



Avaliação de biomassa da região oeste do Paraná para obtenção de produto biotecnológico

Evaluation of biomass from the western region of Paraná to obtain a biotechnological product

Yuri Claro Costa Carvalho (orientado)*, Priscila Vaz de Arruda (orientadora)†

RESUMO

Dentro do contexto da renovação das matrizes energéticas, o avanço da produção de bioetanol de segunda geração é entravado pelos compostos inibidores gerados nos processos de hidrólise termoquímica da biomassa lignocelulósica, como o ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e compostos fenólicos. Uma alternativa que contorna esse impasse é a remoção destes inibidores através da adsorção em carvão ativado. Além disso, dentro da literatura acerca da produção de carvão ativado, uma tendência notável é o reaproveitamento de biomassa para sua fabricação, embutindo um caráter sustentável ao processo. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar a produção de carvão ativado a partir de penas residuais da indústria avícola, de forma a se analisar os parâmetros de ativação deste biomaterial visando a obtenção de características estruturais favoráveis à adsorção dos inibidores em questão. No entanto, devido a situação ocasionada pela pandemia de COVID-19, não foi possível executar a parte experimental do presente estudo, sendo apresentada uma revisão da literatura referente ao assunto.

Palavras-chave: carvão ativado, penas, adsorção.

ABSTRACT

Within the context of the renovation of energy matrices, the advancement of second-generation bioethanol production is hindered by inhibitor compounds generated in the thermochemical hydrolysis of lignocellulosic biomass, such as acetic acid, furfural, hydroxymethylfurfural and phenolic compounds. An alternative that overcomes this deadlock is the removal of these inhibitors through adsorption on activated charcoal. Furthermore, within the literature on the production of activated carbon, a notable trend is the reuse of biomass for its manufacture, adding a sustainable character to the process. Thus, this work aimed to study the production of activated charcoal from residual feathers from the poultry industry, analyzing the activation parameters aiming the obtainment of structural characteristics favorable to the adsorption of inhibitors. Due to the situation caused by the COVID-19 pandemic, it was not possible to perform the experimental part of the study, being presented here a literature review on the subject.

Keywords: activated charcoal, feathers, adsorption.

1 INTRODUÇÃO

O termo carvão ativado refere-se a uma variedade de materiais carbonáceos de porosidade e área superficial elevadas (HEIDARINEJAD, 2020). Devido à essas características de sua estrutura, o carvão ativado se apresenta como um excelente adsorvente, com propriedades físico-químicas que o tornam versátil (HEIDARINEJAD, 2020; TADDA, 2016). É amplamente utilizado na remoção de poluentes e contaminantes

* Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil;
yuricarvalho@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo; priscilaarruda@utfpr.edu.br



em efluentes domésticos e industriais, para a separação, recuperação e modificação de compostos líquidos e gasosos em processos industriais (TADDA, 2016; HEIDARINEJAD, 2020; YUNUS, 2020). Tal comportamento é possível em função de várias vantagens como resistência a ambientes corrosivos e/ou tóxicos, alto potencial de adsorção e ainda o uso como suporte para catalisadores (HEIDARINEJAD, 2020).

Dentre as aplicações estudadas para os carvões ativados, têm-se a destoxificação de hidrolisados de biomassa lignocelulósica para produção de bioetanol de segunda geração. Essa proposta de produção de combustíveis é um conceito relativamente novo, sendo considerada como uma alternativa favorável ao bioetanol de primeira geração, por dispensar a utilização de cultivos alimentícios e pela abundância, habilidade de renovação, biodegradabilidade e custo-benefício dos materiais lignocelulósicos (ROONI, 2017). Contudo, em muitos casos, são necessários pré-tratamentos como a hidrólise, que aumentem a biodisponibilidade das fontes de carbono dessas biomassas (SJULANDER, 2020). Embora a hidrólise termoquímica seja considerada rápida e facilmente escalonável, uma desvantagem é a geração de subprodutos que são tóxicos e/ou inibidores do crescimento celular e da fermentação (AGRAWAL, 2021). Os principais inibidores são classificados em ácidos ou aldeídos orgânicos de cadeia curta, como o ácido acético, aldeídos derivados de açúcares, como o furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e compostos aromáticos, como os fenólicos (SJULANDER, 2020). É importante notar, que embora esses compostos sejam prejudiciais ao processo de produção de bioetanol, são valiosos para outras aplicações industriais, de forma que a sua separação e recuperação pode representar um maior custo-benefício (VARANASI, 2013). Dessa forma, dentre os processos de destoxificação reportados, o uso de carvões ativados se apresenta como um método econômico versátil, adaptável e eficaz (YUNUS, 2020).

No âmbito econômico, em 2018, a produção de carvão ativado representou um mercado avaliado em 3,56 bilhões de dólares, sendo um segmento de demanda crescente (INDUSTRY ARC, 2021). As formulações comerciais se valem, principalmente, de precursores como os carvões minerais antracita, lignita e turfa, também podendo utilizar madeira e casca de coco (HEIDARINEJAD, 2020; YUNUS, 2020). Com isso, esforços têm sido realizados para substituir essas matérias não renováveis por materiais alternativos, como resíduos agroindustriais, de forma a estabelecer um processo mais sustentável (TADDA, 2016; HEIDARINEJAD, 2020; YUNUS, 2020). Seguindo essa tendência, diversos estudos reportam o uso de precursores carbonáceos como cascas de arroz e de feijão, sementes de tâmara chinesa, caules de tabaco, dentre vários outros resíduos agrícolas (ALVAREZ, 2014; BAE, 2014; IOANNIDOU, 2007; TADDA, 2016).

Trazendo essa perspectiva de reaproveitamento de biomassa para a indústria avícola brasileira constata-se que, dentre os resíduos produzidos, as penas de frango são extremamente abundantes e configuram um problema ambiental devido à sua resistência à degradação (CALLEGARO, 2019). Segundo o relatório mais recente da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), o Brasil é o maior exportador e terceiro maior produtor de carne de frango no mundo, tendo produzido em 2020, cerca de 14 mil toneladas, sendo cerca de 35% dessa produção oriunda do estado Paraná (ABPA, 2021). Além disso, registra-se a produção de 3,6 milhões de toneladas de carcaças de frango apenas no primeiro trimestre de 2021 (IBGE, 2021). Considerando que as penas representam de 5 a 10 % do peso dos frangos, estima-se que nesse período foram geradas 180 mil toneladas desse resíduo (GRAZZIOTIN, 2008; LASEKAN, 2013). Nesse sentido, a utilização de penas residuais para produção de carvão ativado significaria uma economia no custo da matéria prima, atenuando simultaneamente os impactos ambientais gerados por esse resíduo. Para esse fim, resta responder à pergunta: como adequar o carvão ativado baseado em penas à remoção de compostos inibidores em hidrolisados lignocelulósicos?

De forma geral, a fabricação de carvão fundamenta-se na pirólise, ou seja, na conversão termoquímica da biomassa em altas temperaturas, na ausência de oxigênio (HEIDARINEJAD, 2020; TADDA, 2016). Nessas condições, há a degradação térmica e volatilização de parte dos compostos do precursor e a estruturação do



carvão na fração que permanece sólida (YAHYA, 2015). Mais especificamente, as metodologias de fabricação e ativação do carvão são classificadas em ativação física e química, as quais visam conferir uma porosidade e área superficial maior do que apenas pela pirólise (HEIDARINEJAD, 2020; YAHYA, 2015)

A ativação física geralmente se procede em duas etapas, sendo a primeira a pirólise em ambiente com atmosfera neutra, seguida de exposição do carvão obtido a altas temperaturas em atmosfera composta por gases oxidantes, como vapor, ar, dióxido de carbono, nitrogênio, dentre outros (HEIDARINEJAD, 2020; YUNUS, 2020). Já no método químico, a ativação dos precursores é realizada na presença de compostos oxidantes e desidratantes, como hidróxido de sódio ou potássio, ácido fosfórico, ácido nítrico, dentre outros (HEIDARINEJAD, 2020; YUNUS, 2020). O precursor é impregnado nessas soluções oxidantes, seco e em seguida submetido a temperaturas entre 400 e 900 °C em atmosfera inerte. Por fim, o carvão obtido após a ativação é lavado em água para remoção de reagentes residuais e recuperação de substâncias ativas (HEIDARINEJAD, 2020; YUNUS, 2020). Em ambas as metodologias, os principais parâmetros considerados são referentes aos reagentes ativantes, tempo de ativação, condições de impregnação, temperatura de carbonização e conteúdo de impurezas inorgânicas (TADDA, 2016; HEIDARINEJAD, 2020; YUNUS, 2020).

Estudos cinéticos baseados na adsorção dos inibidores em soluções aquosas, juntamente com caracterizações do carvão ativado fornecem informações sobre parâmetros como distribuição de poros, área superficial e grupos funcionais presentes na superfície do carvão e seus efeitos na capacidade adsorptiva e remoção de compostos. Yoo et al. (2014) apontam a possibilidade de modular e favorecer a seletividade da adsorção de 5-HMF em soluções contendo concentrações equivalentes do inibidor e de frutose, dissolvidos em DMSO. Para isso os autores indicam a maximização da microporosidade do carvão, juntamente com o aumento da hidrofobicidade da superfície através da diminuição da presença de grupos funcionais contendo oxigênio.

Um outro estudo realizado por Tan et al. (2021) indica a possibilidade de potencializar a adsorção de compostos fenólicos através do estabelecimento de ligações de hidrogênio com grupos funcionais contendo elementos eletronegativos como nitrogênio e oxigênio. Os autores ainda relatam a influência da relação entre a constante de dissociação (pKa) dos compostos a serem removidos com o ponto de carga zero (PZC) do carvão ativado, que pode ser modulada para potencializar as interações eletrostáticas.

Grabowska (2016), com base em interpretações do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris, reporta em seus trabalhos que em soluções aquosas de fenol, a presença de grupos funcionais hidrofílicos, ou seja, com átomos de polaridade considerável como N ou O, há o efeito de diminuição da camada limite no movimento do fluido. Isso implica que a etapa de transferência de massa do adsorbato para a região próxima à superfície do adsorvente seja mais veloz (LORENC-GRABOWSKA, 2014, 2016). A autora também indica que a adsorção de fenol ocorre preferencialmente em poros de diâmetro menor que o dobro do diâmetro molecular do composto.

Não são encontradas na literatura muitas propostas de utilização de carvão ativado baseado em penas para a aplicação específica de destoxificação de hidrolisados lignocelulósicos. Contudo, são sugeridas aplicações como remoção de metais pesados em efluentes, captura de carbono, armazenamento de energia em supercapacitores e baterias de íon lítio (LI, 2017; ZHAO, 2015). De toda forma, estes estudos fornecem informações sobre os parâmetros de ativação do carvão e seus efeitos nas propriedades físico-químicas obtidas, de maneira que provê uma base para o desenvolvimento de carvões ativados de penas para remoção de inibidores presentes nos hidrolisados lignocelulósicos.

Zhao et al. (2015) descrevem uma análise ampla do processo de carbonização e ativação de penas, seus resultados incluem um registro da proporção atômica de carvões ativados em diferentes condições de temperatura e razão entre hidróxido de sódio e carbono. Ainda são reportados os valores de área superficial específica e distribuição do tamanho de poro obtidos nessas amostras, utilizando as metodologias Brunauer-



Emmet-Teller (BET) e Density Function Theory (DFT), respectivamente. O intervalo de valores da área superficial específica segundo estes autores foi de 1610 a 3430 m²/g, que são comparáveis às especificações de carvões comerciais.

Já Liu et al. (2012) explorou a carbonização e ativação química das penas em etapa única, com diferentes proporções de ácido fosfórico e temperaturas de ativação. Em sua análise da área superficial específica BET, os valores reportados variaram entre 398 e 728 m²/g. Vale ressaltar que os autores utilizaram um intervalo de temperaturas de ativação e tempo de ativação menores do que Zhao et al. (2015). Os valores de diâmetro de poro registrados variaram entre 1 e 2 nm, sugerindo predominância de microporosidade. Sendo ativados em temperaturas menores que 600 °C, os carvões apresentaram quantidades significativas de átomos de O e N, em média 31 % e 8,8 %, respectivamente.

Considerando que as penas são um material com um conteúdo significativo de átomos de N, O e S, sua utilização para a fabricação de carvão se torna atrativa pela possibilidade de modular os parâmetros de ativação com o intuito de diversificar os grupos funcionais na superfície do carvão, de acordo com a decomposição desses heteroátomos ao longo da carbonização. A literatura também mostra a possibilidade de obtenção de carvão ativado de penas com área superficial específica extremamente elevada. A literatura também mostra que é possível desenvolver as propriedades físico-químicas que favorecem a adsorção de fenol e 5-HMF, como a microporosidade e a presença de grupos funcionais com heteroátomos de N e O. Isso pode destacar o potencial do carvão de penas como elemento destoxificante em hidrolisados lignocelulósicos.

Dessa forma, esse trabalho buscou apresentar o potencial da utilização de penas na produção de carvão ativado, aplicado especificamente para a destoxificação de hidrolisados com açúcares fermentescíveis utilizados como substrato em processos fermentativos. De forma geral, buscou-se responder os questionamentos: quais são os parâmetros aplicados na carbonização e ativação do carvão que favorecem a adsorção dos inibidores como ácido acético, furfural, 5-HMF e compostos fenólicos.

2 MÉTODO

Devido ao agravamento da pandemia de COVID-19 em Toledo no primeiro semestre de 2021, juntamente com a indisponibilidade de vacinas, bem como o uso dos laboratórios limitados a poucos alunos, não foi possível desenvolver ensaios laboratoriais pertinentes ao estudo.

3 RESULTADOS

Como descrito na Seção 2, não foram executados experimentos no laboratório, sendo assim, não há resultados originais a serem apresentados.

4 CONCLUSÃO

Na ausência de resultados originais, as conclusões a serem feitas se baseiam unicamente na revisão bibliográfica realizada. Embora não haja muitos estudos sobre o uso de carvão ativado baseado em penas para remoção de inibidores de hidrolisados lignocelulósicos, associando as literaturas existentes sobre as características estruturais favoráveis à adsorção dos inibidores listados e a influência dos parâmetros de ativação na estrutura carbonácea das penas, nota-se que, em teoria, que há um grande potencial na exploração dessa matéria prima para carvões.



Isso se deve não só a abundância e baixo custo das penas, mas aliado ao fato de que se pode abordar a produção de carvão ativado de forma exploratória, modulando, através dos parâmetros de ativação, características estruturais como os grupos funcionais presentes na superfície e o diâmetro dos poros. De toda forma, é imprescindível que sejam realizados mais estudos sobre o tema, levantando questões como por exemplo, as condições ótimas de parâmetros para a adsorção, como pH, agitação e temperatura.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária FA – Paraná/Brasil e da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Bolsista da Fundação Araucária – Paraná/Brasil. Também se agradece aqui a granja Zenor Alfonso Turra que gentilmente doou a matéria prima para esse estudo.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, R.; VERMA A.; SINGHANIA R. R.; VARJANI, S.; DI DONG, C.; KUMAR PATEL A. Current understanding of the inhibition factors and their mechanism of action for the lignocellulosic biomass hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 332, 2021. doi:10.1016/j.biortech.2021.125042.
- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon. **Bioresource. Technology**, v. 170, p. 132–137, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL; **Relatório Anual 2021**. Disponível em: <<http://abpa-br.org/mercados/#relatorios>>. Acesso em: 18/08/20
- BAE, W.; KIM, J.; CHUNG, J. Production of granular activated carbon from food-processing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties. **Journal of the Air & Waste Management Association**; v. 64, n. 8, p. 879–886, 2014
- CALLEGARO, K.; BRANDELLI, A.; DAROIT, D. J. Beyond plucking: Feathers bioprocessing into valuable protein hydrolysates. **Waste Management**, v. 95, p. 399-415, 2019.
- GRAZZIOTIN, A., PIMENTEL, F. A., JONG, E. V. D., BRANDELLI, A. Poultry feather hydrolysate as a protein source for growing rats. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v. 45(supl.), p. 61-67, 2008. <https://doi.org/10.11606/S1413-95962008000700008>
- HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G.; ALI, I.; SILLANPÄÄ, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 393–415, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Trimestral do Abate de Animais**. Rio de Janeiro: IBGE, 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9203-pesquisas-trimestrais-do-abate-de-animais.html?=&t=series-historicas>>. Acesso em: 18/08/2021.
- INDUSTRY ARC. **Activated Carbon Market - Industry Analysis, Market Size, Share, Trends, Application Analysis, Growth And Forecast 2021 – 2026**. 2021. Disponível em: <https://www.industryarc.com/Research/Activated-Carbon-Market-Research-503141> Acesso em: 27 jul. 2021.
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.



- LASEKAN, A.; ABU BAKAR, F.; HASHIM, D. Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources. **Waste Manage.**, v. 33, p. 552–565, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.08.001>.
- LI, D.-C.; JIANG, H. The thermochemical conversion of non-lignocellulosic biomass to form biochar: a review on characterizations and mechanism elucidation. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 57-68, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.029>
- LIU, H.; ZHANG, J.; LIU, W.; BAO, N.; CHENG, C.; ZHANG, C. Preparation and characterization of activated charcoals from a new source: Feather. **Materials Letters**, v. 87, p. 17-19, 2012 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.089>
- LORENC-GRABOWSKA, E. Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons. **Adsorption**, v. 22, p. 599–607, 2016. doi 10.1007/s10450-015-9737-x
- LORENC-GRABOWSKA, E.; RUTKOWSKI, P.; High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: Kinetics and mechanism. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 435-442, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.024>
- ROONI, V.; RAUD, M.; KIKAS, T. The freezing pre-treatment of lignocellulosic material: A cheap alternative for Nordic countries. **Energy**, v. 139, p. 1–7, 2017. doi:10.1016/j.energy.2017.07.146
- SJULANDER, N.; KIKAS, T. Origin, Impact and Control of Lignocellulosic Inhibitors in Bioethanol Production—A Review. **Energies**, v. 13, p. 4751, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13184751>
- TADDA, M.A.; AHSAN1, A.; SHITU, A.; ELSERGANY, M.; ARUNKUMAR, T.; JOSE, B.; RAZZAQUE, M. A.; NIK DAUD, N.N. A review on activated carbon: process, application and prospects. **Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research**, v. 2, n. 1, p. 7-13, 2016.
- TAN, X. F.; ZHUC, S. S.; WANG, R. P.; CHEN, Y. D.; SHOW, P. L.; ZHANG, F. F.; HO, S. H. Role of biochar surface characteristics in the adsorption of aromatic compounds: Pore structure and functional groups. **Chinese Chemical Letters**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.04.059>
- VARANASI, P.; SINGH, P.; AUER, M.; Adams, P. D.; Simmons, B. A.; Singh, S. Survey of renewable chemicals produced from lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment. **Biotechnology Biofuels**, v. 6, n. 14, 2013. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-14>
- YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C.W.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- YOO, W. C. RAJABBEIGI, N.; MALLON, E. E.; TSAPATSIS, M.; SNYDER, M. A. Elucidating structure–properties relations for the design of highly selective carbon-based HMF sorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 184, p. 72-82, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.001>
- YUNUS, Z. M.; YASHNI G.; AL-GHEETHI, A.; OTHMAN, N.; HAMDANB, R.; RUSLANA, N. N. Advanced methods for activated carbon from agriculture wastes: a comprehensive review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 2020. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1717477>
- ZHAO, Z.; WANG, Y.; LI, M.; YANG, R. High performance N-doped porous activated carbon based on chicken feather for supercapacitors and CO2 capture. **RSC Advances**, v. 5, n. 34803, 2015. DOI: 10.1039/c5ra01569c