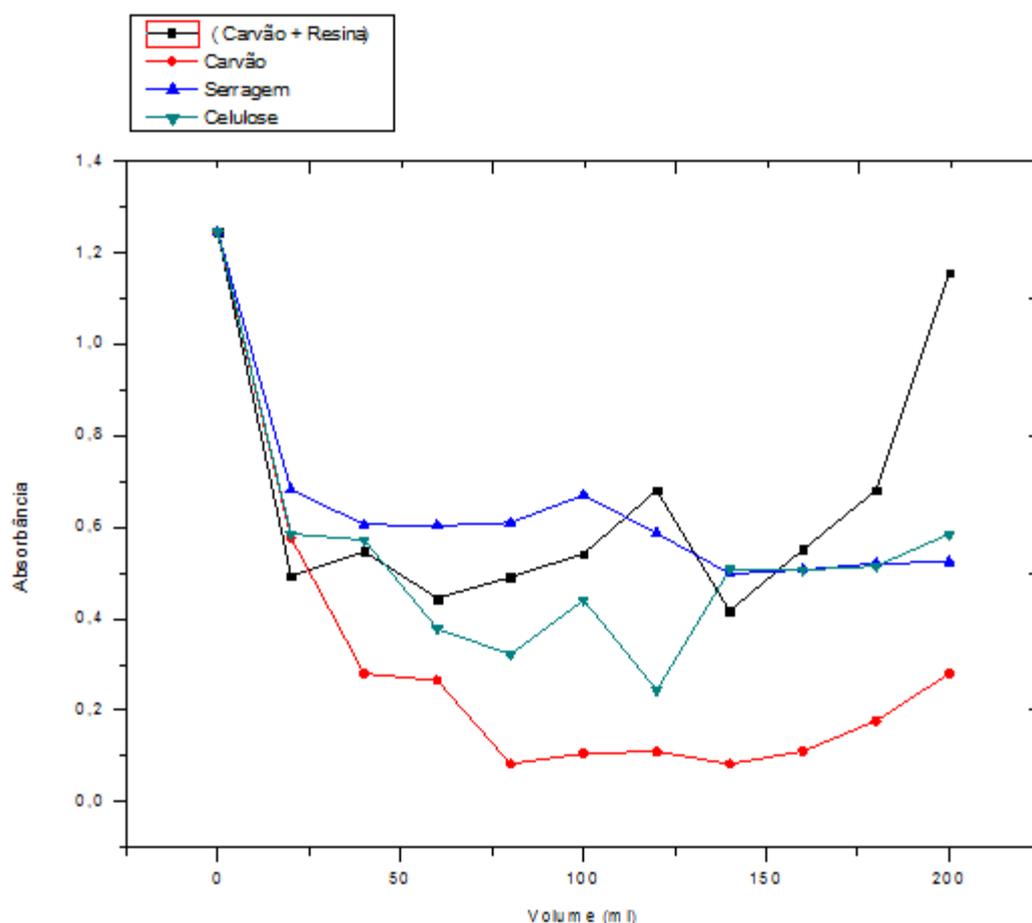


Figura 29. Comparação do comportamento de adsorção de fenol por diversos materiais testados

A AUTORA (2021).

Observa-se que o carvão realmente apresentou um melhor resultado quando comparado aos demais materiais (figura 29). Foi possível verificar, ainda, que a mistura PU e carvão não foi eficiente na remoção de fenol, uma vez que apresentou

um comportamento de adsorção bastante heterogêneo, não condizente com os demais materiais testados.

Os processos de destoxificação foram comparados com os de Ferraz (2010), em seu trabalho, porém, o autor utilizou uma gama de compostos fenólicos e um processo diferente do utilizado neste trabalho não permitindo uma completa comparação dos resultados. Ferraz empregou diversos processos de destoxificação de compostos fenólicos em hidrolisados hemicelulósicos utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como biomassa, visando maior rendimento e fermentabilidade.

Dentre os métodos escolhidos, utilizou: alteração de pH acoplado a adsorção em carvão ativo; resinas de troca iônica (A-860S); extração líquido/líquido com interface imobilizada em membranas de fibra oca.

O processo de destoxificação utilizando alteração de pH e carvão ativado, apresentou redução tanto das massas de açúcares, quanto dos compostos inibidores presentes no hidrolizado, considerando a perda volumétrica em torno de 40%, com uma remoção de 82% dos inibidores derivados de lignina e degradação de açúcares (FERRAZ, 2010).

Pelo método de resina de troca iônica, houve uma redução de compostos inibidores em 49,52%, entretanto promoveu uma perda na concentração de açúcares em 39,15%.

Ao utilizar o processo de extração por membranas, obteve um resultado de 46% de remoção.

Entre todos os métodos, a composição do hidrolizado foi modificada e apresentou consideráveis reduções dos compostos inibidores, sendo por troca iônica o mais efetivo dentre eles.

Quando avaliado o porcentual de remoção e o custo do processamento, observou-se que a celulose, a serragem e o carvão, destacam-se tanto na aplicação adsorvedora quanto economicamente mais acessível e rentável dentro do processo.

Comparado ao método de destoxificação empregado por Fonseca (2009), em seu trabalho, a utilização das leveduras *Issatchenkia occidentalis* e *Issatchenkia orientalis* reduziram 62% dos furanos em 24h chegando à remoção total após 48h.

Resultado relevante já que utiliza microrganismos para metabolizar os compostos indesejáveis do processo.

## 7 CONCLUSÕES

O tratamento térmico à 280 °C aplicado à serragem mostrou-se eficiente na modificação química deste material, produzindo um composto semelhante a um carvão vegetal.

A análise térmica dos materiais (serragem e PU) permitiu um comparativo em que os valores obtidos pelos ensaios de TGA em que apresentaram melhor desempenho da biomassa em relação ao PU, sofrendo menos perda de massa em temperaturas semelhantes, assim, a biomassa atendeu uma escala maior de temperaturas de trabalho.

Sobre os padrões termodinâmicos, novamente observou-se melhor eficiência da biomassa sobre o PU, com uma organização estrutural capaz de promover melhor adsorção do fenol devido melhores interações das cadeias.

Foi possível obter uma curva de calibração estatisticamente válida ( $R^2 = 0,9941$ ) para a determinação da concentração de fenol em solução aquosa por espectrofotometria.

Os materiais avaliados (serragem, celulose e carvão,) apresentaram-se eficientes na remoção de fenol, atingindo valores de no mínimo 95,8% ; 95% e no mínimo 97,5; respectivamente A mistura de carvão com resina apresentou forte oscilação nos resultados de adsorção, indicando pouca interação entre os materiais sendo assim, inviável para a remoção de fenóis.

Dentre as biomassas, o carvão apresentou maior eficácia, retendo efetivamente as concentrações de fenol a cada alíquota retirada, apesar da serragem também ter apresentado bons resultados de adsorção.

Pode-se concluir que os impactos negativos ocasionados por fenóis, tanto como contaminante nas águas, quanto em indústrias em processos de energia 2G, podem ser minimizados ao utilizar biomassas como filtros, sendo o carvão o mais apropriado para este fim, levando em conta a possibilidade de proporcionar benefícios tanto financeiramente, economicamente, quanto no papel da ciência em relação à sustentabilidade e redução de impactos ambientais.

## 8 TRABALHOS FUTUROS

- Novos materiais de adsorção de compostos aromáticos nas águas;
- Novas metodologias para etanol 2G,
- Avaliação da saturação dos materiais,
- Viabilidade da implementação dos filtros estudados no âmbito industrial, ressaltando o custo x benefício de ambos.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN; et al. *Furfural induces reactive oxygen species accumulation and cellular damage in Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology for Biofuels*, 2010. Disponível em: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/2>. Acesso em: 8 janeiro 2021.

ALVIRA; et al. *Pretreatment Technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review*. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 13, p. 4851 – 4861, 2010.

ARTEAGA; et al. *Torrefaction of wood and bark from Eucalyptus globulus and Eucalyptus nitens focus on volatile evolution vs feasible temperatures*. *Energy*, v. 93, parte 2, p. 1731-1741, 15 December 2015. Acesso em: 23 março 2021.

ASANO, C. T. K. Importância do uso de xilitol para as indústrias alimentícias e farmacêuticas. Monografia (Graduação em Engenharia Bioquímica) Universidade de São Paulo. Lorena, p. 57, 2014. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MBI14003.pdf>. Acesso em: 18 janeiro 2021.

BACCI, D. L. C.; PATACA, E. M. Educação para a água. *Estudos Avançados* 22 (63), p. 211-226, 2008.

BANDEIRA, P. K. N. Direito internacional de água: ausência legislativa internacional ambiental em área de fronteira. *Revista Geopolítica Transfronteiriça*, v. 2, n. 1, p. 41-61, 2018.

BARBOSA, C. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado. *Quim. Nova*, v. 37, n. 3, p. 447-453, 03 fevereiro 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140066>. Acesso em: 20 janeiro 2021.

BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; VOLK, J. *Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fiber physical, chemical and surface properties*. *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 840-846, 2010. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/223882838\\_Barley\\_husk\\_and\\_coconut\\_shell\\_reinforced\\_polypropylene\\_composites\\_The\\_effect\\_of\\_fibre\\_physical\\_chemical\\_and\\_surface\\_properties](https://www.researchgate.net/publication/223882838_Barley_husk_and_coconut_shell_reinforced_polypropylene_composites_The_effect_of_fibre_physical_chemical_and_surface_properties). Acesso em: 23 janeiro 2021.

BONASSA, G.; et al. Subprodutos gerados na produção de bioetanol: bagaço, torta de filtro, água de lavagem e palhaget. *Revista Brasileira de energias Renováveis*, v. 4, p. 144- 166, 2015.

BORGES, C. P. Estudo do processo organosolv aplicado ao bagaço de cana-deAçúcar para a geração de etanol de segunda geração. Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica). Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Uberaba, MG, 20 março 2021. Disponível em: <http://bdtd.ufmt.edu.br/bitstream/tede/592/5/Dissert%20Celson%20P%20Borges.pdf>.

BRITO, C. M. A. Água como recurso renovável: O design na concepção de um produto para uma prática sustentável. Dissertação (Mestrado em Design Industrial). Escola Superior de Artes e Design, Porto, 2008. 131. Disponível em:

<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12234/2/Texto%20integral.pdf>. Acesso em: 25 março 2021.

BURITI, C. O.; BARBOSA, E. M. POLÍTICAS PÚBLICAS DE RECURSOS. Belo Horizonte: [s.n.]. julho/dezembro 2014. p. 225-254.

CANILHA; et al. Bioconversion of Sugarcane Biomass into Ethanol: An Overview about Composition, Pretreatment Methods, Detoxification of Hydrolysates, Enzymatic Saccharification, and Ethanol Fermentation. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 201, p. 1-15, 2012.

CARDONA, S.; et al. *Torrefaction of eucalyptus-tree residues: A new method for energy and mass balances of the process with the best torrefaction conditions. Sustainable Energy Technologies and Assessments, Colômbia, v. 31, p. 17-24, 2019.* Disponível em: <https://www.elsevier.com/locate/seta>. Acesso em: 30 janeiro 2021.

CETESB. Fenol. Ficha de informação toxicológica, p. 3, março 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Fenol.pdf>. Acesso em: 23 janeiro 2021.

CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA nº 430/2011. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, p. 68-69, 16 maio 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 30 janeiro 2021.

CORTEZ, D. V.; ROBERTO, I. C. *Individual and interaction effects of vanillin and syringaldehyde on the xylitol formation by Candida guilliermondii. Bioresource Technology*, v. 101, n. 6, p. 1858-1865, 2010.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, p. 41-48, janeiro/ março 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v9n1/7946.pdf>. Acesso em: 9 janeiro 2021.

CUNHA, A. B. Estudo da contaminação por compostos fenólicos de uma área impactada por resíduos de areia de fundição. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, 08 agosto 2005. 133. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18455/000728413.pdf?sequence=1&allowed=y>. Acesso em: 23 abril 2021.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes in  $1\lambda\lambda 7$  and  $2007 \text{ \AA}$ , 17887–17893. *J. Phys. Chem. C*, 2007.

FACO, I. B. Diferentes modelos de gestão da água e a inclusão hídrica universal. *Leopoldianum*, n. 44, p. 18, 2018. ISSN 122.

FERRAZ, F. O. Influência de diferentes métodos de destoxificação sobre a composição e fermentabilidade do hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar à xilitol e etanol. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) Universidade de São Paulo, p. 89. Lorena, 19 agosto 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97132/tde-27092012-112943/en.php>. Acesso em: 8 abril 2021

*FOOD INGREDIENTS BRASIL (FIB)*, 2013. Disponível em: <https://revista-fi.com.br/>. Acesso: 18 fevereiro 2021

FONSECA, B. G. Destoxicação biológica de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras *Issatichenkia occidentalis* e *Issatichenkia orientalis*, p. 110. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) Universidade de São Paulo. Lorena, 2009. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97132/tde-26092012-152802/pt-br.php>. Acesso em: 03 janeiro 2021.

FREITA, L. A. Produção de etanol de segunda geração utilizando bagaço de sorgo sacarino, forrageiro e biomassa. Tese (Doutorado em Microbiologia Agropecuária). UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP. São Paulo, 20 março 2017. 50. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/150260>. Acesso em: 10 janeiro 2021.

GAMBARATO, B. C. Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial), Escola de Engenharia de Lorena- EEL, Lorena- SP, 2014.

GOMES, D. A. A. Adsorção de N-parafinas na faixa de C à C13 sobre materiais microporosos, p. 114. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

GOMES, M. A. Destoxificação de hidrolisados lignocelulósicos visando à obtenção de etanol 2G, p. 96. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió -Al, 24 fevereiro 2015.

GRAZIANO, J. Escassez de água, desafio à sustentabilidade. Nações Unidas BR, 28 março 2017. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/artigo-escassez-de-agua-desafio-a-sustentabilidade/>. Acesso em: 24 janeiro 2021.

GRZENIA, D. N. S. J.; WICKRAMASINGHE, S. R. *Detoxification of biomass hydrolysates by reactive membrane extraction. Journal of Membrane Science*, v. 348, p. 6-12, 2010.

GUILLARDUCI, V. V. S.; et al. Estudo da adsorção de fenol em carvão ativado. Dissertação (Mestrado em) Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei - MG, 61, 2005. 29,7. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp025523.pdf>. Acesso em: 03 fevereiro 2021.

GUILLARDUCI, V. V. S.; et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, São João del Rei- MG, v. 29, p. 1226-1232, junho 2006. ISSN 6.

GUMTZ, G. D.; MELOY, T. P. *Particulate Oil Spill Recovery.I. Oil sorption properties plastic foams. Int. J. Miner. Process.*, p. 151-161, 1975.

HENRIQUES, C. L. Produção de tijolo contendo resíduo de pegmatitos e poliuretano. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 5. 2016.

HIRSHFIELD, I. N.; TERZULLI, S.; O'BYRNE, C. *Weak organic acids: a panoply of effects on bacteria. Science Progress, London*, v. 86, p. 245-269, 2003. ISSN 4.

INEA. NT-202.R-10 - CRITÉRIOS E PADRÕES PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS. INEA, Rio de Janeiro, 12 dezembro 1986. Disponível em:

<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/bmvh/mdey/~edisp/inea012974.pdf>. Acesso em: 26 janeiro 2021.

KURAUCHI, M. H. N. Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p. 101. São Paulo – SP, setembro, 2014. Disponível em: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-28042015-110831/publico/DISS\\_MartimKurauchi.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-28042015-110831/publico/DISS_MartimKurauchi.pdf) Acesso em: 26 fevereiro 2021.

MANO, B; et al. *Polyolefin composites with curauá fibers: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibers dimensions. Composites Science and Technology, Campinas, SP, v. 70, p. 29-35, 2010. Acesso em: 20 março 2021.*

MEDEIROS, O. M. Alternativas de ultimação de resíduo plástico termofixo. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p. 131. Natal- RN, 20 novembro 2005. Disponível em: <ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/btd/OtonielMM.pdf>. Acesso em: 08 janeiro 2021.

MERCK, I. *Whitehouse Station: Merck Research. [S.l.]: [s.n.], 46 p. 2001.*

MORI, M.; CASSELA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

NETA, J. J. S. Síntese e caracterização de poliuretano à base de óleo de Mabeafistulifera Mart. e sua utilização para remoção de corantes têxteis. Tese (Doutorado em Agroquímica), Viçosa- MG, p. 103. 2011.

NOBREGA, A. W.; ARAÚJO, V. P.; MANTOVANO, L. Retenção de céσιο por espuma de poliuretano carregado com azul da prússia, Rio de Janeiro, 1988.

ONU BR Nações Unidas do Brasil. 2016. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/retrospectiva2016/>. Acesso em: 17 fevereiro 2021.

ONU; ANA. <http://www.brasil.gov.br>. Governo do Brasil, 22 março 2017. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/noticias/meio-ambiente/2017/03/aguas-residuais-sao-foco-do-dia-mundial-da-agua-2017>. Acesso em: 17 fevereiro 2021.

PALMQVIST; et al. Simultaneous detoxification and anzyme production of hemicellulose hydrolysates obtained after steam treatment. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 20, p. 286-293, 1997.

PAULA, P. G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Ciência dos Materiais Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. 102. Campos dos Goytacazes- RJ, outubro 2011. Disponível em: <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/DISSERTA%C3%87%C3%83O-IMPRIMIR.pdf>. Acesso em: 19 janeiro 2021.

RAMOS, C. J. Polímeros quirais: Polipirróis e politiofenos modificados com R- (-) ou S- (+) - N- (3,5 - Dinitrobenzoil)- alfa -fenilglicina, Recife -PE, p. 116, outubro 2007.

RAMOS, L. P. *The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials*. *Química Nova*, v. 26, p. 863-871, 2003. ISSN 6.

REDELEASE. RedeCenter. Disponível em:

<https://www.redelease.com.br/catalogsearch/result/?q=POLIURETANO>. Acesso em: 19 janeiro 2021.

REIS, L. S.; PEREIRA, A. C. C.; MULINARI, D. R. Influência do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira. Congresso Brasileiro de Polímeros, p.67. Florianópolis, n. 12°, 2013.

RIO+20 Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável.

[www.rio20.gov.br](http://www.rio20.gov.br), 2012. Disponível em:

[http://www.rio20.gov.br/sobre\\_a\\_rio\\_mais\\_20.html](http://www.rio20.gov.br/sobre_a_rio_mais_20.html). Acesso em: 17 janeiro 2021.

ROTTA, A. P. S. A. Degradação de fenol por bactérias de dois biomas brasileiros.

Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Federal de Goiás, p.

74. Sistemas de Bibliotecas UFG., Goiânia -Go, 23 novembro 2015. Disponível em:

[https://ciamb.prpg.ufg.br/up/104/o/Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_Mestrado\\_Anna.pdf](https://ciamb.prpg.ufg.br/up/104/o/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Mestrado_Anna.pdf).

Acesso em: 08 janeiro 2021.

SAAVEDRA, L. N. M. Sínteses de polímeros molecularmente impressos para adsorção seletiva de quinolina em matriz orgânica, p. 124. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Ouro Preto. Mato Grosso, 24 fevereiro 2017.

Disponível em:

[http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/7613/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O\\_%20S%C3%ADntesesPol%C3%ADmerosMolecularmente.pdf](http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/7613/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_%20S%C3%ADntesesPol%C3%ADmerosMolecularmente.pdf). Acesso em:

11 janeiro 2021.

SANTOS, C. M.; MORAIS, L. C. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. *Quim. Nova*, v. 38, p. 488-492, 2015. ISSN 4.

SANTOS, F. F. S. As atividades práticas na aprendizagem do tema “Importância da água para os seres vivos” no 2.º Ciclo do Ensino Básico. (Mestrado em Ensino).

Escola Superior de Educação de Viseu. Instituto Politécnico de Viseu. Viseu, p. 145. 2018.

SANTOS, R. R. M. Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, outubro 2010. 85.

Disponível em: <https://docplayer.com.br/64528371-Rodrigo-rafael-mendonca-dos-santos.html>. Acesso em: 11 fevereiro 2021.

SILVA, C. D.; OLIVEIRA, M. P. Parâmetros Físico-Químicos da Pirólise de Lignina do Bagaço de Cana-de-açúcar, p.7. Colóquio Técnico Científico XII, Volta Redonda, 23-25 outubro 2018.

SILVA, C. M. S; *et al.* *Stability to thermal degradation and chemical composition of woody biomass subjected to the torrefaction process*. *Eur. J. Wood Prod*, p. 845-850, 6 May 2016. Acesso em: 30 março 2021.

SILVA, J. C. G. Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. Dissertação, Mestrado em Energias Alternativas e Renováveis. Universidade Federal da Paraíba- UFPB, João Pessoa-PB, p. 120, 2017.

SILVA, J. S.; et al. Hidrólise enzimática, fermentação e produção de biocombustíveis através da coroa de Ananas comosus. *Quím. Nova* vol.41, v. 41, n. 10, dezembro 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.2017028>. Acesso em: 17 fevereiro 2018.

SILVA, M. D. Produção de etanol de segunda geração por *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26602 a partir da hidrólise ácida de sabugo de milho (*Zeamays L.*). Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, SP, 02 março 2018. Disponível em: [https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/153332/silva\\_md\\_me\\_sjrp.pdf?sequence=9&isAllowed=y](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/153332/silva_md_me_sjrp.pdf?sequence=9&isAllowed=y). Acesso em: 15 janeiro 2021.

SOARES, M. S. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo. Lorena, 2012. Disponível em: [http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-02102013-115013/publico/EQD12003\\_O.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-02102013-115013/publico/EQD12003_O.pdf). Acesso em: 08 janeiro 2021.

SOLENZAL; et al. *Application of Ion-Exchange Resins to Upstream Processing of Sugar Cane Bagasse Hydrolysate for its Utilization in Bioprocesses. Proceedings of the 2 nd European Symposium on Biochemical Engineering Science, Porto, janeiro 1998.*

TANOBE, V. O. A. Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo, p. 153. Tese (Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 21 dezembro 2007. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/023.pdf>. Acesso em: 23 janeiro 2021.

VELASCO, M. V. R.; et al. *Rejuvenescimento da pele por peeling químico: enfoque no peeling de fenol. Anais Brasileiros de Dermatologia, Rio de Janeiro, p. 91, janeiro/fevereiro 2004.* Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/abd/v79n1/19999.pdf>. Acesso em: 15 janeiro 2021.

ZAMPIERI, D. Expressão gênica e atividades de celulasas,  $\beta$ -glicosidases, xilanases e swoleninas de *Penicilliumechinulatum* S1M29, Caxias do Sul, 06 agosto 2015. 131. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/1087/Tese%20Denise%20Zamperi.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 09 janeiro 2021. Tese (Doutorado em Biotecnologia) Universidade de Caxias do Sul.

ZANARDI, M. S.; JUNIOR, E. F. C. Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil. *Revista Liberato*, v. 17, n. 27, p. 01-118, jan./jun. 2016. Novo Hamburgo, v. 17, n. 27, p. 01-118, janeiro./junho 2016. Disponível em: [http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista\\_SIER/v.%2017%2C%20n.%2027%20%282016%29/05-Etanol-25Abr-25Abr.pdf](http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2017%2C%20n.%2027%20%282016%29/05-Etanol-25Abr-25Abr.pdf). Acesso: 13 janeiro 2021

ZANATA, E. G. Estudo Cinético da Pirólise das Biomassas: Bagaço de Mandioca, Casca de soja e Bagaço de cana. Dissertação - Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná- UNIOESTE, Toledo - PR, p. 132, 2012.

ZANCANARI, J. S. Produção de xilitol: Revisão das pesquisas relacionadas à sua produção nos últimos anos e principais aplicações. Universidade de São Paulo. Lorena, maio 2012. 35. Disponível em:  
<http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2012/MBI12006.pdf>. Acesso em: 05 janeiro 2021. Monografia.