

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE/ UNICENTRO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ  
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METODOLOGIAS ANALÍTICAS E APLICAÇÕES

PATRICIA MICAELLE KLACK DE BRITO DO NASCIMENTO

**USO DE CARVÕES ATIVADOS PARA REMOÇÃO DE 5-(HIDROXIMETIL)-2-FURALDEIDO (HMF) EM AMOSTRAS DE XAROPES DE AMIDO DE MILHO.**

Dissertação de Mestrado

GUARAPUAVA- Pr  
2018

PATRICIA MICAELLE KLACK DE BRITO DO NASCIMENTO

**USO DE CARVÕES ATIVADOS PARA REMOÇÃO DE 5-(HIDROXIMETIL)-2-FURALDEIDO (HMF) EM AMOSTRAS DE XAROPES DE AMIDO DE MILHO.**

Dissertação apresentada sob orientação da Profa. Dra. Sueli Pércio Quináia, e sob coorientação da Dra. Liliane Schier de Lima, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, na Universidade Estadual do Centro-Oeste.

GUARAPUAVA-PR  
2018

Catálogo na Fonte  
Biblioteca da UNICENTRO

N244u NASCIMENTO, Patricia Micaelle Klack de Brito do.  
Uso de carvões ativados para remoção de 5-(Hidroximetil)-2-Furaldeído (HMF) em amostras de xaropes de amido de milho. / Patricia Micaelle Klack de Brito do Nascimento. – Guarapuava, PR : [s.n], 2018.  
77f.

Orientadora: Profa. Dra. Sueli Pércio Quináia

Coorientadora: Dra. Liliane Schier de Lima

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.  
Universidade Estadual do Centro-Oeste, PR.

1. Química aplicada. 2. Absorção. 3. Mel. 4. Isotermas. I. Quináia, Sueli Pércio. II. Lima, Liliane Schier de. III. UNICENTRO. IV. Título.

CDD 542

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

À meu esposo **Fredison Luiz Pereira do Nascimento**, pelo apoio, incentivo e toda paciência que teve comigo durante essa caminhada.

À minha família, minha mãe **Jussara Aparecida Klack**, minha irmã **Jeislaine C.S.Klack de Brito** e avós **Thadeu Klack** e **Alzira Klack** por todas as ligações perguntando como eu estava e por sempre estarem ao meu lado me dando forças para alcançar meus objetivos.

À minha orientadora Profa. Dra. **Sueli Pércio Quináia**, pela orientação, ajuda e por ter acreditado em mim para que a realização deste trabalho fosse possível.

À profa. Dr. **Liliane Schier de Lima** pela coorientação, apoio, ajuda, ensinamentos e contribuição para realização deste trabalho.

À minha colega de graduação, pós-graduação e laboratório **Vanessa Carvalho Pereira**, por todas as horas de estudo durante a realização das disciplinas, bem como a realização de vários experimentos em laboratório.

Aos meus amigos, **Camila, Chalder, Jucimara e Mariane** por todas as dúvidas tiradas durante o mestrado, bem como as conversas que animavam e incentivaram de que tudo iria dar certo.

Aos demais colegas do LabGati que de alguma forma contribuíram para meu crescimento.

À Capes e a Fundação Araucária pela bolsa concedida durante algum tempo.

À Unicentro, e ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, por permitirem que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a remoção de 5-(Hidroximetil)-2-furaldeído (HMF) em xaropes de amido de milho através do uso de diferentes carvões ativados, como o carvão ativado de pinus (CAP), carvão mineral betuminoso (CMB) e uma mistura contendo carvão ativado de pinus com terra diatomácea (CAP-TD). Primeiramente, foram realizadas análises das características físicas e químicas de cada material ativado através dos parâmetros: ponto de carga zero, granulometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar das amostras (EDS), pH, número de iodo, percentual de cinzas, índice de melação, área superficial (BET) e quantificação dos grupos ácidos e básicos. A determinação da concentração de HMF em soluções aquosas padrão e em amostras reais de xaropes de amido de milho foi realizada por método espectrofotométrico. Após a caracterização dos materiais, foram realizados estudos da capacidade adsortiva dos carvões para remoção de HMF em meio aquoso através das variáveis massa e tempo de contato entre sorvente e o adsorvato. Pelas análises dos resultados, pode-se verificar que massas pequenas dos materiais (0,0500 g) e tempos curtos de contato (4, 5 e 10 min) foram suficientes para a adsorção do HMF, com taxas de remoção de 95%, 57% e 50%, para o CAP, CMB e CAP-TD, respectivamente. Foi avaliada a capacidade de adsorção dos carvões ativados em amostras de xaropes de amido de milho comerciais com teores distintos de HMF. Foi verificado que para cada 10 g de xarope foi necessário usar 1,2000 g do CAP, ou 2,2000 g do CMB, ou 4,0000 g do CAP-TD. Remoções de HMF acima de 90% foram obtidas para os três materiais carbonáceos. Este estudo mostrou que carvões ativados são eficientes na remoção do HMF em amostras de alimentos, atingindo concentrações abaixo do limite permitido pela legislação específica para méis (40 a 80 mg kg<sup>-1</sup>). Além do mais, a proposta de remoção aqui sugerida pode ser empregada para mitigação do HMF, pós-processamento de alimentos na indústria.

**Palavras-chave:** HMF, adsorção, xarope de amido de milho, mel, remoção, isotermas.

## ABSTRACT

This work presents a study of removal of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) in corn starch syrups with the use of different activated carbons, pinus (CAP), mineral betuminous (CMB) e mixture of activated carbon plus diatomaceous earth (CAP-TD). Firstly, the physical and chemical characteristics of each material were analyzed through a characterization study being evaluated the parameters: zero charge point, granulometry, scanning electron microscopy (MEV, Microscopia Eletrônica de Varredura, in portuguese), elemental analysis of the sample (EDS análise elemental da amostra, in portuguese), pH, iodine number, ash percentage, molasses index, surface area ( area superficial, in portuguese BET) and analysis of the number of acid and basic groups by titration of Boehm. The determination of HMF concentration in standard aqueous solutions and in the real samples of corn starch syrups were determined by method spectrophotometric. After characterization of the materials, adsorption capacity studies were carried out, evaluating the amount of mass required for adsorption of HMF, as well as the evaluation of the contact time for the adsorption process to occur. From the analysis of the results, it can be verified that for the CAP, CMB and CAP-TD, with masses of 0.05 g, the ideal contact time for that there was adsorption of HMF, it was from 4 minutes for CAP, 5 minutes for CMB and 10 minutes for CAP-TD, with removal rates of 95%, 50% and 57%, respectively. After obtaining the removal rates of HMF by each material in aqueous solutions containing HMF standard, the adsorption capacity of the activated carbon in real samples of corn starch syrups was evaluated. In this second stage, the maximum dosage of carbon required for total removal of HMF by each material was verified, and the application in three different samples was carried out. It was verified that the CAP requires a dosage of 1.200 g, the CMB of 2.200 g, and the CAP-TD de 4.000 g, for removal above 90% of initial concentration of HMF in solution of corn starch syrup. This study showed that activated carbons are efficient in the removal of HMF, reaching concentrations below the allowed limit. Furthermore, they can be used for HMF mitigation, post-processing in industry.

**Keywords:** HMF, adsorption, corn starch syrup, honey, removal, isotherms.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
2.1. Objetivo Geral .....	5
2.2. Objetivos Específicos.....	5
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
3.1 Xaropes de amido de milho.....	6
3.2 Hidróximetilfurfuraldeído (5-(hidróximetil)-2-furaldeído (HMF) .....	7
3.2.1. Estrutura e Propriedades.....	7
3.2.2. Reações de formação do HMF em alimentos .....	8
3.2.2.1. Reação de Maillard.....	9
3.2.2.2. Desidratação de hexoses em meio ácido .....	10
3.2.2.3 Reação de Caramelização.....	11
3.2.2.4 Toxicidade do HMF.....	12
<b>3.3 PROPRIEDADES DOS CARVÕES ATIVADOS.....</b>	<b>13</b>
3.3.1 Carvões ativados.....	13
3.3.2. Produção dos carvões ativados .....	13
3.3.3. Propriedades físico-químicas dos carvões ativados.....	14
3.3.4. Isotermas de adsorção.....	18
3.3.5. Técnicas e métodos de caracterização carvões ativados.....	19
3.3.6 Aplicações dos carvões ativados.....	22
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
4.1. Obtenção e preparação de amostra.....	24
4.2. Caracterização dos carvões ativados.....	24
4.3. Tempo de contato entre o analito e o adsorvente.....	30
4.4 Estudos de dosagem (massa) dos materiais carbonáceos para remoção de HMF.....	30
4.5 Estudos de dosagem de carvões ativados para máxima remoção de HMF em amostra de xaropes de amido de milho.....	31
4.6 Determinação da concentração de HMF em amostras reais de xaropes de amido de milho com uso de carvão ativado.....	31

<b>5 RESULTADOS E DISCURSSÕES.....</b>	<b>33</b>
5.1 Caracterizações dos materiais carbonáceos.....	33
5.2 Tempo de contato entre o HMF e o Adsorvente (processo realizado em batelada).....	41
5.3 Estudo de dosagem dos materiais carbonáceos para remoção de HMF.....	43
5.4 Isotermas de sorção.....	45
5.5 Porcentagem de remoção de HMF em amostras de xaropes de amido milho comercial.....	47
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>51</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>54</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura do 5-(Hidroximetil)-2-Furaldeído.....	7
Figura 2-Variação da concentração relativa de 5-hidroximetil-2- furaldeído (HMF) em função do tempo e da temperatura durante o processo de aquecimento. ....	9
Figura 3- Reação de Maillard.....	10
Figura 4- Mecanismo de desidratação da glicose (hexose) em meio ácido.....	11
Figura 5- Reação de formação de HMF por caramelização.....	11
Figura 6- Ilustração carvão ativado pó, granular e peletizados.....	14
Figura 7- Esquema dos diferentes tipos de poros em um sólido: (A) poro aberto, (F) poro fechado, (G) poro tipo gaiola e (T) poro de transporte. ....	15
Figura 8- Ilustração preenchimento de monocamadas em um sólido poroso.....	16
Figura 9- (a) Diatomáceas em ambiente marinho e (b) diferentes formas de diatomáceas.	17
Figura 10- Modelos de curvas de isotermas de adsorção.....	19
Figura 11- Figura 11: Grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões ativados. (a) Grupo carboxílico; (b) Anidro carboxílico; (c) Grupo lactônico; (d) Grupo lactol; (e) Grupo fenólico; (f) Grupo carbonílico; (g) Grupo cromeno; (h) Grupo pirona.....	22
Figura 12- Potencial de carga zero para o carvão de pinus (CAP).....	35
Figura 13- Potencial de carga zero para o carvão pinus mais terra diatomácea (CAP-TD).	35
Figura 14- Potencial de carga zero para o carvão mineral betuminoso (CMB).....	36
Figura 15- Microscopia eletrônica de varredura para carvão de pinus CAP.....	38
Figura 16- Microscopia eletrônica de varredura para o carvão mineral betuminoso CMB.	39
Figura 17- Microscopia eletrônica de varredura para o carvão de pinus mais terra diatomácea CAP-TD.....	39
Figura 18- Gráfico comparativo dos elementos presentes nos materiais carbonáceos.....	40
Figura 19- Tempo de equilíbrio de adsorção de HMF (6,00 mg L <sup>-1</sup> ) sobre CAP(0,0500g).....	41
Figura 20- Tempo de equilíbrio de adsorção de HMF (6,00 mg L <sup>-1</sup> ) sobre CAP-TD (0,0500g).....	42
Figura 21- Tempo de equilíbrio de adsorção de HMF (6,00 mg L <sup>-1</sup> ) sobre CMB (0,0500g).....	42
Figura 22- Variação da concentração de HMF em função da massa de CAP. Tempo: 5 min, conc. inicial de HMF: 6,0 mg L <sup>-1</sup> .....	44

Figura 23- Variação da concentração de HMF em função da massa de CMB. Tempo: 5min, conc. inicial de HMF: 6,0 mg L <sup>-1</sup> .	44
Figura 24- Variação da concentração de HMF em função da massa de CAP-TD. Tempo: 5 min, conc. inicial de HMF: 6,0 mg L <sup>-1</sup> .	45
Figura 25- Isoterma de sorção para o carvão de CAP.....	46
Figura 26- Isoterma de sorção para o carvão de pinus mais terra diatomácea (CAP-TD....	46
Figura 27- Isoterma de sorção para o carvão mineral betuminoso (CMB).....	47
Figura 28- Remoção de HMF em xaropes de amido de milho [1455,62 mg kg <sup>-1</sup> ] variando-se a massa de CAP.....	48
Figura 29- Remoção de HMF em xaropes de amido de milho [1455,62 mg kg <sup>-1</sup> ] variando-se massa de CMB.....	48
Figura 30- Remoção de HMF em xaropes de amido de milho [1455,62 mg kg <sup>-1</sup> ] variando-se massa de CAP-TD.....	49
Figura 31- Soluções xaropes de amido de milho comercial.....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades Físicas e Químicas do HMF.....	7
Tabela 2: Classificação de poros segundo a IUPAC.....	15
Tabela 3- Caracterização físico-química dos materiais mineral betuminoso (CMB), carvão de pinus mais terra diatomácea (CAP-TD) e carvão de pinus (CAP).....	33
Tabela 4- Caracterização dos carvões ativados em função do número de iodo, área superficial, volume de microporos e índice de melação.....	37
Tabela 5- Gráfico comparativo dos elementos presentes nos materiais carbonáceos.....	40
Tabela 6- Porcentagem de remoção de HMF em xaropes de amido de milho com uso de materiais carbonáceos.....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HMF	5- Hidroximetil-2-Furaldeido
CA	Carvão ativado
CAP	Carvão Ativado de pinus
CAP-TD	Carvão ativado de pinus mais terra diatomácea
CMB	Carvão Mineral Betuminoso
pH <sub>pcz</sub>	pH do ponto de carga zero
EDS	Análise elementar da amostra
BET	Brunauer, Emmett e Teller (área superficial)
HPP	Alta pressão Hidrostática
US	Ultrassom
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
HPLC-UV	Cromatografia líquida de alta eficiência

## 1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais há uma grande preocupação com a qualidade de vida, devido às inúmeras doenças ao qual o homem está exposto (SURH e TANNENBAUM 1994). Por outro lado, a sociedade vive uma rotina tumultuada e demanda de menor tempo para o preparo de suas refeições.

Desta forma, o ser humano busca a ingestão de alimentos industrializados, os quais são adicionados em sua dieta para compor valores nutricionais. Dentre esses alimentos, podem-se citar os xaropes de amido de milho, cuja composição é à base de açúcares com alta concentração de frutose (HFCS) (ADITIVOS E INGREDIENTES, 2008).

Os xaropes, assim como o mel, passam por tratamentos de liquefação (aquecimento térmico) para impedimento de cristalização da glicose. A busca por melhorias na aparência, viscosidade e cor dessa matriz alimentar através do processamento térmico, é preferível pela indústria, considerando sua simplicidade de manuseio (KABANNI et al, 2011). No entanto, durante o processamento térmico, importantes reações ocorrem, ocasionando perda e produção de contaminantes nos alimentos, a exemplo do 5-Hidroxi metil-2-furaldeído (HMF) (KOWALSKI, 2013).

Condições inadequadas durante o processamento térmico e armazenamento do xarope de amido de milho (conteúdo de açúcar, pH e temperatura) aumentarão a concentração de diferentes derivados de furfural em sua composição. A formação do furfural é condicionada principalmente pela mudança de cor e degradação de açúcares redutores (CANO et al, 1992; NOZAL et al, 2001). A alta concentração de HMF em amostras de mel indica perda de qualidade, considerando a toxicidade do mesmo (SPANNO et al, 2006; ZAPPALÀ et al, 2005). Por este motivo, avaliar as quantidades desse composto em alimentos, é de especial importância para a indústria.

O HMF é considerado um contaminante com atividades citotóxicas, mutagênicas e carcinogênicas quando ingerido em altas concentrações. Trata-se de um composto heterocíclico, presente em inúmeros alimentos como: mel, balas, produtos de padaria, cookies, vinagre balsâmico, refrigerantes, bebidas alcoólicas, xaropes de amido de milho, entre outros (AMEUR et al., 2007; CAPUANO e FOGLIANO, 2011). As concentrações desse contaminante pode variar de alguns  $\text{mg kg}^{-1}$  a  $7.000 \text{ mg kg}^{-1}$ , dependendo da matriz investigada (EFSA, 2010).

Segundo o *Codex Alimentarius* (Alionorm 01/25, 2000), as recomendações para ingestão de HMF em países tropicais, são de 40-80 mg kg<sup>-1</sup>. Para o xarope de milho, matriz alimentar a ser estudada no presente trabalho, não há recomendação em relação à concentração de HMF, nesse sentido, serão adotadas como quantidades ideais as mesmas recomendadas para o mel.

Existem inúmeros trabalhos na literatura que reportam estudos sobre desenvolvimento de metodologias para determinação de HMF em alimentos (SILVA<sup>1\*</sup> et al, 2008; LEMOS, SANTOS e SANTOS, 2010; QUARTA e ANESE, 2013). Alguns trabalhos que quantificaram HMF em soluções mostraram que as concentrações são superiores aos valores recomendados. Como por exemplo, para café solúvel, em que as concentrações de HMF variaram de 1000 a 1900 mg kg<sup>-1</sup>, e para vinagre balsâmico com concentrações de 316,4 a 3525,3 mg kg<sup>-1</sup> (RISNER et al, 2006; CAPUANO e FOGLIANO, 2011; THEOBALD et al, 1998; SPANO, et al, 2009).

De Andrade et al. (2017) quantificaram HMF em amostras de xarope de amido de milho e melaço de cana, com o uso de um método espectrofotométrico e HPLC-UV, e determinaram teores entre 406,0 a 2000 mg kg<sup>-1</sup> para amostras de xaropes de amido de milho e 109,2 a 893,1 mg kg<sup>-1</sup> para o melaço de cana.

A literatura sugere algumas estratégias para mitigar as concentrações de HMF em alimentos, com foco em medidas tecnológicas inovadoras e que possam ser exploradas pelas indústrias. Essas estratégias são classificadas como intervenções preventivas e de remoção. A primeira busca manter as concentrações de HMF e furanos o mais baixo possível durante o processo de aquecimento. E a segunda, visa decompor as moléculas de HMF já formadas (produto pronto). Pode ser consideradas como estratégias preventivas, mudanças na formulação e redução no impacto térmico. Já as de remoção, são estratégias que usam tratamentos a vácuo, em colunas, elas podem ser de vidro, plástico, alumínio entre outros. O material adsorvente é empacotado e através de tratamentos a vácuo o fluído (adsorvato) é colocado em contato com o adsorvente, elas trazem vantagens em relação a tratamentos em batelada, sendo eles pequeno espaço, facilidade de operação e reutilização (ANESE, 2014).

Gökmen et al., (2007) verificaram que a substituição de açúcares redutores (glicose e frutose) por açúcares não redutores (sacarose) diminui a formação de HMF em sistemas modelos de padaria, independentemente do tratamento térmico utilizado. No entanto, a substituição de açúcares redutores pode favorecer o desenvolvimento da cor marrom, através das reações de Maillard. Para muitos alimentos, essa coloração não é desejada, não podendo

ser aplicado para alimentos coloridos ou nos quais se deseje uma coloração clara (ANESE et al, 2014).

Akkarachaneeyakorn et al., (2010) avaliaram a redução de furano e HMF em malte preto e purê de tomate, através de aquecimento assistido por micro-ondas e pasteurização assistido por radiofrequência. Eles observaram que, além de reduzir as taxas de HMF formadas nesses alimentos, também houve melhora nas condições nutricionais ao se aplicar os tratamentos por microondas e pasteurização. Foi possível observar também que o aquecimento dielétrico, definido como calefação de um material isolante, por perdas nele produzidas quando submetido a um campo elétrico alternado pode ser utilizado sozinho ou em combinação ao processo de aquecimento convencional em nível industrial.

Önür et al., (2018) estudaram duas alternativas adequadas para tratamento térmico de alimentos, utilizando ultrassom (US) e alta pressão (HHP) hidrostática. A substituição do tratamento térmico convencional por US e HPP foi capaz de diminuir a viscosidade e minimizar a formação de HMF em amostras de méis. Como resultado os pesquisadores concluíram que o tratamento por US é recomendado frente ao processamento térmico devido à conveniência, com tempos de processamento mais curtos e menor perda de qualidade. O mesmo foi observado para HPP, onde foi possível obter também valores mais baixos de HMF comparado ao processo térmico.

Quarta e Anese (2013) estudaram a possibilidade de remover HMF e furfural do café torrado por aplicação de tratamentos a vácuo. Foram estudadas diferentes condições de temperatura e pressão, sendo que os resultados mostraram que o tratamento a vácuo foi ineficaz para remoção de HMF a partir de café torrado. No entanto, ele se mostrou eficaz para amostras hidratadas, com remoção de 20 e 100% para furfural e HMF, respectivamente. Essa diferença nas taxas de remoção pode ser atribuída às propriedades química e física de cada composto. Portanto, são necessários estudos adicionais que possam revelar condições de processos capazes de remover furfural e HMF com uso dessa tecnologia.

Mussato e Roberto (2004) estudaram a capacidade de cinco carvões ativados (pó e granulado) na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol, com objetivo de remover compostos tóxicos que podem agir como inibidores no processo de bioconversão de xilose em xilitol. Entre esses compostos, foi avaliada a capacidade dos carvões ativados em remover furfural e HMF. O Hidrolisado foi obtido por processo de hidrólise ácida, visando à recuperação de uma fração hemicelulósica com maior concentração de xilose. Um processo de concentração sob pressão foi empregado para aumentar as

concentrações de xilose. No entanto, após a etapa de concentração do hidrolisado, açúcares como glicose e xilose tiveram suas concentrações aumentadas e conseqüentemente o teor de HMF também. Nos resultados obtidos a partir de estudos de adsorção, observou-se que o HMF teve maior taxa de remoção para carvões em pó (90-93%), e que para os carvões granulados sua adsorção foi aumentada com a diminuição da granulometria: (20x40mesh=66% de remoção) (8x30 mesh=39% de remoção) e (6x10mesh= 11% de remoção). Já a remoção de furfural não foi influenciada pelo tipo de carvão (pó (50%) ou granular (54%)), podendo ser influenciada por outro fator não aplicado nesse estudo.

Não foi encontrado na literatura estudos que indiquem um método para remoção de HMF em xaropes de amido de milho, matriz essa, que apresenta níveis deste composto muito superiores ao recomendado (se comparado ao mel). Em virtude disso, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma técnica que possa ser aplicada na remoção de HMF em soluções de xaropes de amido de milho.

A estratégia proposta nesse estudo foi realizar a adsorção do HMF em amostras de xarope usando diferentes carvões ativados. Os processos de adsorção são considerados econômicos e eficientes na remoção de compostos indesejáveis (BLANCO, 2001). O grande benefício do uso do carvão ativado como filtro é o baixo custo, sendo provavelmente o adsorvente mais utilizado nas indústrias (ALBERTINI et al, 2007). O processo de adsorção por carvão ativado pode ser utilizado para adsorver moléculas orgânicas que causam cor, sabor, odor, mutagenicidade e toxicidade (KAWAHIGASHI, 2014).



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Avaliar a eficiência de remoção do 5- (Hidroximetil)-2-furaldeído (HMF) em amostras de xaropes de amido de milho, usando diferentes carvões ativados, empregando a espectrofotometria de adsorção molecular na região do ultravioleta-visível como técnica de determinação.

### 2.2 Específicos

a) Caracterizar diferentes carvões ativados pulverizados (pinus (CAP), mineral betuminoso (CMB) e carvão ativado mais terra diatomácea (CAP-TD)) através de determinações do número de iodo, área superficial BET, porosidade, ponto de carga zero, teor de cinzas, teor de umidade, tamanho de partícula, índice de melaço, pH, determinação de grupos ácidos e básicos.

b) Avaliar a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes através de estudos em batelada, investigando-se o tempo de contato e dosagem dos materiais necessários para remoção de HMF em soluções aquosas.

c) Avaliar a eficiência de remoção do HMF em amostras de xaropes comerciais nos distintos carvões, usando a espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível como sistema de determinação (quantificação) espectrofotométrica.

d) Aplicar as melhores condições obtidas pelos estudos de adsorção para remoção de HMF, em diferentes tipos de xaropes comerciais.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Xarope de amido de milho

O xarope de glicose é um produto da hidrólise do amido, é composto por alguns monômeros de glicose e dímeros, polissacarídeos e oligossacarídeos (SUMERLY et al, 2003).

O *Codex Alimentarius* (2012) define xarope de glicose como “uma solução concentrada e purificada de sacarídeos nutritivos, obtida a partir de amido com teor de dextrose inferior a 20% (m/m)”. O amido é um pó branco inodoro e sem sabor, seu granulo é inerte e de estrutura estável, insolúvel em água e álcool, sendo rompido na presença de enzimas. O tamanho e formato dos grânulos são específicos de cada espécie (PINTO, 2009).

A produção de xarope de amido de milho se deu por volta do século XX, quando foi desenvolvido o processo de hidrólise ácida do amido de várias variedades. Desde então, ele passou a ser usado como adoçante como meio de cultura para processos fermentativos (VITOLLO, 2010). Atualmente, ele vem sendo empregado em produtos de padaria, gomas de mascar, doces, balas, refrigerantes, sorvetes, conservas, baby foods (alimentos para bebês), entre outros (FREITAS, 2012).

Para a produção do xarope de milho com alto teor de frutose (HFCS ou High Fructose Corn Syrups), o amido é convertido em glicose e depois em frutose pela ação da glicose isomerase (GUPTA et al., 2003).

No Brasil o principal hidrolisado de xarope de milho é o DE 38-42 proveniente de hidrólise completa, que resulta numa solução formada apenas por moléculas de D-glicose, e sua composição é similar para os diversos produtores, havendo diferença apenas na viscosidade (quantidade de cristais de açúcar), pureza e coloração dos xaropes. Nos Estados Unidos as indústrias de balas, doces e produtos de padaria consomem cerca de 50% total dos xaropes produzidos no país (LEONEL, 2001).

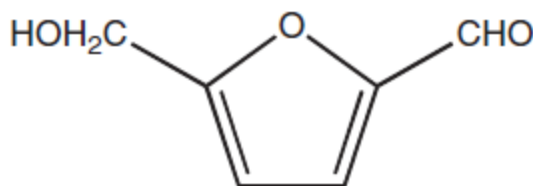
A glicose é utilizada para melhorar a estabilidade durante o congelamento e descongelamento sobre retenção de umidade, impedindo a formação de cristais. Além disso, também melhora a textura e qualidade de produtos de panificação (FREITAS, 2012).

### 3.2 Hidróximetilfurfuraldeído (5-(hidróximetil)-2-furaldeído- HMF)

#### 3.2.1 Estrutura e Propriedades

O HMF resulta da quebra de açúcares como glicose e frutose em meio ácido (RAMIREZ et al., 2000). Denominado segundo a IUPAC, como 5-(hidróximetil)-2-furaldeído que também pode ser denominado Hidroximetil furfural é formado por um anel de cinco membros com dois grupos funcionais ligados ao anel - um aldeído (COH) e um metil-álcool com grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>). É um composto orgânico sólido, incolor e solúvel em água (RISNER et al, 2006; THEOBALD, MÜLLER e ANKLAM, 1998, OETTERER et al., 2006). O HMF é formado através de três reações: reação de Maillard, desidratação de hexoses em meio ácido e caramelização (BELITZ e GROSCH, 2009). Sua fórmula estrutural esta sendo apresentado na Figura 1, e algumas de suas propriedades na Tabela 1.

Figura 1- Fórmula estrutural do 5-hidroximetil-2-furaldeido (HMF).



(Fonte: WROLSTAD, 2012).

Tabela 1- Propriedades Físicas e Químicas do HMF.

Propriedades Físicas e Químicas		
Propriedade	Valor	Unidade
Fórmula molecular	$C_6H_6O_3$	
Massa molar	126,11	$g\ mol^{-1}$
Densidade	1,29	$g\ ml^{-1}$
Solubilidade	Água, etanol, metanol.	
Ponto de fusão	30-34	$^{\circ}C$
Ponto de Ebulição	114-116	$^{\circ}C$
PKa	12,8	

### 3.2.2 Reações de Formação do HMF em Alimentos

Alimentos ultra processados são alimentos prontos para ingestão, feitos diretamente ou predominantemente de substâncias extraídas de alimentos (óleos, açúcares, gorduras e proteínas) e derivadas de constituintes alimentares (amido modificado, gorduras hidrogenadas) (LEVRYL et al., 2012).

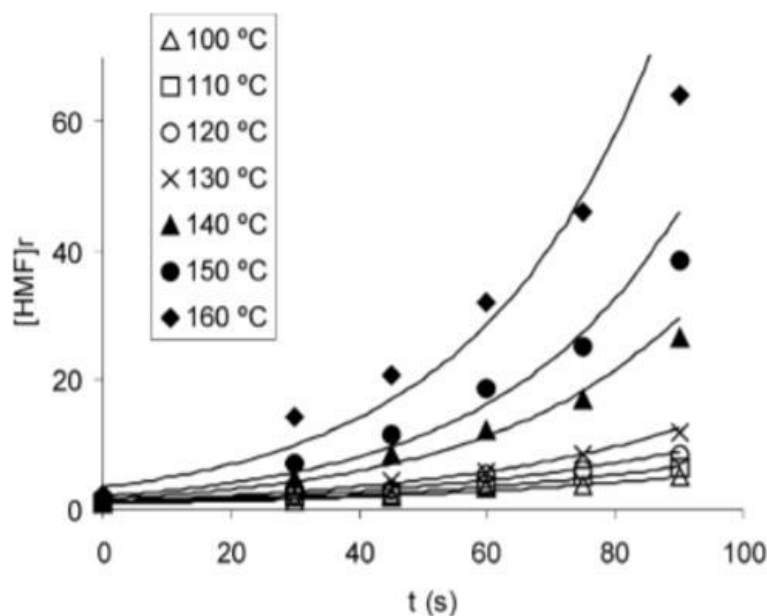
Os alimentos por sua vez, passam por processos térmicos visando aumento de sua estabilidade, impedimento de fermentação (durante processo de aquecimento), mudanças desejáveis em cor, odor e textura. Isso ocorre, porque os mesmos, em sua forma *in natura*, têm um prazo de validade menor e uma fermentação rápida (CAPUANO e FOGLIANO, 2011).

O processamento térmico é utilizado em inúmeros alimentos como sucos pasteurizados, biscoitos, pães, mel, melaço de cana, xaropes de amido de milho, entre outros (DURMAZ e GÖKMEN, 2010; MAKAWI et al., 2009). Para o mel, por exemplo, o processamento térmico é aplicado com o intuito de diminuir a viscosidade, impedir a cristalização e fermentação do produto (SILVA et al., 2008).

No entanto, este processo de aquecimento pode levar à formação de compostos indesejáveis como o HMF, causando escurecimento dos alimentos e ainda podendo causar danos à saúde, devido às elevadas quantidades de HMF formadas (CAPUANO e FOGLIANO, 2011). Para evitar a formação do HMF, deve-se controlar a temperatura e o tempo de duração do processo térmico (TOSI et al., 2002).

Na Figura 2, o gráfico mostra o aumento na concentração de HMF em função do aumento de temperatura. Em um estudo realizado para amostras de méis, onde foram utilizados duas amostras com concentrações variadas de HMF (3,9 e 26,6 mg kg<sup>-1</sup>), as quais foram submetidas a tratamentos térmicos com variação de tempo e temperatura. E foi verificando um comportamento de modelo cinético de pseudo-primeira ordem, ou seja, com o aumento da temperatura aumenta-se a quantidade de HMF presente nas amostras.

Figura 2. Variação da concentração relativa de 5-hidroximetil-2- furaldeído (HMF) em função do tempo e da temperatura durante o processo de aquecimento (Tosi et al, 2002).



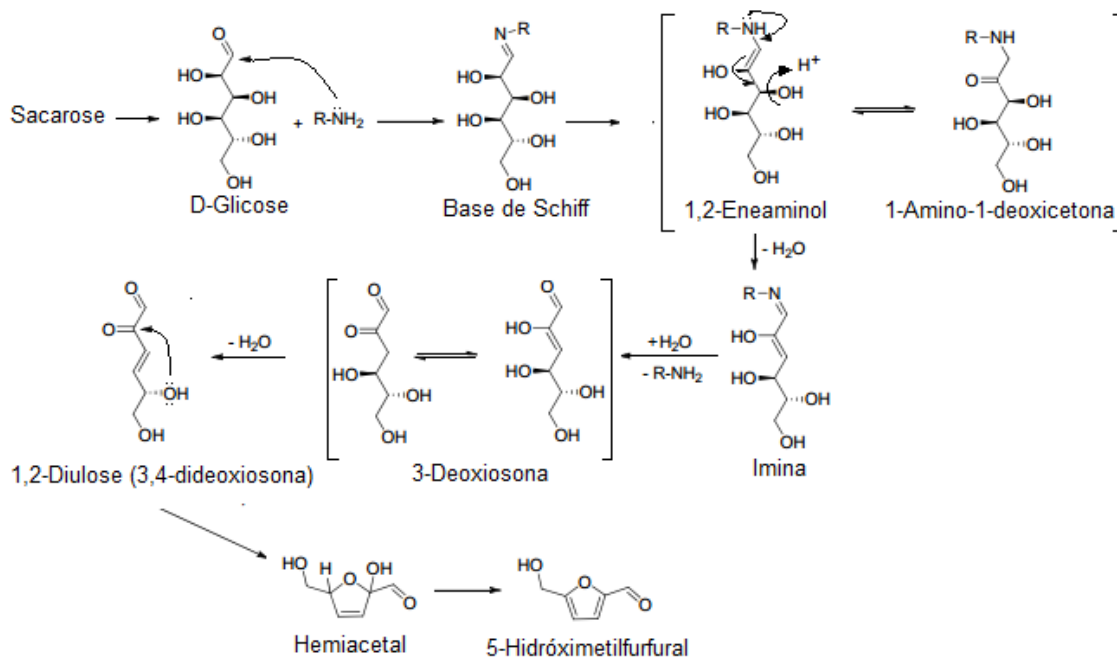
Segundo o *Codex Alimentarius* (Alinorm 01/25, 2000) e a União Européia (Diretiva 2001/110/EC, 2001), o teor máximo de HMF permitido para mel em países tropicais é de 40-80 mg kg<sup>-1</sup>. Não existe, um órgão que regulamente os limites de HMF para xaropes de amido de milho, por este motivo será adotado como dosagem para o xarope os mesmos valores recomendados para mel.

Como já comentado, a formação de HMF, pode ocorrer via três reações: reação de Maillard, desidratação de hexoses em meio ácido e caramelização. A descrição de como cada uma ocorre é apresentada a seguir.

### 3.2.2.1 Reação de Maillard

A reação de Maillard é uma das reações mais importantes no processamento dos alimentos ocasionando mudanças de cor, sabor e aroma. O HMF é um dos intermediários formados na reação de Maillard (BAYNES, 2005), a partir de desidratação de açúcares em condições ácidas no decorrer dos tratamentos térmicos aplicados nos alimentos (KROH, 1994). A reação de Maillard está descrita na Figura 3.

Figura 3. Etapas da Reação de Maillard.



(Fonte: DE ANDRADE, 2014).

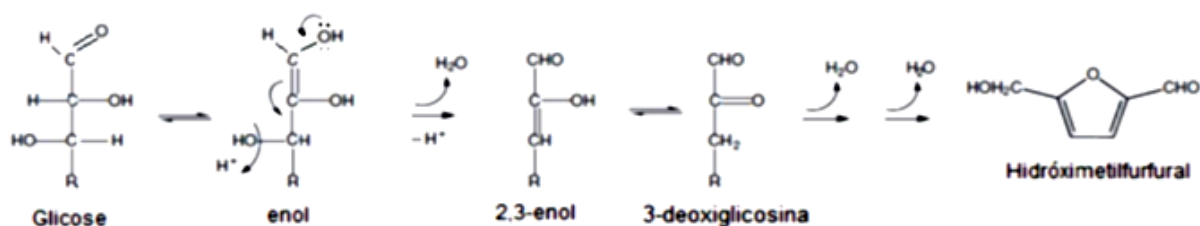
A reação inicial se dá pela condensação de um grupo amino (proveniente de um aminoácido) junto à carbonila do açúcar redutor, com perda de água e formação de um composto instável chamado base de Schiff. Em seguida há uma tautomerização da imina formando como produto a aminocetose (1-Amino-1-deoxicetona) – estável denominado produto de Amadori. Com a perda de água da molécula de 1,2-Eneaminol e hidrólise por uma molécula de imina, forma-se a molécula de 3-Deoxiosona que, seguidamente, perde mais uma molécula de água, formando a 3,4-Dideoxiosona. Finalmente há uma ciclização, por ataque intramolecular na carbonila e formação do HMF (LORENZO, 2013).

### 3.2.2.2 Desidratação de hexoses em meio ácido

A desidratação de hexoses em meio ácido é o caminho mais promissor para formação de HMF em alimentos (BELITZ, 1992). Em condições ácidas o HMF pode ser formado, mesmo em baixas temperaturas (LEE e NAGY, 1990).

Em geral, as etapas de reação para a produção de HMF a partir de hexoses são: isomerização, desidratação, fragmentação, reversão e condensação (QIAN et al., 2005). Na Figura 4 é apresentado o mecanismo de desidratação da glicose em meio ácido.

Figura 4. Mecanismo de desidratação da glicose (hexose) em meio ácido.



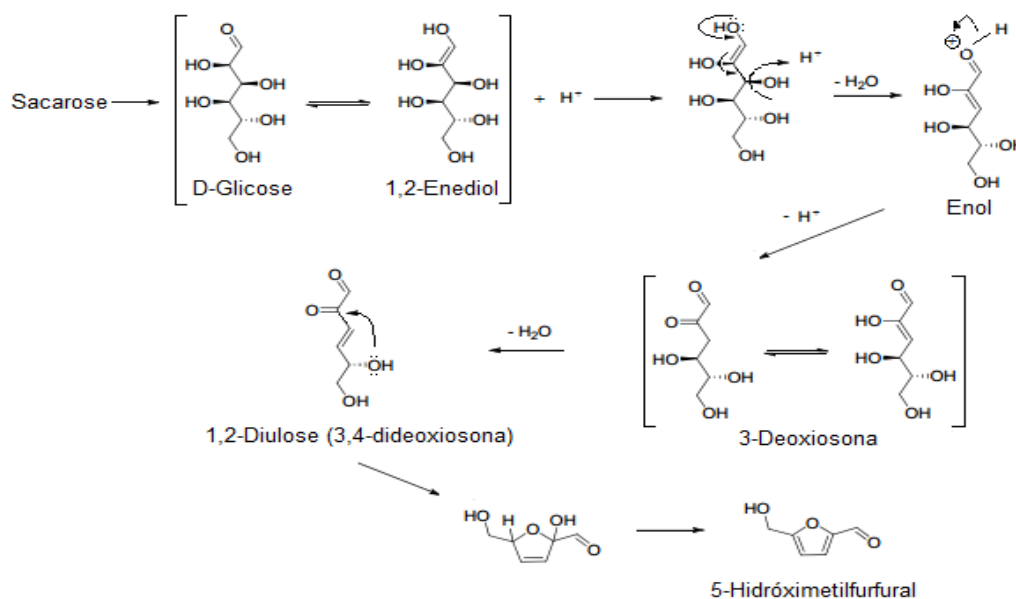
(Fonte: DE ANDRADE, 2014).

A reação ocorre através da enolização da molécula de glicose, formando a 3-deoxiglicosina. Em seguida há a liberação de moléculas de água (desidratação), com o fechamento do anel aromático e formação do intermediário da reação o HMF.

### 3.2.2.3 Reação de Caramelização

A caramelização ocorre em sistemas contendo carboidratos redutores, com mecanismos diferentes das reações de Maillard, esses compostos conferem coloração marrom e aroma aos alimentos, e são necessárias temperaturas superiores às utilizadas nas reações de Maillard (CLAUDE e UBBINK, 2006). A Figura 5 apresenta as etapas de reação de caramelização.

Figura 5. Reação de formação de HMF por caramelização.



(Fonte: DE ANDRADE, 2014).

Para o processo de caramelização, inicialmente o açúcar redutor em meio ácido ( $H^+$ ), tautomeriza por protonação inicial do oxigênio da carbonila, formando o 1,2-enediol que perde uma molécula de água formando um aldeído  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado contendo álcool, que se tautomeriza novamente formando uma cetona estável. Novamente há uma perda de molécula de água, com formação da 3,4-dideoxisona que, seguidamente, por adição nucleofílica intramolecular, forma um hemiacetal cíclico que perde água, formando finalmente o HMF (OETTERER et al., 2006; BELITZ et al, 2009).

A principal preocupação com relação à presença de HMF em alimentos está condicionada a toxicidade do composto, a qual vem sendo amplamente estudada.

#### **3.2.2.4 Toxicidade do HMF**

A preocupação em relação à formação de hidroximetilfurfurais, como o 5-hidroximetil-2-furaldeído em alimentos contendo altos índices de açúcares (glicose e dextrose) é devido à toxicidade que esse composto apresenta.

Estudos reportam a capacidade desse composto em apresentar efeitos tóxicos, podendo ser citotóxicos, genotóxicos, carcinogênico e mutagênico (CAPUANO e FOGLIANO, 2011; TRUZZI et al., 2012).

Em ratos, por exemplo, verificaram-se efeitos citotóxicos como destruição de células vivas, causando irritação nos olhos, pele e sistema respiratório. Os furfurais mostraram também, potenciais efeitos carcinogênicos, que podem desencadear câncer de cólon em ratos e neoplasias (CAPUANO e FOGLIANO, 2011; TOKER et al, 2013; KOWALSKI et al, 2013).

Outros estudos avaliaram os efeitos mutagênicos e genotóxicos em sistemas de bactérias, no entanto não foram encontrados resultados que apontem efeitos mutagênicos para ingestão desse contaminante. Em contrapartida, o HMF pode transformar-se em sulfoximetilfurfural (SMF) e 5-clorometil-furfural (5-CMF). O SMF, segundo estudos, apresentam efeitos mutagênicos e genotóxicos, causando tumores de pele em camundongos, podendo formar aglomerados de células vivas no DNA, e efeito mutagênico em células de bactérias e mamíferos (CAPUANO e FOGLIANO, 2011; TOKER et al, 2013). Já o 5-CMF pode apresentar efeito mutagênico maior que SMF, e sua formação ocorrem no suco gástrico, devido a maior concentração de íons cloreto (CAPUANO e FOGLIANO, 2011; TOKER et al, 2013).



Devido à toxicidade apresentada pelo furfurais, especialmente o HMF, estudos são desenvolvidos para mimetizar ou até mesmo remover esse composto de alimentos. Nesse sentido, o uso de materiais adsorventes, como carvões ativados, vem sendo investigados.

### **3.3 Propriedades dos carvões ativados**

#### **3.1.1 Carvões ativados**

Os carvões ativados (CAs) são materiais que apresentam uma rede cristalina, não grafítica, que passaram por processos químicos visando aumentar sua porosidade interna (CLAUDINO e MINOZZO, 2000). São produzidos a partir da desidratação de matérias-primas, que são carbonizadas e logo depois ativadas. Suas características são influenciadas pelo seu material precursor e pelo método de preparação. Além do mais, apresentam uma estrutura porosa, geralmente com grande área superficial e grupos funcionais na superfície do material adsorvente (DE LIMA, 2013).

O carvão ativado é um adsorvente proveniente de inúmeros materiais carbonáceos como madeira, casca de coco, hulha, lignita, minerais, ossos entre outros (ALAN et al., 2009). O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede do carbono, principalmente em grupos carbonila, hidroxila e fenóis, o qual influencia a reatividade e as propriedades de adsorção do material. Todos os carvões ativados possuem micro, macro e mesoporos. As aplicações dos CAs são inúmeras, podendo ser citadas, remoção de poluentes, redução direta de gases como monóxido de carbono, purificação de águas residuais e adsorção de compostos fenólicos (HUANG e SU, 2010).

#### **3.3.2 Produções dos Carvões Ativados**

Os CAs são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização por pirólise e a ativação do precursor. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) em uma temperatura superior a 199,85°C, em atmosfera inerte. Nesta etapa são removidos componentes voláteis e gases leves (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>), obtendo-se como produto uma massa de carbono fixo, com estrutura porosa primária, a qual favorece a ativação posterior (SOARES, 2001). Os fatores que determinam a qualidade e o rendimento do produto são as

taxas de aquecimento, a temperatura final, a natureza da matéria-prima e o fluxo de gás de arraste.

A ativação, processo decorrente à pirólise, nada mais é do que a submissão do material carbonizado a reações secundárias, promovendo o aumento da área superficial e o aumento da porosidade do material carbonáceo (GERGOVA et al., 1993). Há dois tipos de ativação: química ou física.

A ativação química consiste de impregnação de agentes desidratantes como o hidróxido de potássio, ácido fosfórico e cloreto de zinco com o precursor não carbonizado, seguido de carbonização em temperaturas acima de 399,85°C. Por conseguinte, o reagente químico é removido por extração (reação com ácidos no caso de  $ZnCl_2$  e neutralização com  $H_3PO_4$ ) (NARSRI et al., 2000).

A ativação física envolve carbonização do material a altas temperaturas, entre 800 a 1100 °C, sobre fluxo de gases como dióxido de carbono, vapor d' água e misturas de gases (MORENO-CASTILHA et al., 2004).

### 3.3.3 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados

Os carvões ativados são comercializados basicamente de três formas: granulados, pulverizados e peletizados, conforme ilustra a Figura 6. A capacidade de sorção é influenciada pela área superficial e a razão de sorção pelo tamanho de partícula (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

Figura 6. (a) Carvão ativado granulado, (b) Carvão ativado pulverizado e (c) Carvão ativado peletizado.



(Fonte: <http://www.portalmacauba.com.br/2015/07/carvao-ativado-tem-perfil-sustentavel.html>).

Os CAs podem ser obtidos com áreas superficiais que variam de 500 a 1400  $m^2/g$  (CLAUDINO, 2003). Os diâmetros dos poros são classificados em microporos, meso e macroporos. Baseado nas propriedades de adsorção estabelecidas de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), uma classificação:

*Quanto à forma* - A denominação de poro aberto e poro fechado designado por buracos em materiais sólidos. O primeiro corresponde a buracos que se comunicam com a superfície e o segundo com buraco isolado, conforme ilustrado na Figura 7. Se o poro é aberto e permite o fluxo do fluido, é chamado de poro de transporte. (GREGG e SING, 1982).

*Quanto à dimensão dos poros*: conforme propriedades de adsorção, segundo a IUPAC, se propõe a classificação dos poros que está sendo apresentada na Tabela 2.

Figura 7: Esquema dos diferentes tipos de poros em um sólido: (A) poro aberto, (F) poro fechado, (G) poro tipo gaiola e (T) poro de transporte (CLAUDINO, 2003).

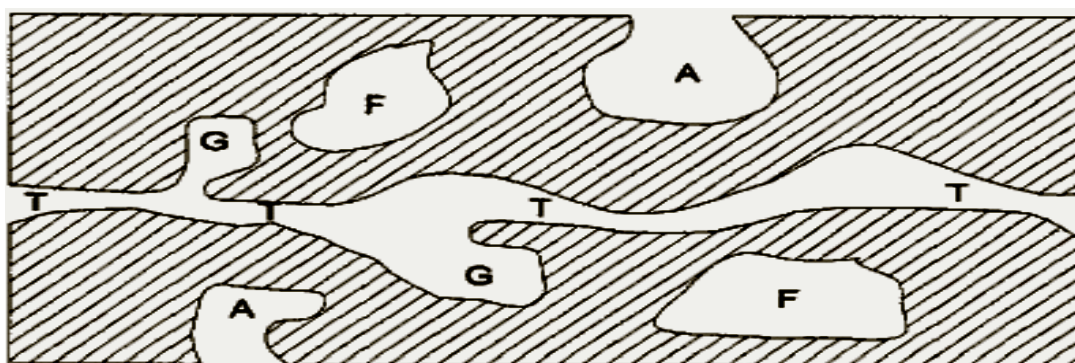


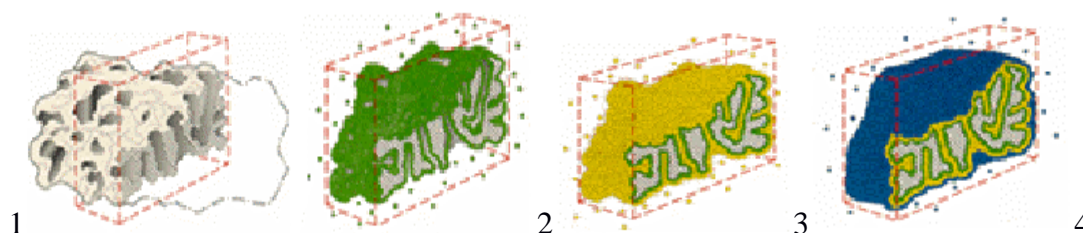
Tabela 2: Classificação de poros segundo a IUPAC (CLAUDINO, 2003).

<b>Tipos de poros</b>	<b>Diâmetro médio</b>	<b>Função principal</b>
<b>Microporos</b>	Menores que 2 nm	Presente em maior quantidade na área superficial, com alta capacidade de adsorção de moléculas pequenas, como gases e solventes comuns.
<b>Mesoporos</b>	Entre 2 e 50 nm	Proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos, e são favorecidos para adsorção de moléculas grandes.
<b>Macroporos</b>	Maiores que 50 nm	Normalmente não são significativos para adsorção, sua função é servir como meio de transporte.

A maior parte dos materiais carbonáceos aplicados como adsorventes devem conter grande volume de microporos, mas também, devem ter macro e mesoporos que contribuam na acessibilidade das moléculas de adsorvato para o interior das partículas porosas, principalmente nas aplicações em fases líquidas (CAMPOS, 1996). Como a adsorção se dá na superfície do sólido, os adsorventes devem apresentar grande área superficial. A velocidade

de adsorção representa a combinação de efeitos de difusão de a camada laminar do fluido, difusão interfacial e a adsorção no interior dos poros da superfície (SOARES, 2001). A Figura 8 representa um esquema de preenchimento das monocamadas de um sólido poroso.

Figura 8: Ilustração do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso (Fonte: Quantachorme, instruments).



1- Seção de uma partícula em um sólido poroso. 2- Ocupação da primeira camada, 30% de saturação. 3- Estágios de formação de multicamadas e condensação por capilaridade, 70% de saturação. 4- Preenchimento do volume do poro, de 100% de saturação.

O fenômeno de adsorção pode melhor ser explicado quando se aborda o termo tensão superficial, onde as moléculas internas são submetidas a forças de mesma intensidade, e as moléculas de superfície a forças diferentes. As forças internas são anuladas somente se, as moléculas gasosas ou líquidas, começam a se fixar na superfície (CLAUDINO, 2003). A tensão superficial de líquidos e condensação dos mesmos é oriunda das forças de atração, e as mesmas, são fracas e denominadas forças de van der Waals (DÍAZ et al., 1999). Quando na adsorção ocorre este fenômeno, a adsorção é denominada física, onde a molécula é liberada da superfície com facilidade, pelo processo de dessorção (CLAUDINO, 2003).

Em contrapartida a este fenômeno está a quimiossorção, resultado da interação química com moléculas na superfície do sólido. Há forças fortes envolvidas nesse processo e as mesmas são irreversíveis, ou seja, as moléculas são liberadas da superfície na forma de compostos contendo átomos do adsorvente (MARSH e RODRÍGUEZ- REINOSO, 2006).

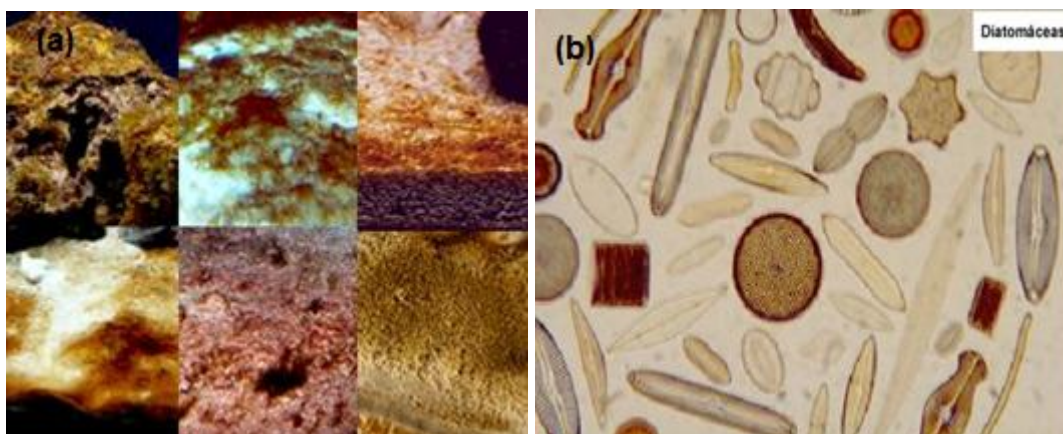
Não há métodos para determinar a tensão superficial das moléculas, podendo ser determinada indiretamente pela área superficial. A determinação da área superficial de carvões ativados pode ser realizada pelo método de Brunauer, Emmett & Teller (método BET), através da adsorção de  $N_2$  a  $-195,15^\circ C$ . Onde o volume total de poros é determinado pelo volume de  $N_2$  adsorvido a altas pressões (SILVA et al., 2010).

O carvão ativado de pinus (CAP) é proveniente de madeira, e será usado como comparativo nesse estudo, visto que o mesmo é empregado em diferentes estudos e apresenta

boa capacidade de adsorção de compostos, devido ao grande volume de microporos, como também grande área superficial.

O carvão mineral betuminoso (CMB) trata-se de um material com grande quantidade de C e O, e alguns minerais presentes em sua estrutura, com grande área superficial e é bastante poroso. Já a mistura de carvão ativado mais terra diatomácea (CAP-TD), apresenta 30% de diatomita e 70% carvão ativado pulverizado. A terra diatomácea, por sua vez, é um material amorfo, proveniente de organismos unicelulares vegetais tais como algas microscópicas aquáticas, marinhas e lacustres. São desenvolvidas nas camadas geológicas da crosta terrestre por apresentarem natureza silicosa (SOUSA et al, 2003). Na Figura 9 apresentam-se ilustrações de diatomita em (a) ambientes marinhos e (b) formas e desenhos.

Figura 9- (a) Diatomáceas em ambiente marinho e (b) diferentes formas de diatomáceas



Fonte: (a) <http://www.comidadecorais.com/diatomaceas/> e (b) <http://alunosonline.uol.com.br/biologia/algas-unicelulares.html>.

As terras diatomáceas são constituídas por aluminossilicatos, sílica (58 a 90%) e ocorrem na natureza de forma empírica igual ( $\text{SiO}_2$ ). São materiais que apresentam baixa massa específica, alta porosidade, baixa condutividade e inércia química (SOUZA et al, 2003). Devido a sua alta porosidade, são empregadas junto ao carvão ativado pulverizado (mistura), em indústrias cervejeiras e alimentícias para auxílio no processo de filtração (BEZERRA DA SILVA et al., 2009), para remoção de cor (clarificação) de balas, em usinas produtoras de açúcares líquidos (COELHO et al., 2011), entre outros. Cerca de 6300 toneladas por ano de diatomáceas são usadas em processo de filtração (SOUZA, 2003).

Uma vez utilizada na indústria, às terras diatomáceas não podem ser aplicadas novamente, e muitas vezes são acomodados em aterros sanitários. São geradas, cerca de 40 mil toneladas desse resíduo por ano pelas indústrias (YANARICO, 2016). DE LIMA et al,



2017 estudaram esse material de descarte, recuperando-o com ácido clorídrico e reativando. A finalidade do estudo foi dar aplicabilidade para esse material.

### 3.3.4 Isotermas de Adsorção

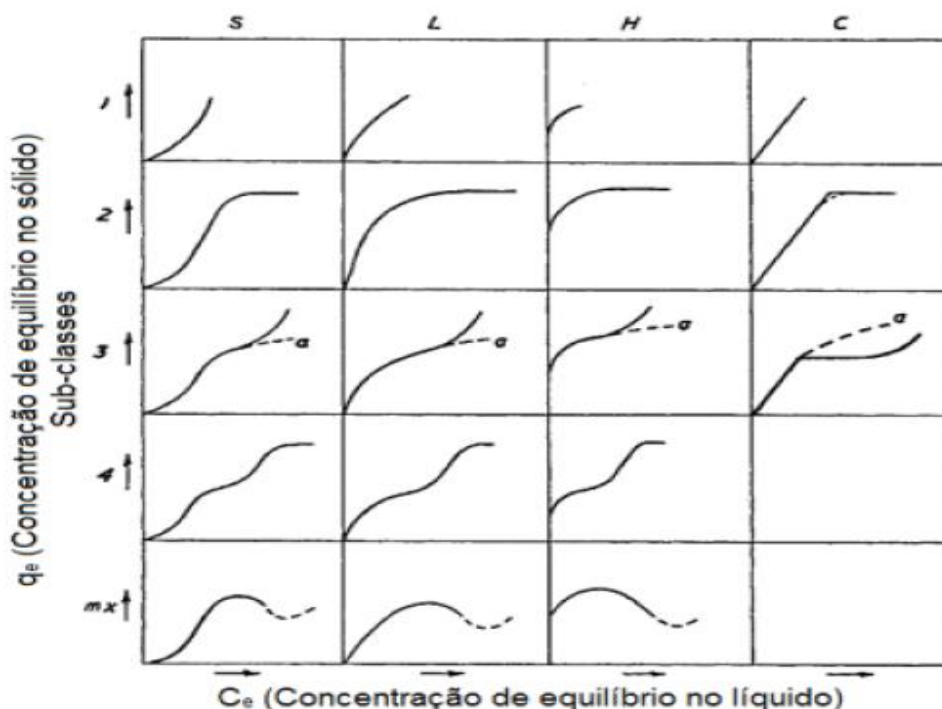
As isotermas de equilíbrio de adsorção estabelecem a relação com a quantidade de soluto adsorvido, a uma dada temperatura, e a sua concentração na solução. Elas permitiram analisar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente utilizado (GILES, D SILVA e EASTON, 1974). A adsorção é um processo que envolve o contato entre a fase fluida (adsorvato) e uma fase sólida (adsorvente), originando uma transferência da fase fluida para fase sólida (Masel, 1996). A capacidade de adsorção de um material é determinada por sua área superficial, teor de cinzas, tamanho e distribuição de poros e a natureza dos grupos funcionais presentes em sua superfície (FERNANDES, 2008).

De modo geral, têm-se dois processos de adsorção: a adsorção química, onde há interações químicas, por transferência de elétrons e formação de ligações entre o adsorvato e adsorvente, e a adsorção física, onde se formam multicamadas entre o adsorvato e adsorvente (diferente da química que forma monocamadas, ou seja, uma única camada de adsorção) (PORPINO, 2009).

Em geral, os resultados de equilíbrio de adsorção são representados por curvas. Investigações termodinâmicas são necessárias para que se defina o melhor adsorvente e sua capacidade de adsorção. A maioria das isotermas é resultante de adsorção física (MARSH, 2002).

De acordo com Giles et al. (1960), que adaptou o trabalho de Brunauer et al. (1940), as isotermas são caracterizadas de acordo com a sua inclinação inicial da curva de adsorção e podem ser subdivididas em quatro subgrupos dependendo de sua forma no decorrer da inclinação como mostra esquema ilustrado na Figura 10.

Figura 10. Modelos de curvas de isotermas de adsorção (adaptado de GILES *et al.*, 1960).



As isotermas do tipo S, L, H e C apresentam suas particularidades quanto à afinidade do adsorvente-adsorvato. As isotermas do tipo S (Sigmoidal) apresentam curvatura inicial voltada para cima, devido às interações adsorvente-adsorvato serem mais fracas em relação à interação sorvato-sorvato e sorvente-solvente. As isotermas do tipo L possuem curvaturas contrárias a do tipo S, ou seja, inclinação inicial voltada para baixo, ocasionada pelo baixo número de sítios ativos. Já as isotermas do tipo H apresentam alta afinidade entre solvente-sorvato e sua quantidade inicial sorvida é alta, o equilíbrio é atingido facilmente. E as isotermas do tipo C iniciam lineares no processo de sorção, indicando que o número de sítios ativos é constante, com uma forte interação sorvato-sorvente na estrutura do material carbonáceo (GILES *et al.*, 1960).

### 3.3.5 Técnicas e Métodos de Caracterização dos Carvões Ativos

A determinação das propriedades físicas dos carvões ativados podem ser realizadas por técnicas que incluem microscopia eletrônica de varredura (MEV), número de iodo, porcentagem de cinzas, ponto de carga zero, determinações da área superficial BET e da distribuição de tamanho dos poros, pH, índice de melação e determinação de grupos ácidos e básicos (método de Boehm). Cada uma delas pode ser descrita como segue:

### *i. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):*

A técnica de MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro junto à superfície de uma amostra, ponto a ponto. As cargas são focalizadas por campos eletrostáticos formando-se assim imagens, que representam as características microestruturais e morfológicas do material, através de um microscópio de alta resolução (DUARTE et al., 2003).

### *ii. Número de Iodo*

O número de iodo é um teste bastante utilizado pelas indústrias de carvão ativado, para determinar o grau de ativação, e está diretamente relacionado à microporosidade do material carbonáceo (EL-HENDAWY et al., 2001).

Esse procedimento relaciona a quantidade de iodo que é adsorvido em certa massa de carvão ativado, em condições específicas (DI BERNARDO e DANTAS, 2006). O método de determinação do número de iodo se baseia na quantidade de iodo removida por meio de adsorção no carvão. Medida essa que é realizada através de titulação com uma solução de tiosulfato de sódio e uso de solução de amido como solução indicadora (SILVA, 2005).

### *iii. Porcentagem de Cinzas*

A porcentagem de cinzas é calculada através de experimento simples de calcinação das amostras de carvão ativado a altas temperaturas para que se conheçam as quantidades de materiais voláteis.

### *iv. Ponto de Carga Zero*

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) corresponde ao pH da solução neutra, ou seja, o número de cargas positivas e negativas são iguais (BURKINSHAW, 2016). Se o pH da CA está abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  a superfície encontra-se com cargas positivas, e se acima, a superfície estará com cargas negativas (AYRANCI, HODA e BAYRAM, 2005).



*v. Determinações da área superficial BET e da distribuição de tamanho dos poros*

A adsorção de gases é um método empregado para caracterizar parâmetros de porosidade de um sólido, sendo essa: área superficial e distribuição de poros. A adsorção de nitrogênio a  $-196,15^{\circ}\text{C}$  permite a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa que fornecem informação sobre o volume e a distribuição dos poros bem como a área superficial do sólido poroso (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

*vi. Potencial Hidrogeniônico do carvão ativado*

A natureza ácida ou básica do carvão ativado depende do tratamento ao qual foram submetidos os materiais carbonáceos, como também, os grupos funcionais presentes em sua superfície (JAGUARIBE et al., 2005). O pH da fase líquida é um parâmetro importante, pois pode alterar o processo de adsorção, sendo que ele determina as interações eletrostáticas existentes, e influencia o valor da carga superficial do CA e a dissociação do eletrólito (PIZA, 2008).

*vii. Índice de Melaço*

O número de melaço é obtido através de descoloração de uma solução de melaço de cana-de-açúcar, e está relacionada à capacidade de adsorção de moléculas relativamente grandes por parte do carvão ativado. Essa medida é feita em relação à solução de melaço, sendo observado o percentual de descoloramento relativo de um carbono padrão, fornecendo o percentual relativo de descoloramento (DI BERNARDO e DANTAS, 2006).

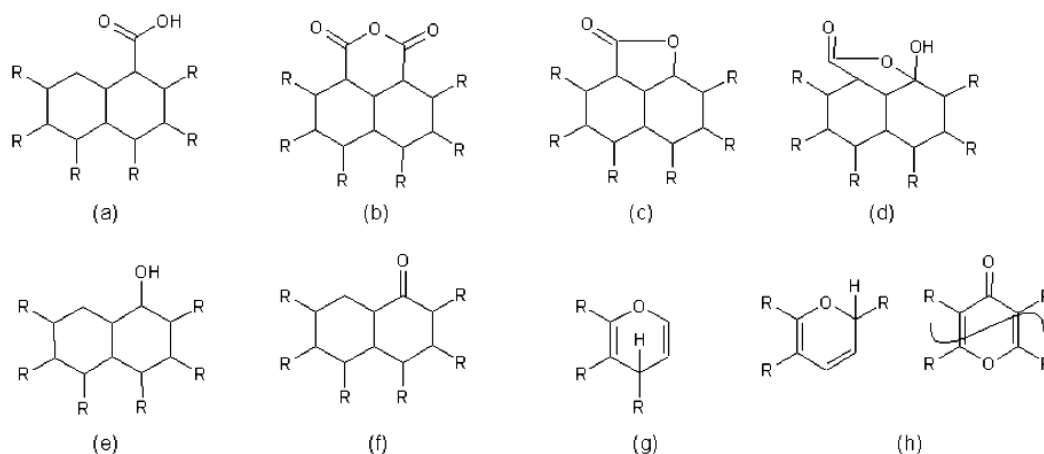
*viii. Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície do carvão ativado*

A capacidade de adsorção de CA depende da natureza química de sua superfície, e isso, por sua vez, depende da existência de grupos funcionais orgânicos na superfície do material. Esses grupos são de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base do CA. Os principais grupos ácidos são carboxílicos, lactônicos e fenólicos, e os grupos básicos podem ser pironas e cromenos (GUILARDUCI et al., 2006).

A presença de grupos ácidos facilita a interação do CA com o adsorvato em solução aquosa, devido ao caráter hidrofílico mais acentuado. Na maioria das vezes carvões com elevado teor de grupos ácidos apresentam pH e  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  baixos (AYGUN et al., 2003).

As quantidades de grupos ácidos e básicos do CA são determinadas por titulação de Boehm, através de um método volumétrico de neutralização ácido-base, onde os grupos ácidos são neutralizados por bases de forças distintas. O hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos. Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), e os grupos básicos são neutralizados por HCl (BOEHM, 2002; GUILARDUCI et al,2006) .

Figura 11: Grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões ativados. (a) Grupo carboxílico; (b) Anidro carboxílico; (c) Grupo lactônico; (d) Grupo lactol; (e) Grupo fenólico; (f) Grupo carbonílico; (g) Grupo cromeno; (h) Grupo pirona. (Adaptado de Lima, 2013).



### 3.3.6 Aplicações dos carvões ativados

Os carvões ativados são usados em processos para remover certas substâncias de um fluido, através da adsorção, e possui vasta aplicação:

- *Tratamento de água:* O carvão ativado possui um papel fundamental na purificação de águas, seja para fins industriais ou potáveis. Responsável por eliminar cor, odor, mau gosto e, inclusive, substâncias orgânicas dissolvidas, através do processo de adsorção. Essas substâncias (pesticidas, fármacos, micro poluentes, entre outros) presentes na água, diminuem sua qualidade. Os CAs também podem ser utilizados

em indústrias de alimentos, bebidas, farmacêuticas e em procedimentos de osmose reversa, no pré-tratamento da água para uso residencial, industrial entre outros (OLIVEIRA e PELEGRINI, 2011; SILVA et al., 2012; BORGES et al, 2016);

- *Resíduos industriais*: Os CAs podem ser utilizados na reciclagem de águas industriais para remoção de contaminantes como: analgésicos, fenóis, benzeno, microcistina, entre outros (BILA e DEZOTI, 2003; KUROBA et al., 2005; CABRITA, 2010; ADEGOKE e ADEKOLA, 2010; MULLER, 2009);
- *Indústria química*: O carvão pode ser utilizado para purificação de produtos, remoção de cores, odores e contaminantes. Pode ser aplicado para remoção de compostos orgânicos, purificação de ácidos, descoloração de produtos químicos, e utilização como catalisador devido à sua grande área superficial e inércia química (GUPTA e SUHAS, 2009);

O carvão ativado tem um papel importante na indústria alimentícia, adsorvendo moléculas que causam cor, odor e gosto indesejáveis. Algumas aplicações incluem:

- *Açúcar líquido*: remoção de cor e melhoria nas características sensoriais dos xaropes (NUNES, 2009);
- *Bebidas alcoólicas*: remoção de cor e compostos que influencia, nas características sensoriais de cervejas, vinho, cachaça, entre outros;
- *Cana-de-açúcar*: utilizado para descolorir o xarope de cana-de-açúcar antes da cristalização e para remover impurezas como aminoácidos e polissacarídeos (WIEBEK, 1993);
- *Amido hidrolisado*: usado para purificação e descoloração da glicose, frutose, dextrose, maltose e maltodextrina.

Devido à ampla aplicabilidade dos carvões ativados em inúmeros processos, o presente estudo teve como objetivo avaliar a empregabilidade do mesmo na remoção de HMF em xaropes de amido de milho, buscando-se uma alternativa para redução da concentração deste contaminante em xaropes, a fim de melhorar a qualidade desse alimento, bem como provar a utilização de um material alternativo e de baixo custo.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Obtenção e preparação de amostras

Durante a realização dos experimentos, todas as vidrarias utilizadas foram previamente descontaminadas, utilizando ácido nítrico (10% v/v), álcool etílico e água desionizada, Embora o método não exija essa descontaminação em ácido, as mesmas foram feitas. As análises de potencial hidrogeniônico, ponto de carga zero, umidade, porcentagem de cinzas foram realizadas em triplicatas, os demais parâmetros de caracterização como Microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial (BET) e distribuição de tamanho de poros, Índice de melação, número de iodo e determinação de grupos ácidos e básicos foram realizados em duplicata.

Os carvões ativados de CAP (origem vegetal), CAP-TD (resíduo industrial) e CMB (origem mineral), foram fornecidos pela Empresa *ALPHACARBO*, localizada no Município de Guarapuava-PR. Esta empresa mantém parceria com o Laboratório do grupo de Análise de Traços e Instrumentação (LabGati) da UNICENTRO.

O padrão analítico de 5-(Hidroximetil)-2-furaldeído (HMF) foi adquirido da empresa *Sigma-Aldrich*.

As amostras de xarope comercial foram adquiridas nos estabelecimentos comerciais (supermercados) localizados na cidade de Guarapuava-Pr.

As determinações de HMF em soluções de xarope de amido de milho foram realizadas por espectrofotometria de adsorção molecular na região do UV-Vis, utilizando-se de cubetas de quartzo (caminho óptico de 1,0 cm), e um espectrofotômetro UV-Vis da marca Spectrum Meter, Modelo SP-2000 UV, de feixe simples, no comprimento de onda de 460nm como descrito por De Andrade (2014).

Os estudos de adsorção foram realizados em batelada, com sistema de agitação em shaker, e filtração simples.

### 4.2 Caracterizações dos carvões ativados

Para avaliar a eficiência de adsorção dos materiais carbonáceos, foram realizados estudos de caracterização dos mesmos, a fim de conhecer as características físicas e químicas de cada material analisando-se ponto de carga zero, medidas de concentração hidrogeniônica,

análise das características microestruturais, número de iodo, percentual de cinzas, área superficial (BET), Determinação de eficiência relativa na clarificação de melão e determinação de grupos ácidos e básicos.

#### *4.2.1 Ponto de carga zero*

O procedimento para análise do ponto de carga zero consistiu em adicionar 0,1000g do adsorvente em 100 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre 12 diferentes condições de pH (2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,0, 11,0 e 12,0) que foram ajustados com solução de NaOH  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Após 24 horas de equilíbrio em banho termostático e com agitação magnética (170 rpm, a  $25^\circ\text{C}$ ), as soluções foram filtradas e o pH da solução foi anotado, segundo metodologia descrita por Vieira et al. (2010). O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  corresponde a faixa na qual os valores de pH se mantêm constantes independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície se comporta como um tampão. Os valores do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foram calculados pela média aritmética de diferença do pH final – pH inicial (SILVA et al, 2010).

#### *4.2.2 Medidas de Concentração Hidrogeniônica*

Para as determinações de pH dos carvões, foram preparadas suspensões com 5,0000 g de cada carvão ativado em 100 mL de água. Em seguida, a suspensão foi levada a ebulição por 5 min. Após atingir a temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada e fez-se a medida do pH, utilizando-se um pHmetro (TECNAL- Modelo tec 5), conforme metodologia baseada na ASTM D 3838-80.

#### *4.2.3 Análise das características microestruturais dos carvões ativados*

Os poros e a estrutura da superfície foram avaliados empregando-se observados pelo uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento modelo Hitachi High Tech TM3000 acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) Swif ED 3000, disponibilizado pelo Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologias - CCMN, da Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO. Cerca de 0,1000g de cada carvão, foram acondicionados a uma fita de carbono condutora com dupla

face, previamente disposta sobre um material à base de selênio, que foi acoplada ao aparelho de MEV de baixo vácuo, em replicata. O equipamento por sua vez, fez a conversão e leitura das amostras em imagens ampliadas dos poros.

#### 4.2.4 Número de Iodo

A determinação do número de iodo foi realizada segundo norma ABNT NBR 12073:1991. Primeiramente, pesaram-se 1,5000 a 1,7000 ± 0,0005 g de cada material carbonáceo que foram secos em estufa a 150 °C por 24 horas. As massas foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL contendo 10 mL de solução de ácido clorídrico 1:5 (v/v). Posteriormente, a solução foi levada para aquecimento e mantida em ebulição por 30 segundos. Após esse período, aguardou-se o resfriamento da mesma (até temperatura ambiente), e adicionou-se 50,0 mL de solução de iodo 1,0N. Agitaram-se os erlenmeyers vigorosamente com movimentos circulares por 30 segundos, com posterior filtração. A concentração do filtrado foi determinada por um método titulométrico, no qual 25,0 mL do filtrado foram titulados com solução de tiosulfato de sódio 0,10N até atingir uma coloração amarelada. Posteriormente, adicionou-se 2,00 mL de solução indicadora de amido 0,5%, observando-se uma coloração azulada, e a titulação foi realizada até obtenção de solução incolor. O volume de tiosulfato gasto na titulação foi anotado para efetuar o cálculo do número de iodo adsorvido, conforme descrito nas equações 1, 2 e 3.

A Equação (1) determina o número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual:

$$X/M = A - (2,4 B * Va) / \rho \quad (1)$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg g<sup>-1</sup>);

A = normalidade da solução de iodo 0,10 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,10 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

Va = volume total de tiosulfato de sódio 0,10 N gasto na titulação (cm<sup>3</sup>);

ρ = massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g).

A Equação (2) determina a normalidade do filtrado residual:

$$C = (N_2 * Va) / 25 \quad (2)$$

Onde:

C = Normalidade do filtrado residual;

$N_2$  = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N multiplicada pelo fator de correção da solução;

Va = volume total gasto da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em  $\text{cm}^3$ .

A equação (3) determina o número de iodo NI:

$$NI = X / (M * D) \quad (3)$$

Onde:

NI: número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado ( $\text{mg g}^{-1}$ ). D = fator de correção de normalidade do filtrado residual presente na Tabela localizada na norma da ABNT NBR 12073:1991 a partir do valor de C da equação (2).

#### 4.2.5 Cinzas

Aproximadamente 2,0000 g de cada amostra de carvão ativado foram calcinados em forno mufla por 24 h a  $800^\circ\text{C}$ . Quando o peso constante foi atingido, as amostras foram mantidas em resfriamento (temperatura ambiente) e o peso residual foi expresso em porcentagem de massa em relação à massa original do carvão, conforme metodologia descrita por Junior (2010). O teor de cinzas foi calculado segundo a equação 4.

$$\% C = (P2 - P1) / M * 100 \quad (4)$$

Onde:

%C = cinzas

P2= Massa do cadinho + massa do carvão.

P1= Massa do cadinho.

M= Massa pesada de cada carvão (2,0000 g).

#### 4.2.6 BET

As medidas foram realizadas usando um equipamento *Quantachrome*, modelo NOVA-1200 disponibilizado pela Universidade Estadual de Maringá-PR. A área superficial dos materiais foi obtida por método Brunauer-Emmett-Teller através da adsorção de N<sub>2</sub> a -196,15°C e o volume de poros determinado pelo volume de N<sub>2</sub> adsorvido em alta pressão (SILVA et al., 2010).

#### 4.2.7 Determinação da Eficiência Relativa na Clarificação do Melaço

A análise de eficiência relativa na clarificação do melaço foi realizada utilizando normas técnicas fornecidas pela empresa de carvão ALPHACARBO, metodologia empírica, sem registro formal. Esse método baseia-se na comparação de eficiência de remoção da coloração de uma solução de melaço tratado com uma amostra de carvão ativado, e outra amostra de carvão ativado padrão de alta eficiência.

Primeiramente, pesou-se 2,0000 g de cada carvão, que foram mantidos em estufa na temperatura de 100°C por 30 min. Após, prepararam-se duas soluções, uma de difosfato de sódio (15,000 g) em 100 mL de água (deionizada) fervente e a outra de melaço (35,000 g) em 100 mL de água. Ambas foram agitadas separadamente por 30 min com auxílio de um agitador magnético. Após total dissolução dos reagentes, as soluções foram transferidas para um balão volumétrico de 1,0 L. Fez-se a homogeneização e filtração, em duplicata, com auxílio de bomba a vácuo (marca TECNAL, modelo TE-058) utilizando papel filtro, e transferência para um béquer, o qual foi mantido novamente sob agitação para correção de pH com ácido fosfórico (pH inicial de 7,85 e pH desejado de 6,00). As massas de carvão pesadas inicialmente foram colocadas em erlenmeyers de 125 mL, sendo adicionadas às mesmas, soluções de melaço (100 mL) como descritas anteriormente, as quais foram mantidas em agitação de banho Dubnoff (TECNAL, modelo TE-053) em temperatura de 80 °C por 30 min. Posteriormente, as amostras foram filtradas, e mantidas em repouso até atingir a temperatura ambiente. As leituras de transmitância foram realizadas em um espectrofotômetro (Wavelength VISPEC 325), em comprimento de onda 460 nm. A percentagem de clarificação para cada adsorvente foi obtida pela equação 5.

$$E_f = (TA / TP) * 100 \quad (5)$$

Onde:

E<sub>f</sub>: Eficiência de descoloramento



T.A: Transmitância da amostra em estudo.

T.P: Transmitância da amostra padrão.

#### 4.2.8 *Análise de tamanho de partícula*

Os estudos para análise de tamanho de partícula foram realizados com aparelho Zeta (Malvern Zetasizer Nano ZS90) disponibilizado pelo Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN) da UNICENTRO. As amostras de carvão foram analisadas em solução aquosa (alíquota de aproximadamente 3 mL) com auxílio de uma cubeta de vidro.

#### 4.2.9 *Determinação de grupos ácidos e básicos*

Os grupos ácidos e básicos dos materiais carbonáceos em estudo foram determinados por titulação de Boehm (BOEHM, 1994). Foram preparadas soluções de 25,0 mL de bicarbonato de sódio (0,050 mol L<sup>-1</sup>), carbonato de sódio (0,050 mol L<sup>-1</sup>), hidróxido de sódio e ácido clorídrico (0,10 mol L<sup>-1</sup>). Em seguida essas soluções foram colocadas em contato com 0,5000 gramas de cada material carbonáceo em agitação por 24 horas. Após agitação, as soluções foram filtradas em papel qualitativo e alíquotas de 10 mL foram retiradas para serem tituladas com HCl (0,10 mol L<sup>-1</sup>) e NaOH (0,10 mol L<sup>-1</sup>).

Os grupos carboxílicos foram calculados pela neutralização com bicarbonato; os grupos fenólicos pela diferença de dados obtidos pela neutralização de carbonato e hidróxido de sódio; e os grupos lactônicos pela diferença da neutralização de bicarbonato e carbonato (BARBOSA et al., 2014). Os resultados foram calculados conforme a equação 6.

$$\text{mEq/g} = \frac{\text{VT} \cdot \text{N} \cdot (\text{Vb} - \text{Vam})}{\text{Val} \cdot \text{m}} \quad (6)$$

Onde:

mEq/g: Massa equivalente em gramas;

VT = Volume total da solução (mL);

N = Concentração da solução do titulante (N);

V<sub>b</sub> = Volume gasto na titulação do branco (mL);

V<sub>am</sub> = Volume gasto na titulação da amostra (mL);

V<sub>al</sub> = Volume da alíquota titulada (mL).

### 4.3. Tempo de contato entre analito e adsorvente

Para avaliar os processos de adsorção, usaram-se inicialmente soluções padrão de HMF em todos os ensaios. As amostras de xarope de milho foram introduzidas somente após a otimização dos ensaios de adsorção nos diferentes materiais adsorventes.

Para a determinação de HMF foi obtida curva de calibração por padronização externa, na faixa de 2,0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup> de HMF. As soluções padrão de HMF foram obtidas a partir de uma solução estoque de 1000,00 mg L<sup>-1</sup>.

Os ensaios cinéticos e termodinâmicos foram realizados em batelada. Esses ensaios permitiram que isoladamente se avaliasse as influências de diversos parâmetros, no caso de multicomponentes, a partir de isothermas, e a competição de contaminantes por sítio ativo do adsorvente. Estudos iniciais em batelada são de extrema importância para que se conheçam as melhores condições operacionais e os melhores parâmetros de adsorção e dessorção.

Os ensaios em batelada foram feitos com solução de HMF 6,0 mg L<sup>-1</sup> (pH 6,80-6,90) preparada a partir de uma solução padrão em água deionizada. Para o ensaio foi utilizado o volume de 100 mL de solução, sobre agitação magnética, e uma massa de carvão de 0,05 g adicionado no início do teste. Os ensaios foram conduzidos a 25 °C, durante intervalos de tempo predeterminados em 0 (solução sem contato com carvão) 2,5; 5; 7,5; 10 e 15 minutos. Por fim, as soluções foram filtradas, em papel filtro qualitativas e alíquotas de 4,0 mL foram coletadas.

### 4.4. Estudos de dosagem (massa) dos materiais carbonáceos para remoção de HMF

Para o estudo de adsorção foram fixadas concentração de HMF (6,0 mg L<sup>-1</sup>) e o tempo de contato de 4 minutos para carvão de CAP, 5 min. para o CMB e 10 min. para o CAP-TD a partir do estudo de tempo de equilíbrio. As massas dos carvões foram variadas de 0,0250 a 0,300 gramas, e então foram adicionadas em erlenmeyers e colocadas em shaker pelo tempo estipulado. Após, as soluções foram então filtradas, sendo retiradas alíquotas de 3-4 mL para a leitura de absorbância, a qual foi realizada em um espectrofotômetro UV-VIS, para cálculo de concentração remanescente.

As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidas pela equação 7.

$$q_e = (C_i - C_f) * V / m \quad (7)$$

Onde:

$q_e$  (mg/g) é a quantidade adsorvida de carvão,  $C_i$  e  $C_f$  (mg L<sup>-1</sup>) são as respectivas concentrações iniciais e final de HMF em equilíbrio na solução aquosa,  $V$  (L) é o volume da solução e  $(g)$  é a massa do material empregado, de acordo com o método descrito por BARBOSA, (2014).

#### **4.5 Estudos de dosagem (massa) de carvões ativados para máxima remoção de HMF em amostras de xaropes de amido de milho**

Para o estudo da remoção do HMF em amostras reais, foram preparadas soluções contendo 10 g de xarope de amido de milho em 10 mL de água. Em seguida, as amostras foram colocadas em contato com os carvões ativados sobre agitação magnética, tendo como propósito a remoção máxima de HMF.

As massas usadas do carvão de CAP variaram de 0,2000 a 1,4000 g, com tempo de contato entre adsorvente-adsorvato de 5 min.

Para o carvão CMB as massas variaram de 0,2000 a 2,4000 g, com o mesmo tempo de contato usado para o CAP (5 min). E para o CAP-TD, as massas foram variadas entre 0,2000 a 4,0000 g, com tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 10 min. Logo após, as soluções foram filtradas e fez-se a leitura da absorbância em 460nm de cada amostra, a fim de se obter a % de remoção para cada uma das medidas, em suas respectivas massas. A concentração de HMF foi determinada antes e após o contato com os carvões, sendo que a concentração inicial nos xaropes de amido de milho foi de 1455,62 mg kg<sup>-1</sup>.

#### **4.6 Determinação da concentração de HMF em amostras reais de xaropes de amido de milho com uso de carvão ativado**

As concentrações de HMF foram determinadas de acordo com a metodologia descrita DE Andrade (2014), primeiramente construiu-se uma curva de calibração por padronização externa na faixa de 2,0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup> de HMF. As soluções padrão de HMF foram obtidas a partir de uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Em seguida foi preparada uma solução de xarope como descrita no item 4.5 em contanto com carvão em massas de: 1,4000g para o carvão de pinus, 2,2000g para o carvão mineral betuminoso e 4,0000g para mistura de carvão ativado de pinus mais terra diatomácea. Posteriormente preparou-se uma solução de

metabissulfito de sódio 0,1% (m/v). A determinação da concentração de HMF fez-se por método de diferença, onde se preparou duas soluções S1: contendo 5mL solução de xarope de amido de milho/carvão mais 5mL de água. S2: Solução de xarope de amido de milho/carvão mais 5 mL de solução de metabissulfito de sódio 0,1%.

Foram feitas leituras no UV-Vis das soluções S1 e S2 no comprimento de onda de 285nm, e o calculo da concentração de HMF resultante pela diferença como descrita na equação 8.

$$[\text{HMF}]_{\text{mg L}^{-1}} = [(A_{285}\text{amostra} - A_{285}(\text{amostra} + \text{metabissulfito})) - a] / b \quad (8)$$

Onde:

$A_{285}$  amostra: S1;

$A_{285}$  amostra + metabissulfito: S2;

a = coeficiente linear da curva analítica;

b = coeficiente angular da curva analítica.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterizações dos materiais carbonáceos

Para avaliar as características dos CAs utilizados para remoção do HMF em xaropes de amido de milho foram realizadas caracterizações físico-químicas. A Tabela 3 apresenta os resultados das caracterizações físico-químicas dos materiais carbonáceos. Os parâmetros medidos foram comparados aos do material comercial CAP.

Tabela 3- Caracterização físico-química dos materiais mineral betuminoso (CMB), carvão de pinus mais terra diatomácea (CAP-TD) e carvão de pinus (CAP).

<b>Parâmetro</b>	<b>Carvão CMB</b>	<b>Carvão CAP-TD</b>	<b>Carvão CAP</b>
<b>pH</b>	7,32	8,91	6,91
<b>Grupos carboxílicos (mEq/g)</b>	0	0	0
<b>Grupos lactônicos (mEq/g)</b>	0	0	0,275
<b>Grupos fenólicos (mEq/g)</b>	0,122	0	0,250
<b>Grupos ácidos (mEq/g)</b>	0,122	0	0,524
<b>Grupos básicos (mEq/g)</b>	0,85	2,79	0,44
<b>Cinzas (%)</b>	10,62	40,62	17,72
<b>Umidade (%)</b>	3,67	7,61	9,93
<b>Tamanho médio de partícula (nm)</b>	5305	3038	3611

Os valores de pH indicam a acidez e basicidade dos materiais. Na Tabela 3, pode ser observado que os materiais CMB e CAP-TD encontram-se básicos, enquanto que o CAP levemente ácido. Os grupos ácidos e básicos foram determinados pelo método de Boehm, outra forma de se obter a quantidade de grupos ácidos e básicos em CAs é a utilização de

espectroscopia no infravermelho com transformada em Fourier (FTIR), no entanto, escolheu-se o método de Boehm pela facilidade de execução do método. Pode-se verificar que os grupos básicos estão presentes em maior quantidade no CAP-TD e CMB, o que é concordante com os valores de pHs obtidos na tabela 3 para esses materiais. Já o carvão CAP (comercial) que apresenta pH levemente ácido, tem o menor valor para grupos básicos e maior valor para grupos ácidos. Os resultados para CAP e CMB estão concordantes com os valores obtidos por Lima (2013), que foram de 0,579 mEq/g (grupos ácidos) e 0,473 mEq/g (grupos básicos) para o CAP e de 0,124 mEq/g (grupos ácidos) e 0,855 mEq/g (grupos básicos) para o CMB. Para o resíduo de CAP-TD não foram encontrados valores reportados em literatura.

Para o parâmetro umidade, o CAP apresentou o maior valor, seguido do CAP-TD e, por último, o CMB. A umidade pode variar com a região, o clima e o armazenamento dos carvões, e pode também, prejudicar a pesagem das amostras, bem como diminuir a eficiência de adsorção de grupos funcionais presentes na superfície do material.

Já o conteúdo de cinzas pode gerar um efeito dielétrico, por seu caráter hidrofílico, o qual contribui para adsorção de moléculas de água, interferindo na adsorção do material carbonáceo com o adsorvato. O CMB, que é um carvão mineral, apresentou a menor quantidade de cinzas. Já o CAP e uma boa porcentagem do CAP-TD (70%) são provenientes da madeira de pinus e apresentaram teores maiores de cinzas. Essa diferença pode ser justificada pela origem e processo de ativação pelo qual cada material foi submetido.

Para os resultados do tamanho de partícula, o carvão de CAP-TD apresentou menor tamanho, enquanto o CMB apresentou o maior tamanho. A granulometria é utilizada para que seja conhecido o tamanho dos grãos de CA, sendo que quanto menor forem os grãos, maior será o tempo necessário para que se faça o transporte dentro dos poros, local esse onde ocorre a adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2006). No entanto, deve-se levar em consideração que a superfície do material tem total influência sobre a adsorção. Por exemplo, partículas maiores com formas esféricas, costumam ter uma elevada adsorção quando comparada a partículas menores isso devido ao maior transporte de massa para o interior das partículas do adsorvente (LEUSCH e VOLESKY, 1995 apud TARLEY e ARRUDA, 2004).

Nas Figuras 12, 13 e 14, são apresentados os valores de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) para cada carvão. Esse ponto refere-se ao pH em que a carga superficial do material adsorvente é nula. O ponto de carga zero é um parâmetro utilizado para descrever a variação das cargas superficiais dos carvões sendo um importante fator na adsorção de espécies iônicas em soluções aquosas (TOLEDO, 2005).

Quando o pH do meio esta abaixo do  $pH_{pcz}$ , as cargas superficiais são predominantemente positivas, facilitando a interação entre soluções aniônicas com a superfície de material adsorvente, através de atrações eletroestáticas. À medida que o pH da solução se aproxima do  $pH_{pcz}$ , esta atração diminui, e assim aumenta-se a atração do adsorvente por compostos catiônicos (CEROVIK et al, 2007).

Figura 12- Potencial de carga zero para o carvão de pinus (CAP).

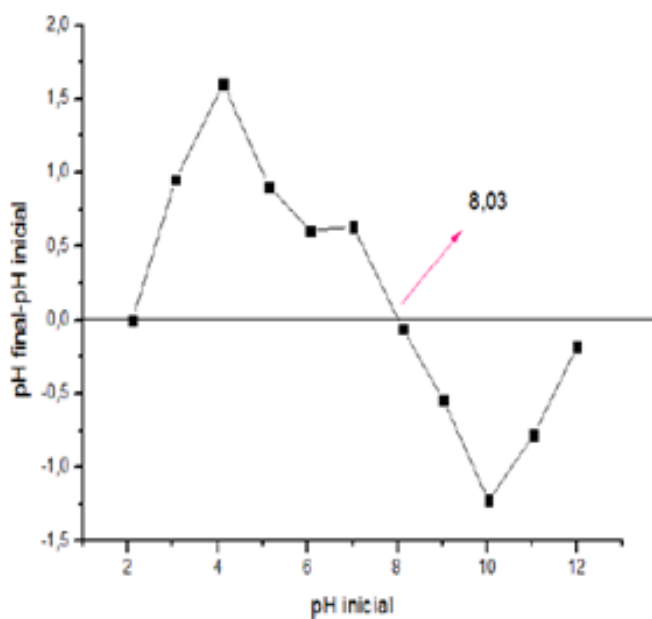


Figura 13- Potencial de carga zero para o carvão pinus mais terra diatomácea (CAP-TD).

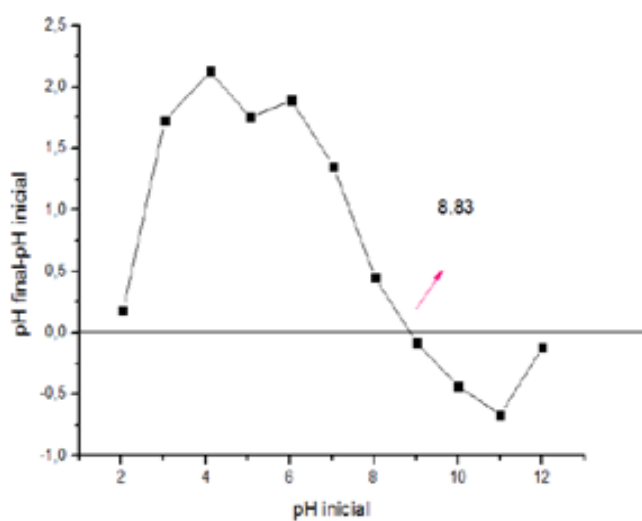
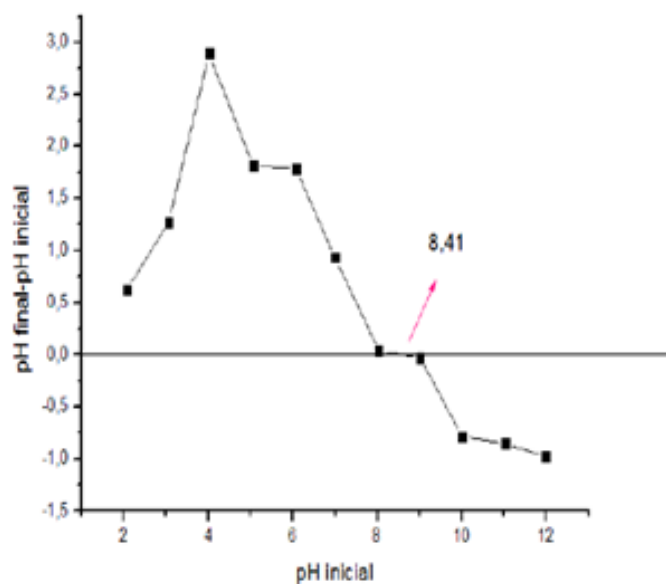


Figura 14- Potencial de carga zero para o carvão mineral betuminoso (CMB).



Observando-se as Figuras 12, 13 e 14, e a tabela 3 pelos valores de pH e  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , verifica-se que o CAP e CMB encontram-se com pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , ou seja, em sua superfície há predominância de cargas positivas. Para o CAP-TD, com pH maior que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , as cargas na superfície desse material encontram-se negativas.

Segundo Toledo et al. (2005), as cargas do adsorvato e adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção é prejudicado, havendo repulsão eletrostática. As soluções de HMF utilizadas neste estudo apresentaram pH entre 6,80-6,90, sendo consideradas neutras, podendo então haver interação tanto com os carvões com carga superficial positiva ou negativa. O parâmetro de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  não será um fator dominante para que se diga qual adsorvente tem maior eficiência na retenção de HMF por parte dos materiais carbonáceos.



Na Tabela 4, são apresentados os valores de número de iodo, área superficial, volume de micro poros e índice de melação para os carvões em estudo.

Tabela 4- Caracterização dos carvões ativados em função do número de iodo, área superficial, volume de micro poros e índice de melação.

<b>Carvão Ativado Parâmetro</b>	<b>Número de iodo (mg/g)</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Índice de Melaço %</b>
<b>CMB</b>	982,16	716,5	0,397	26,7
<b>CAP</b>	701,18	636,3	0,352	80,9
<b>CAP-TD</b>	195,11	217,4	0,119	39,1

O número de iodo está diretamente ligado à capacidade do material carbonáceo em adsorver moléculas de iodo, partículas pequenas (0,27 nm) que são facilmente adsorvidas através de penetração nos microporos (diâmetros menores), e essa capacidade está associada ao volume de microporos disponíveis (BESTANI, 2008). Com base na Tabela 4, observa-se que o CAP e o CMB foram os materiais que apresentaram maiores números de iodo, coincidindo com os valores de microporos determinados pelo método de BET.

A área superficial e o volume de poros também são fatores que afetam o processo de adsorção, de acordo com as dimensões do adsorvato (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Quanto maior a área superficial maior será a intensidade de adsorção. O carvão CMB e o CAP foram os que apresentaram maior valor de área superficial, indicando que haverá uma maior capacidade de adsorção por parte desses materiais. Partículas menores apresentam maior área superficial e maior número de sítios ativos para a sorção de moléculas de adsorvato. Já nas partículas grandes, não há grande disponibilidade de superfície interna disponível para sorção, logo a resistência à difusão para o interior dos poros é maior (SEKAR et al., 2004).

Chakraborty (2005) avaliou a influência do tamanho de partícula no processo de adsorção de corante cristal violeta à temperatura constante. Foram analisadas partículas com diversos tamanhos: 0,04; 0,09; 0,23 mm, respectivamente. Para as partículas de 0,04 mm, a adsorção foi de 341 mg g<sup>-1</sup>, e para as de 0,23 mm de 195 mg g<sup>-1</sup>. Isso indica que partículas menores proporcionam área superficial maior, resultando em maior adsorção. De acordo com os valores de área superficial e volume de microporos, o CMB e CAP são os que apresentam maior volume de microporos e maior área superficial, isso significa que esses materiais possuem maior capacidade de adsorção frente ao CAP-TD.

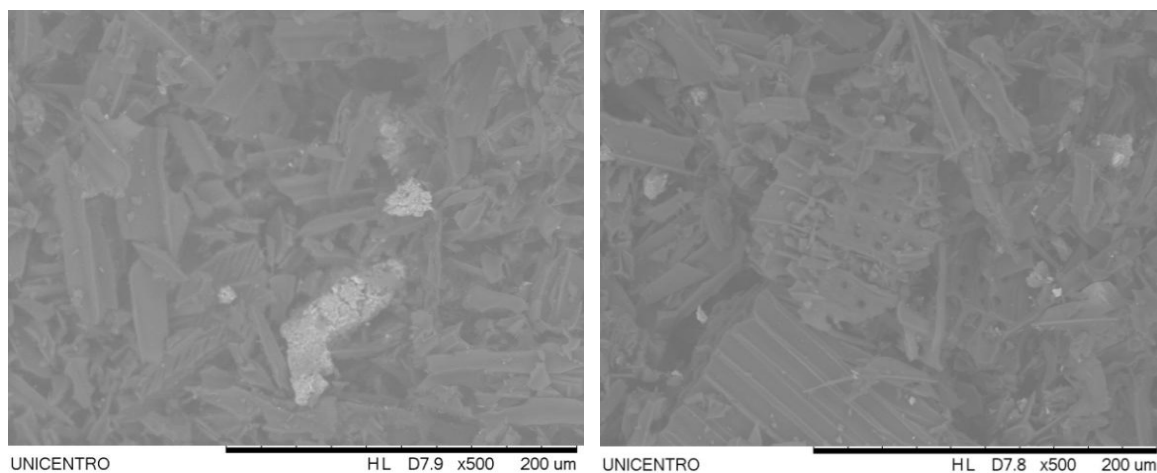
Yoo et al., (2014), estudaram a seletividade de adsorção de HMF em misturas de HMF/frutose/DMSO, em carvões comerciais e sintéticos. Os pesquisadores fizeram o uso de carvões comerciais (BP2000, Norit1240) microporosos, e o uso de sorventes sintéticos mesoporosos. Os resultados obtidos indicaram que as moléculas de HMF tiveram maior afinidade com carvões microporosos e as de açúcar para carvões mesoporosos.

O cálculo de número de iodo indica a capacidade do iodo em adsorver moléculas pequenas. O HMF apresenta uma molécula de menor tamanho (MM 126,11g/mol) em relação à molécula de frutose (MM 180,12 g/mol), indicando que os materiais que apresentaram maior número de iodo (CAP e CMB), possuem maior capacidade de adsorção da molécula de HMF em relação a moléculas de açúcar.

O índice de melação é uma análise realizada para medir a capacidade do carvão ativado em adsorver compostos com massa molar mais elevada, acima de 50 nm (BESTANI, 2008). Os valores obtidos nessa análise para os carvões de CAP, CAP-TD e CMB indicaram que o CAP e CAP-TD têm maior afinidade por adsorver moléculas grandes em relação ao CMB.

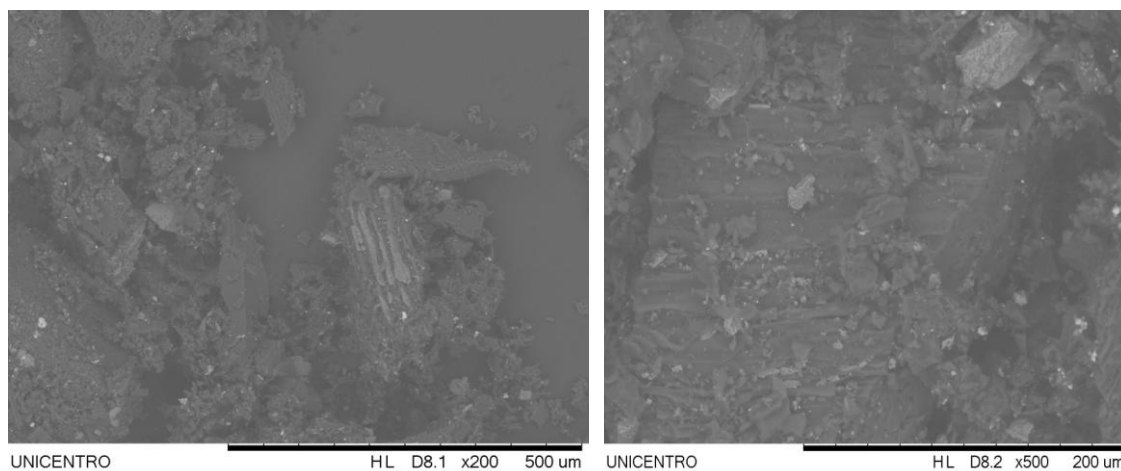
As imagens de MEV apresentam uma ideia das características relacionadas aos poros e partículas, embora todos sejam materiais carbonáceos. Há diferenças que podem influenciar na aplicação desses materiais, como também, em sua seletividade quanto às características físico-químicas (DE LIMA, 2013). A imagem de varredura eletrônica é gerada pela incidência de um feixe de elétrons primários, o qual gera a emissão de elétrons secundários retroespalhados. Os elétrons retroespalhados geram imagem na mudança de composição, e os secundários disponibilizam imagem de topografia da superfície da amostra (DUARTE et al, 2003). As imagens de MEV dos materiais CAP, CMB e CAP-TD são apresentadas nas figuras 15, 16 e 17 respectivamente.

Figura 15- Microscopia eletrônica de varredura para carvão de pinus CAP.



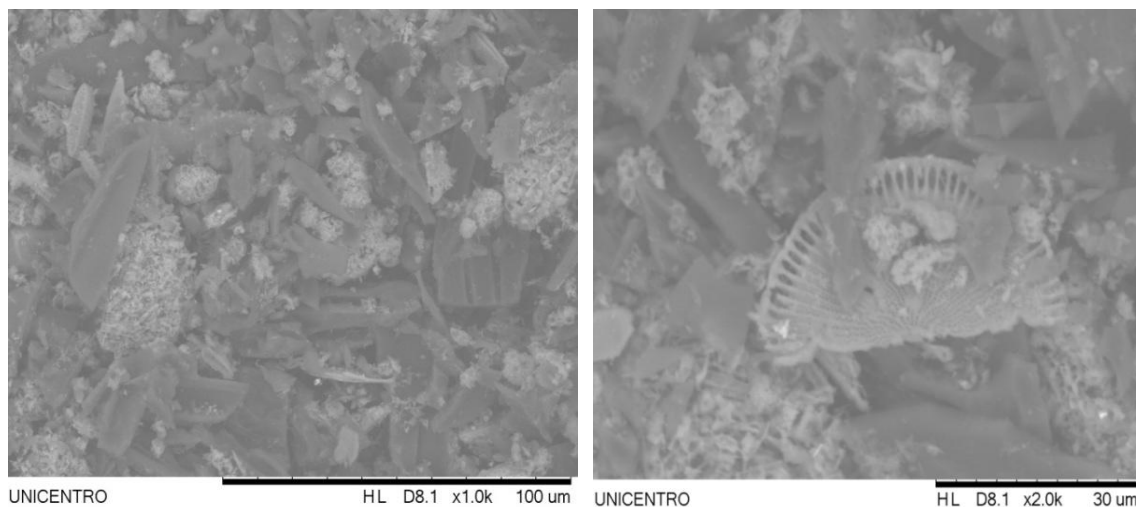
Para o carvão de pinus pode-se verificar a presença de poros pequenos e em formas de agulhas.

Figura 16- Microscopia eletrônica de varredura para o carvão mineral betuminoso CMB.



Para o carvão mineral betuminoso (CMB) a análise de Mev mostra a presença de poros menores e em maior quantidade, quando comparado a imagem de Mev para carvão de pinus.

Figura 17- Microscopia eletrônica de varredura para o carvão de pinus mais terra diatomácea CAP-TD.



Para o carvão CAP-TD nota-se a presença de terras diatomáceas (forma de leque e espinha de peixe), podendo-se perceber que os poros das terras diatomáceas são maiores que os de CAP, a também uma semelhança no formato e tamanho de poros com as imagens de Mev de CAP, isso pode ser justificado devido a sua composição ser à base de carvão de pinus.

A Figura 18 apresenta um gráfico de EDS obtido para análise semiquantitativa dos elementos presentes nos materiais. CAP, CMB e CAP-TD são constituídos basicamente de C e O. O CAP-TD também apresenta uma quantidade significativa de Si, o que o diferencia dos demais. A presença de Si é proveniente das terras diatomáceas, pois possui sílica ( $\text{SiO}_3$ ) em sua composição. O CMB apresenta Si, Fe e também Ca em sua composição. Os valores detalhados para cada elemento, em cada material, são apresentados na Tabela 5.

Figura 18- Gráfico comparativo dos elementos presentes nos materiais carbonáceos.

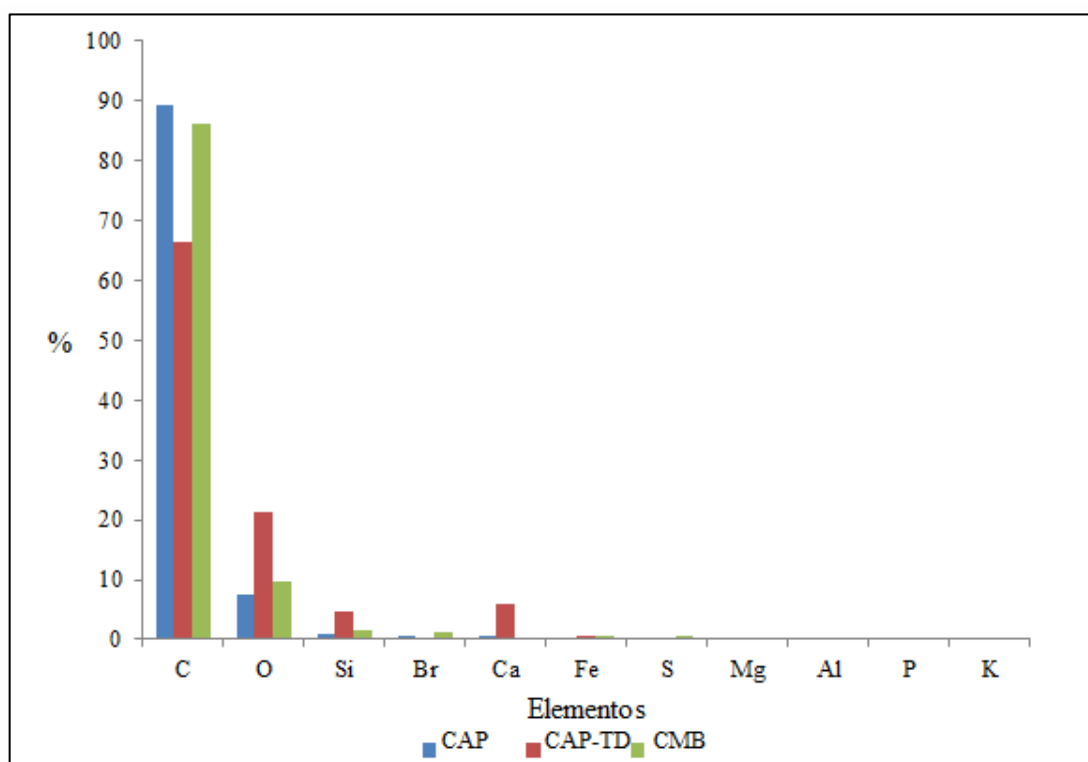


Tabela 5- Análise semi qualitativa de EDS em % de massa.

Elementos	CAP	CAP-TD	CMB
<b>C</b>	89,274	66,508	86,099
<b>O</b>	7,495	21,209	9,606
<b>Si</b>	0,826	4,729	1,473
<b>Br</b>	0,696	-	1,316
<b>Ca</b>	0,560	6,041	0,268
<b>Fe</b>	-	0,518	0,756
<b>S</b>	-	-	0,482
<b>Mg</b>	-	0,388	-
<b>Al</b>	-	0,302	-
<b>P</b>	-	0,305	-
<b>K</b>	0,429	-	-

O oxigênio presente na superfície de carvões ativados tem grande influência na química da superfície desses materiais, pois tais compostos podem definir a carga da superfície, a hidrofobicidade e densidade eletrônica das camadas gráficas. Portanto, quando o carvão é colocado em contato com a solução aquosa, ele gera uma carga de superfície ocasionada pela adsorção de íons da solução ou dissociação dos grupos na superfície do sólido (RADOVIC et al., 2000). A carga negativa pode ser proveniente de grupos ácidos (fenólicos e carboxílicos). Já a carga positiva (em carvões que não possuem grupos nitrogenados) não tem origem certa, pode ser proveniente de grupos pironas ou cromenos (CASTILLA, 2004).

## 5.2. Tempo de contato entre o HMF e o Adsorvente (processo realizado em batelada).

No estudo realizado em batelada foi avaliado o tempo de contato necessário entre o adsorvato e adsorvente para que houvesse a adsorção de HMF por parte de cada material adsorvente.

As Figuras 19,20 e 21 apresentam os resultados para o estudo de equilíbrio de adsorção, com massa fixa e variação do tempo de contato para os carvões CAP, CAP-TD e CMB, respectivamente.

Figura 19- Tempo de equilíbrio de adsorção de HMF ( $6,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) sobre CAP (0,0500g).

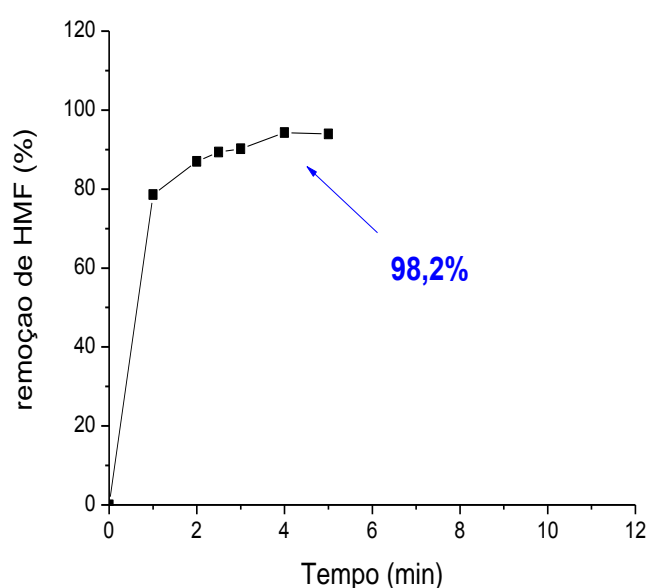


Figura 20- Tempo de equilíbrio de adsorção de HMF ( $6,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) sobre CAP-TD ( $0,0500\text{g}$ ).

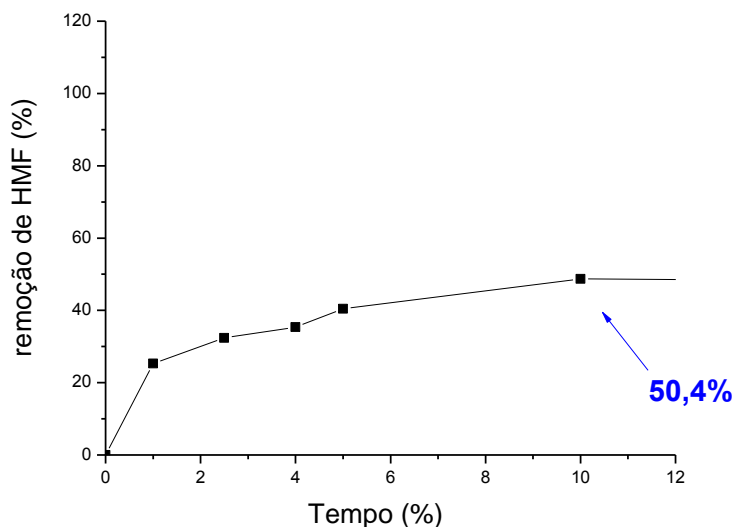
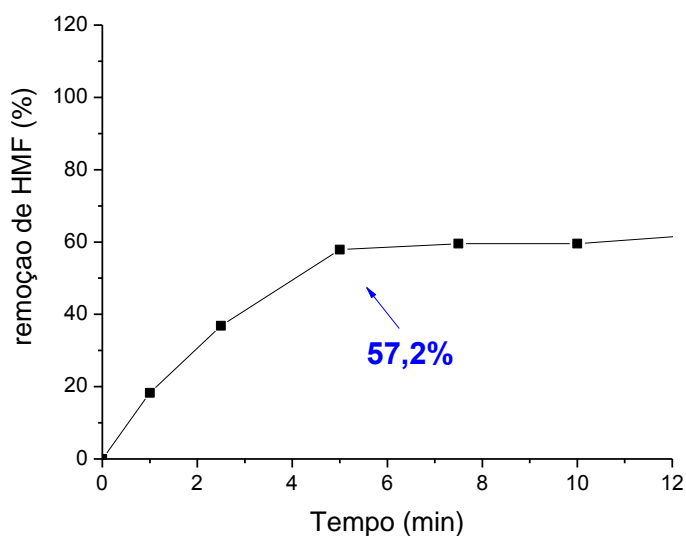


Figura 21- Tempo de equilíbrio de adsorção de HMF ( $6,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) sobre CMB ( $0,0500\text{g}$ ).



O tempo de equilíbrio para o CAP foi de 4 minutos (remoção de 98,5%), como pode ser observado na Figura 19. O CMB também atingiu seu tempo de equilíbrio nos primeiros 5 minutos, no entanto, a taxa de adsorção foi de praticamente 50% menor do que a atingida pelo CAP, como foi observada na Figura 20. Para o CAP-TD, observou-se que nos primeiros 5 minutos a remoção foi lenta, atingindo apenas 40%, e com o dobro do tempo essa taxa só foi aumentada em 10% (Figura 21). Isso indica a necessidade de uma maior massa de CAP-TD, para que o mesmo possa atingir taxas de remoção próximas a do CAP.

Em experimentos com amônia em bioadsorventes de Lui et al., (2010) atribuíram a rápida adsorção do adsorvente por parte do adsorvato, nos primeiros minutos, devido ao número de sítios ativos disponíveis e ao alto gradiente de concentração entre solução e o adsorvente. Com o passar do tempo esse gradiente diminui, como também os sítios ativos, levando a taxas de adsorção mais lentas, com isso o processo atinge o equilíbrio, e as taxas de remoção permanecem constantes.

Dos três carvões avaliados, o CAP foi o que apresentou maior capacidade em adsorver moléculas de HMF, enquanto que os demais carvões apresentaram taxas de remoção próximas a 50% para valores de massa igual a 0,0500 g. O CAP trata-se de um material ativado com conteúdo relativamente pequeno de impurezas, e que dentre todas as análises feitas na parte de caracterização dos materiais carbonáceos, foi o que apresentou melhores resultados, quanto à área superficial, maior volume de microporos, baixo conteúdo de cinzas, e alto índice de melação. Esses resultados justificam sua alta capacidade de adsorção.

Já o carvão CMB apresentou bons resultados quanto ao número de iodo, e grande volume de área superficial. No entanto, um menor conteúdo de microporos e a presença de mesoporos, possibilitando uma maior adsorção por moléculas grandes.

E por fim, o carvão CAP-TD, por se tratar de um material regenerado que passou por processo de purificação conforme descrito por Lima et al., (2017), pode ser considerado uma boa alternativa para remoção de HMF em soluções aquosas, visto que sua taxa de remoção foi de 50% . Considerando que esse material é descartado pela indústria, pode ser agregada a ele essa empregabilidade. Vale ressaltar que esse estudo inicial foi realizado com massas muito pequenas de material carbonáceo, e mesmo assim atingiram valores de remoção superiores a 50%.

### **5.3. Estudo de dosagem dos materiais carbonáceos para remoção de HMF**

O estudo de dosagem dos materiais carbonáceos variando-se a massa, foi realizado pesando-se quantidades distintas de massas dos adsorventes e colocadas em contato com uma solução de HMF 6,0 mg L<sup>-1</sup>. O intuito do procedimento foi o de se conhecer a quantidade de massa necessária para retenção de HMF.

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os resultados das diferentes dosagens usadas dos adsorventes CAP, CMB e CAP-TD.

Figura 22- Variação da concentração de HMF em função da massa de CAP. Tempo: 5 min, conc. inicial de HMF:  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

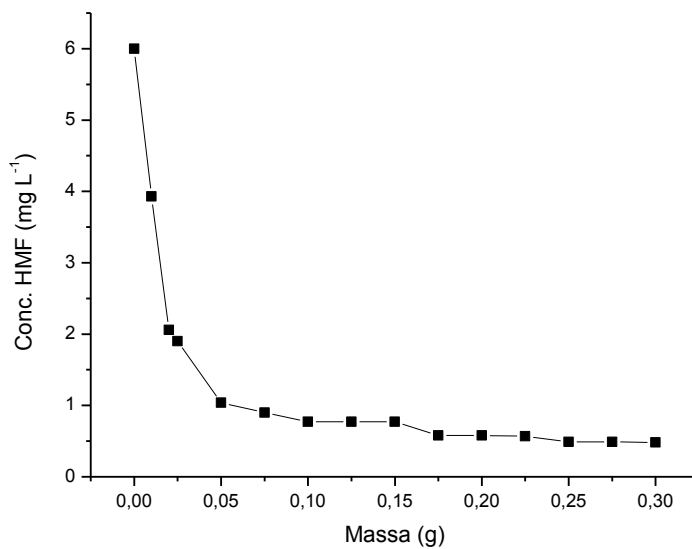


Figura 23- Variação da concentração de HMF em função da massa de CMB. Tempo: 5 min, conc. inicial de HMF:  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

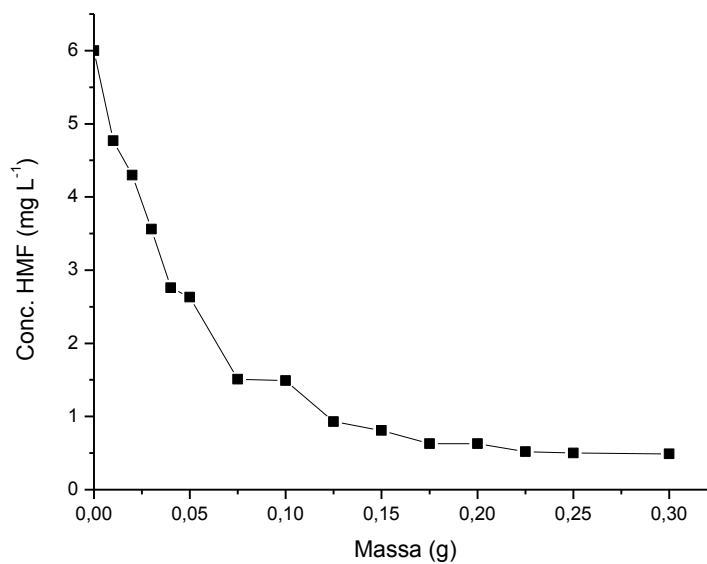
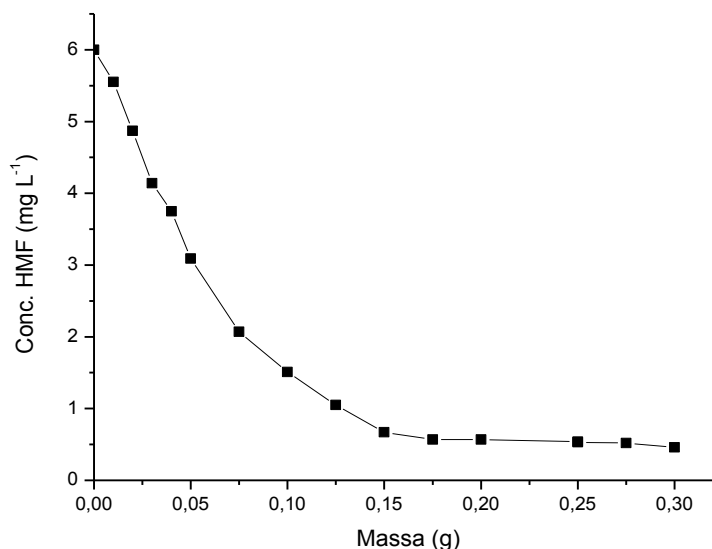




Figura 24- Variação da concentração de HMF em função da massa de CAP-TD. Tempo: 5 min, conc. inicial de HMF: 6,0 mg L<sup>-1</sup>.



Observando-se a Figura 22, para a menor massa (0,0100g) de CAP, a remoção foi de 34% e na maior (0,3000g) de 95%. Para o CMB (Figura 23), a menor massa (0,0100g) apresentou remoção de 20% e a maior (0,3000g) de 91%. Já para o CAP-TD, a remoção em menor massa (0,0100g) foi de 7% e maior massa (0,3000g) foi de 92%, como observado na Figura 24. Observa-se que com pequenas variações de massa, as taxas de remoção aumentam significativamente, indicando uma tendência de total remoção com aumento da massa do adsorvente. Com os resultados obtidos, sugere-se como melhor condição de trabalho, o uso da maior massa de carvão aplicado nesse estudo para remoção de HMF, ou seja, 0,0300 g para uma concentração de HMF de 6,0 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, quanto maior a quantidade de adsorvente maior será a taxa de adsorção, a dadas concentrações.

#### 5.4 Isotermas de sorção.

Uma forma simples de se avaliar a remoção de um analito em um adsorvente, ocorre através da construção de curvas, as quais descrevem a dependência da quantidade de adsorvato concentrada na superfície sólida em função da quantidade remanescente em solução.

Nas Figuras 25, 26 e 27 apresentam-se os gráficos de isotermas de adsorção para CAP, CMB e CAP-TD.

Figura 25- Isoterma de sorção para o carvão de pinus (CAP).

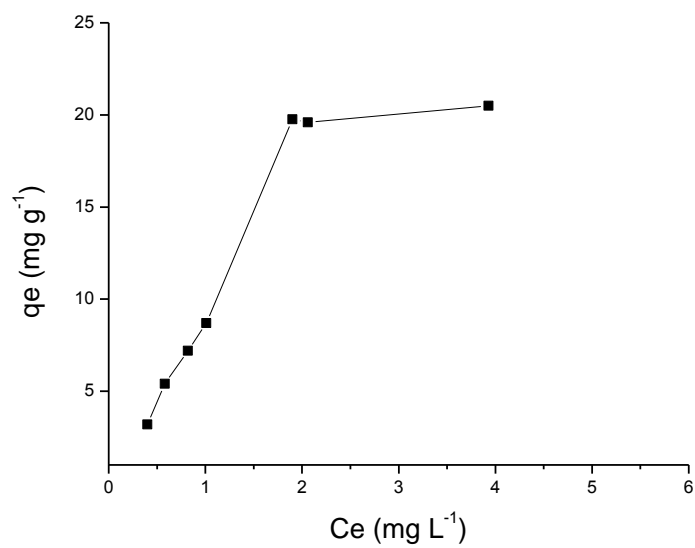


Figura 26- Isoterma de sorção para o carvão de pinus mais terra diatomácea (CAP-TD).

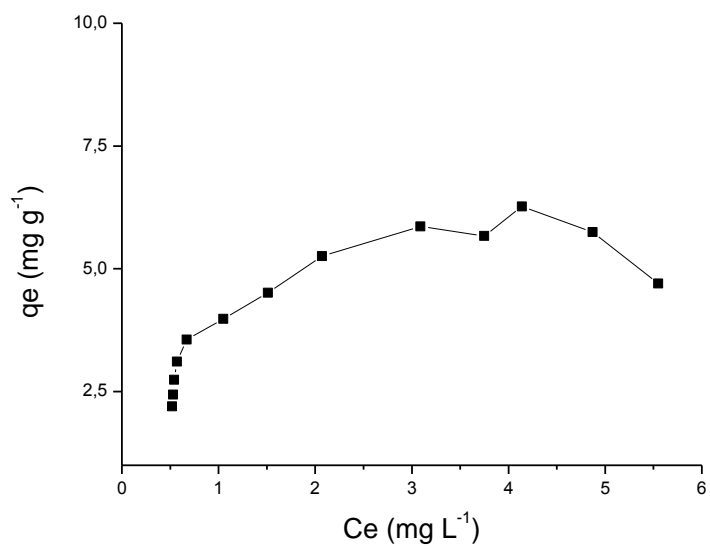
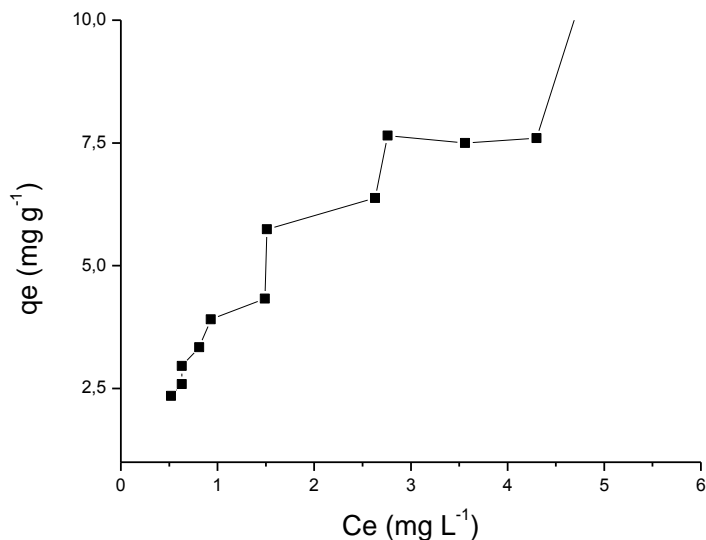


Figura 27- Isoterma de sorção para o carvão mineral betuminoso (CMB).



Segundo os modelos de Giles (1960), apresentados anteriormente, sugere-se que o CAP apresente a isoterma do tipo C, com inclinação linear o que indica sítios ativos uniformes e uma forte interação entre sorvato-sorvente e que a sorção ocorreu provavelmente nos microporos do carvão ativado. Para o carvão CAP-TD, a isoterma se aproxima a representada pelo tipo L com curvatura inicial voltada para baixo, indicando presença de mesoporos e macroporos, indicando um baixo número de sítios ativos de interação entre sorvato-sorvente. E para o CMB, pode-se sugerir uma isoterma do tipo S, curvatura inicial voltada para cima devido às interações fracas entre o sorvato- sorvente em relação às interações sorvato-sorvato e solvente-sorvente.

### 5.5. Porcentagem de remoção de HMF em amostras de xaropes de amido de milho comercial.

As dosagens de carvão ativado, para remoção máxima de HMF em amostras reais de xarope de amido de milho, com o uso de CAP, CMB e CAP-TD encontram-se apresentadas nos gráficos das Figuras 28, 29 e 30.

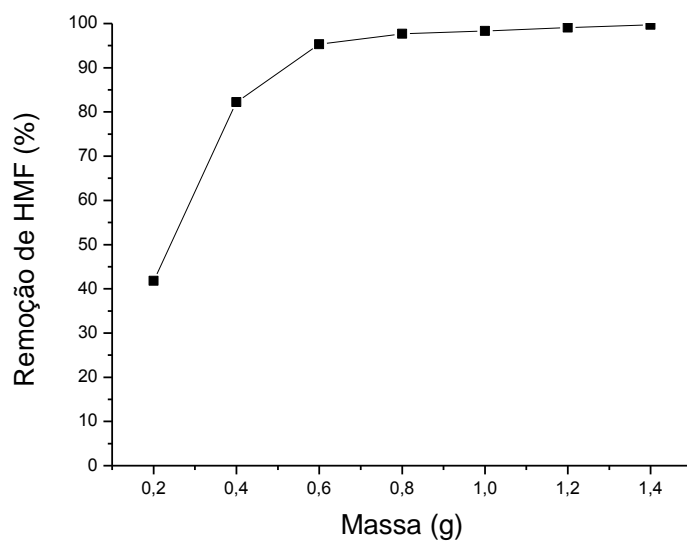
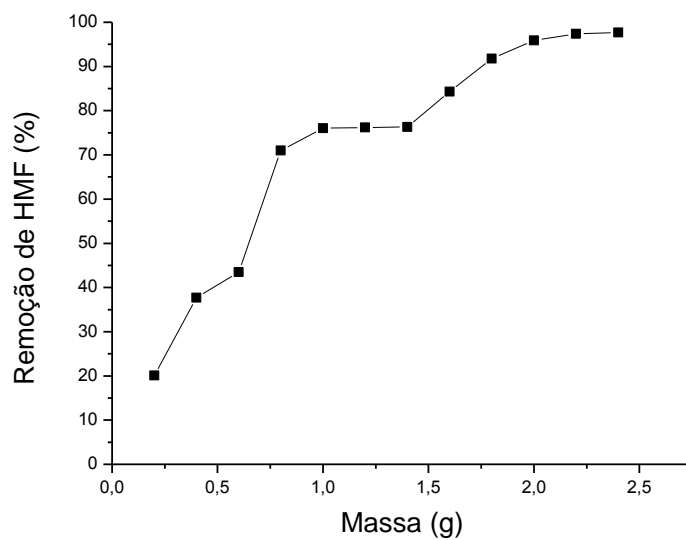
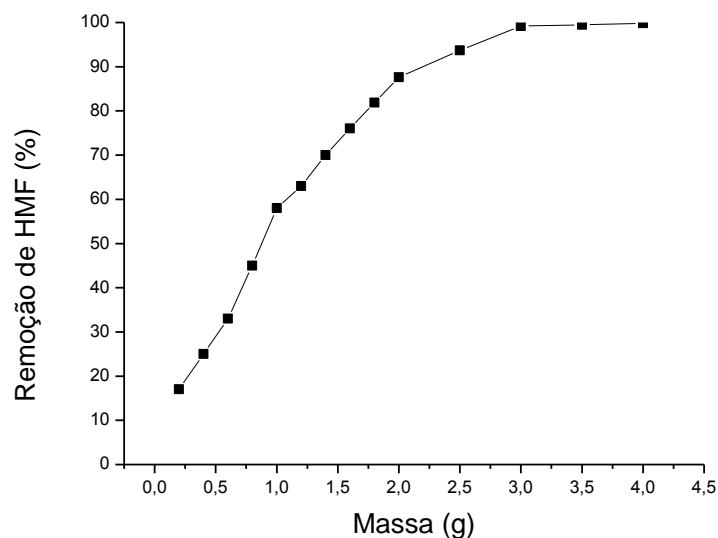
Figura 28- Remoção de HMF em xaropes de amido de milho [1455,62 mg kg<sup>-1</sup>] variando-se a massa de CAP.Figura 29- Remoção de HMF em xaropes de amido de milho [1455,62 mg kg<sup>-1</sup>] variando-se massa de CMB.

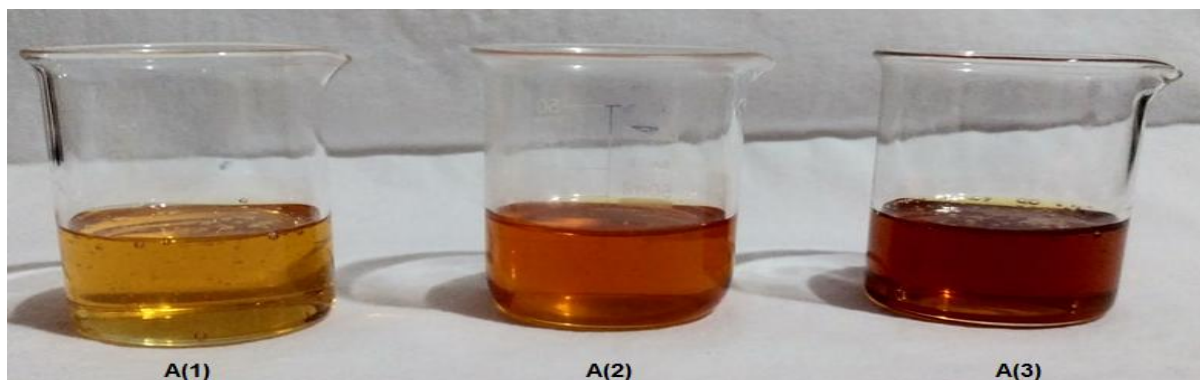
Figura 30- Remoção de HMF em xaropes de amido de milho [ $1455,62 \text{ mg kg}^{-1}$ ] variando-se massa de CAP-TD.



A concentração inicial de HMF quantificada na amostra de xarope de amido sem contato com o carvão foi de  $1455,62 \text{ mg kg}^{-1}$ ; pH da solução de HMF 6,8-6,9; Temperatura  $25^{\circ}\text{C}$ . Pelo gráfico da Figura 28, observa-se que entre 1,0000 e 1,4000 g do CA, a taxa de adsorção se mantém constante para o CAP. Para o CMB, entre 2,0000 e 2,2000 g (Figura 29), e para o CAP-TD entre 3,0000 g a 4,0000 g (Figura 30), ambos os CAs apresentaram eficiência de remoção entre 95-99% da concentração inicial de HMF.

Na Figura 31 estão ilustradas as soluções de xarope de amido de milho comerciais utilizadas no estudo.

Figura 31- Soluções de xaropes de amido de milho comercial.



A amostra A (1) apresentou concentração original de HMF igual a  $382,60 \pm 71,16 \text{ mg kg}^{-1}$ ; a amostra A (2) concentração de  $943,10 \pm 37,75 \text{ mg kg}^{-1}$ ; enquanto que a amostra

A (3) foi de  $1496,70 \pm 58,34 \text{ mg kg}^{-1}$ . Um fato a ser mencionado, é que as amostras A (1) e A (2) tratam-se de uma mesma marca do produto (lotes diferentes), com colorações diferentes. Isso sugere que durante a fabricação de xaropes de amido de milho, o processamento não segue o mesmo padrão, havendo diferença de coloração nas matrizes. Na Tabela 6, encontra-se descrita as taxas de remoção máxima de HMF após contanto com os três materiais carbonáceos (CAP, CMB e CAP-TD).

Tabela 6- Porcentagem de remoção de HMF em xaropes de amido de milho com uso de materiais carbonáceos.

<b>Carvão</b>	<b>Conc. final de HMF em A (1) (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>% remoção</b>	<b>Conc. final de HMF em A (2) (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>% remoção</b>	<b>Conc. final de HMF em A (3) (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>% Remoção</b>
<b>CAP</b>	33,48	91,2	29,49	96,9	34,86	97,7
<b>CAP-TD</b>	27,14	92,9	26,47	97,2	26,3	98,2
<b>CMB</b>	30,07	92,1	30,02	96,8	22,79	98,5

Massa (CAP) = 1,4000g ; massa (CAP-TD) = 4,0000g; massa (CMB) = 2,2000g

HMF original: A (1) =  $382,60 \text{ mg kg}^{-1}$ ; A (2) =  $943,10 \text{ mg kg}^{-1}$ ; A (3) =  $1496,70 \text{ mg kg}^{-1}$

Para as três amostra de xarope foi possível à remoção de mais de 90% da concentração inicial de HMF, indicando que os carvões em estudo – CAP, CMB e CAP-TD – podem ser empregados para remoção desse contaminante em matrizes alimentares como os xaropes de amido de milho. A proposta desenvolvida neste trabalho enquadra-se em uma técnica de remoção pós-processamento, ou seja, mitigação do HMF já formado no alimento. Dentre os três materiais carbonáceos, já se esperava que o CAP apresentasse o comportamento como o melhor adsorvente, devido a suas propriedades e aplicações em estudos de adsorção. No entanto, foi possível verificar que o CAP-TD e o CMB, também podem ser empregados para este fim, sendo necessários maiores quantidades de material para se alcançar as mesmas taxas de remoção apresentadas pelo CAP. Deve-se levar em consideração a aplicabilidade que poderá ser dada ao resíduo de CAP-TD, sendo este um material alternativo e de baixo custo, quando comparado aos demais materiais carbonáceos.

## 6. CONCLUSÕES

O estudo das características físicas e químicas dos materiais carbonáceos contribuiu para explicar como esses adsorventes podem remover HMF em meio aquoso. Das caracterizações físico-químicas pode-se concluir que:

- O CAP e o CMB apresentaram a maior área superficial e o maior volume de microporos. O número de iodo desses materiais também foi elevado, indicando a capacidade de adsorção de moléculas pequenas. A partir das imagens de MEV, podem-se notar semelhanças entre os materiais CAP e CAP-TD. Para CAP-TD, ainda foi possível verificar a presença das terras diatomáceas. Para o CMB, as imagens de MEV mostraram a presença de poros maiores em relação ao CAP e CAP-TD.
- Para os estudos em batelada, avaliando-se o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, foi possível notar que em pouco tempo de contato já ocorria uma remoção significativa de HMF por parte dos três materiais, e destes, o CAP-TD apresentou a necessidade de um tempo maior de contato (o dobro dos outros materiais).
- A análise das isotermas de adsorção mostrou que o CAP tem maior afinidade pelo adsorvente (HMF), havendo uma interação forte, e uma adsorção rápida por parte do adsorvente. Já para o CAP-TD e CMB, as interações são mais fracas, onde a adsorção ocorre em camadas.

Quando os materiais foram aplicados em amostras reais de xaropes de amido de milho, comprovou-se a eficiência de remoção do HMF nas mesmas, com taxas acima de 90% (considerando a concentração inicial relativamente elevada de HMF nas amostras). No entanto, para o CAP-TD, foi necessário usar uma massa quatro vezes maior do material quando comparado ao CAP. Os valores residuais de HMF nas amostras comerciais, após a filtração usando os CAs, ficaram abaixo do valor recomendado para mel ( $40-80 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ou seja, as taxas de remoção de HMF com o uso dos três materiais foram muito satisfatórias, pois ficaram abaixo do permitido pela legislação.

Pelos resultados obtidos, verifica-se a aplicabilidade de carvões ativados como alternativa para remoção de HMF em xarope de amido de milho, pós-processamento, sendo uma técnica de baixo custo, e que dispensa o uso de reagentes de custo relativo elevados.

Levando-se em consideração que não há relatado na literatura, outro método que se aplique a essa matriz alimentícia, a qual apresenta altos teores de HMF (até 20 x mais que o

valor indicado, para mel) a proposição do método desenvolvido neste trabalho permitirá a sua aplicação para a realização deste importante tipo de análise.



*Projeções futuras*

Durante a realização desse trabalho, também foram realizados alguns testes em colunas de leito fixo, e os resultados foram semelhantes aos obtidos por batelada. No entanto, as variáveis que envolvem estudos em colunas demandam de um maior tempo para estudo. Trabalhos futuros envolvendo apenas colunas de leito fixo poderão dizer se o uso de carvão ativado também pode ser aplicado na remoção de HMF usando-se colunas.

## 7. REFERÊNCIAS

ADEGOKE, H.I.; ADEKOLA, F.A. Removal of phenol from aqueous solution by activated carbon prepared from some agricultural materials. **Advances in Natural and Applied Sciences**, v.4, n.3, p.293-298, 2010.

ADITIVOS E INGREDIENTES. **Açúcares E Xaropes**. Disponível em: <[http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/83.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/83.pdf)>. Acesso: 20/12/2017

AKKARACHANEEYAKORN, S., LAGUERRE, J. C., TATTIYAKUL, J., NEUGNOT, B., BOIVIN, P., MORALES, F. J. Optimization of combined microwave-hot air roasting of malt based on energy consumption and neo-formed contaminants content. **Journal of Food Science**, v.74, p.201–207, 2010.

ALAN, MD.Z.; AMEEM, E.S.; MUYIBI, S.A.; KABBASHI,N.A. The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol, **Chemical Engineering journal**, v.155, 191-198, 2009.

ALBERTINI, S.; DO CARMO, L.F.; PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v.27 (1), p.113-118, 2007.

AMUER, L.A.; MATHIEU,O.; LALANNE, V.; TRYSTRAM, G.; BIRLOUEZ-ARAGON<sup>a,\*</sup>,I. Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. **Food Chemistry**, v.101, p.1407-1416, 2007.

ANESE, M.; BOT, F.; SUMAN. Furan and 5-hydroxymethylfurfural removal from high- and low-moisture foods. **LWT-Food Science and Technology**, v.56, n.2, p.529-532, maio2014.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.66, n.2-3, p.189-195, Dez2003.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.284, n.1, p.83-88, April2005.

BARBOSA, C. S; SANTANA, S. A. A; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia Crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447–453, 2014.

BAYNES, H. J. The Maillard reaction: chemistry, biochemistry and implications. **Journal of the American chemical society**, v.127, n41, p.14527-14528, set2005.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**. 4ed. Springer, 1070p, 2009.

BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, **Bioresource Technology**, v. 99, pp. 8441-8444, 2008.

BEZERRA DA SILVA, P. L. SOUZA, L. D. A.; PINHEIRO, V. S.; HARIMA, E.; LEITE, J.W.P. Caracterização da diatomita de Rio do Fogo – RN - Brasil. **Holos**, v.3, p.52–62, 2009.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química nova**, v. 26, n. 4, p.523–530, 2003.

BOEHM, H. P.; Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment. **Carbon**, v.40, n.2, 145-149, Fer2002.

BORGES<sup>1</sup>, R.M.; MINILLO<sup>2</sup>, A.; LEMOS<sup>3</sup>, E.G.de M. PRADO<sup>4</sup>, H.F.A.; TANGERINO<sup>5</sup>, E.D. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitaria Ambiental**, v.21, n.4, Dez2016.

BURKINSHAW, S. M. *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*. West Yorkshire: John Wiley & Sons, 53, 2016.

BLANCO, S.F.M.M. **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**. Florianópolis, 2001, 66p. Dissertação de Mestrado em Química-Universidade Federal de Santa Catarina.

CASTILLA M. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, p.83-94, 2004.

CABRITA, I. *et al.* Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical engineering journal**. v. 163, n. 3, p. 249–255, 2010.

CHAKRABORTY, S.; DASGUPTA, S. de; BASU, J. K. Adsorption study for the removal of a basic dye experimental and modeling. **Chemosphere**, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CANO, C. B. et al. Mel: fraudes e condições sanitárias. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 52, p. 1-4, 1992.

CAPUANO, E.; FOGLIANO, V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. **Food Science and Technology**, v.44, n.4, p.793-810, mai2011.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standard for Sugars 1 - Codex Stan 212-1999. Disponível em: Acesso em 14 de fevereiro de 2012.

COELHO, H. M. G.; LANGE, L.C.; JESUS, L. F. L.; SARTORI, M.R. Proposta de um índice de destinação de resíduos sólidos industriais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 307–316, 2011.

CHEREMISINOFF, P.; ELLERBUSCH, F. *Carbon Adsorption handbook* 1978.

CLAUDE, J.; UBBINK, J. Thermal degradation of carbohydrate polymers in amorphous states: A physical study including colorimetry. **Food Chemistry**, v.96, n.3 p.402-410, jun.2006.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 89p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

DA SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; DOS SANTOS SILVA, H. A. Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Caderno de Pesquisa**, v. 17, n. 3, p. 71–78, 2010.

DE ANDRADE, J. K.; KOMATSU, E.; PERREAULT, H.; TORRES, Y.R.; ROSA, M.R.; FELSNER, M.L. In house validation from direct determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) in Brazilian corn and cane syrups samples by HPLC-UV. **Food Chemistry**, v. 190, p. 481–486, jan2017.

DE ANDRADE, J. K. **Otimização e validação de metodologias analíticas para determinação de 5-(Hidróximetil)-2- Furaldeído (HMF) em alimentos com altos teores de açúcares**. Guarapuava, 2014, 122p. Dissertação de Mestrado em Química Aplicada- Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO).

DÍAZ, L.; HUESCA, R. H.; ARMENTA\*, A. G. Characterization of the microporous structure of activated carbons through different approaches. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.38, n. 4, p.1396, 1999.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, Â. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v.11, n.2, p.107, 2006.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L. ; PULZ, G. M. ; BRUM, T. M. M. ; CHODUR, N. L. ; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C. ; ACAUAN, R. B.. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

DURMAZ, G.; GÖKMEN, V. Determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural and 2-furfural in oils as indicators of heat pre-treatment. **Food Chemistry**. v. 123. p. 912-916. 2010.

EFSA, European Food Safety Authority. Update of results on the monitoring of furan levels in food. **The EFSA Journal**, v.8, n.7, p.1702–1720, 2010.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corn cobs. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects**, v.180, n.3, p.209-221, 2001.

FERNANDES, F.L.; **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado Quimicamente com  $\text{ZnCl}_2$  e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e Aplicação na adsorção de íon cloreto**. João Pessoa, 2008, 92p. Tese de Doutorado em Química-Universidade Federal da Paraíba.

FREITAS, A.C. **Desenvolvimento de novas tecnologias para produção de xarope de glicose a partir de amido**. Rio Claro, 2012,100p. Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas- Universidade Estadual Paulista.

**Gás Sorption–Principles of Operation**. Quantachrome, 2002;

<http://www.quantachrome.com/GasSorption/index.htm> acesso em 05 de agosto de 2017.

GERGOVA, K.; PETROV, N.; BUTUZOVA, L.; MINKOVA, V.; ISAEVA, L. Evolution of the active surface of carbons produced from various raw materials by steam pyrolysis/activation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 58, n. 3, p. 321, Mar. 1993.

GILLES, C.H.; MACEWANS, T.H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas and solids. **Journal of Chemistry Society**, p.3973-3993,1960.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm Part. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 766–778, 1974.

GOKMEN, V., AÇAR, Ö. Ç., KOKSEL, H., & ACAR, J. Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies. **Food Chemistry**, v.104, p.1136–1142, 2007.

GUILARDUCI, V. V.; MESQUITA, J. P.; MARTELI, P. B.; HONÓRIA\*, F.G. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio aquoso. **Química Nova**, v. 29, N. 6, p.1226-1232, jun.2006.

GUPTA, R; GIGRAS, P.; MOHAPATRA, H; GOSWAMI, V.K.; CHAUHAN, B. Microbial  $\alpha$ -amylases: a biotechnological perspective. **Process Biochemistry**, v.38, n.11 p. 1599-1616, jun2003.

GUPTA<sup>a</sup>, V.K.; SUHAS<sup>b</sup>. Application of low-cost adsorbents for dye removal. **Journal of Environmental Management**, v.80, n.8, p.2313-2342, jun2009.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. London **Academic Press**,p.303,1982.

HUANG, C.C.; SU, Y.J. Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, n.1-3, p.477–483, mar.2010.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M.C.S.; ARAUJO, L.P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in

removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 01, p. 41 - 47, Jan - Mar 2005.

JUNIOR, O. F. C. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. Manaus, 2010.73p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica de Materiais-Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Curitiba.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M.B.; JUNIOR, V.G.A.; GOMES, V.H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, S.Y.; KURODA, E.K. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitaria Ambiental**, v.19, n.3, p.235-244, jul/set 2014.

KOWALSKI<sup>1\*</sup>,S.; LUKASIEWICZ<sup>1</sup>, M.; DUDA-CHODAK<sup>2</sup>,A.; ZIECI<sup>1</sup>,G. 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) – Heat-induced formation, occurrence in food and biotransformation – a Review. **Food Nutrition Science**, v. 63, N. 4, p. 207-225, 2013.

KROH, L. W. Caramelization in food and beverages. **Food Chemistry**, v.51, n.4, p.373–379, 1994.

LEE, H. S., & NAGY, S. Relative reactivities of sugars in the formation of 5-hydroxymethyl furfural in sugar-catalyst model systems. **Journal of Food Processing & Preservation**, v.14, n.3, p.171–178, jun1990.

LEONEL, M. O farelo, subproduto da extração da fécula de mandioca. In: Cereda, M. P. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

LEMOS, G.S.; SANTOS, J.S.; SANTOS, M.L.P. Validação de método para a determinação de 5-hidroximetilfurfural em mel por cromatografia líquida e sua influência na qualidade do produto. **Química Nova**, Vol. 33, N. 8, 1682-1685, ago2010.



LORENZO, G. A. **Análisis Inhibición e ingesta de nuevos contaminantes químicos en procesado em alimentos**. Madrid 2013. 214p. Tese de Doutorado em Química, Universidade Complutense de Madrid.

LEVRYL, R.B.; CLARO<sup>II</sup>, R.M.; MONDINILL, L.; SICHIERI<sup>V</sup>, R.; MONTEIRO<sup>V</sup>, C.A. Distribuição regional e socioeconômica da disponibilidade domiciliar de alimentos no Brasil em 2008-2009. **Saúde Pública**, v.46, n.1, p.6-15, 2012.

LIMA, D. L.S; QUINAIA, S.P; YANARICO, V.N.O. Recuperação e reaproveitamento da mistura de carvão ativado e terras diatomáceas usada em processos de purificação de xaropes. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, 2017.

LUI, H.; DONG, Y.; WANG, H.; LUI, Y. Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent- Boston ivy leaf powder. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, n.10, p.1513-1518, 2010.

MAKAWI<sup>1</sup> et.al. Identification and quantification of 5-hidroxymethyl furfural HMF in some sugar-Containing food products by HPLC. **Pakistan Journal of Nutrition**, v.8, n.9, p.1391-1396, 2009.

MASEL, R.I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. John Wiley & Sons, 1996.

MARSH, H.; Activated Carbon Compendium. **Carbon**, 2002.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated carbon**, 2006.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**. v.42, n.1, p.83–94, 2004. BELITZ, H. D.; GROSCH, W.;

MULLER, S.C.; RAYA-RODRIGUES, M, T.; CYBIS, L, F.; Powdered activated carbon adsorption for microcystin removal from public water supply. **Engenharia Sanitaria Ambiental**, V.14, n.1,29-38, 2009.

MUSSATTO S. I.; ROBERTO I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol<sup>1</sup>. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v.21, n.1, p.94-100, 2004.

NARSRIN, R.K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. **Carbon**, Chicago, 38, 1905-1915, 2000.

NOZAL, M. J. et al. High-performance liquid chromatographic determination of methyl anthranilate, hydroxymethylfurfural and related compounds in honey. **Journal of Chromatography A**, v. 917, n.1-2, p.95-103, 2001.

NUNES, D.L. **Preparação de carvão ativado a partir de Torta Prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções.** Belo Horizonte, 2009, 117p. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Alimentos- Universidade de Federal de Minas Gerais.

OETTERER, M.; REGITANO - D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.L. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos.** Manole, 632p, 2006.

OLIVEIRA<sup>1</sup>, F.C.; PELEGRINI<sup>2</sup>, D.D. Controle de qualidade do sistema de produção de água purificada obtida por osmose reversa em indústria farmacêutica, **Saúde e Biologia**, v.6, n.1, p.36-42, jan/abr 2011.

ÖNUR,I.; MISRA, N.N.; BARBA, F.J.; PUTNIK, P.; LORENZO, M.; GOKMEN, V.; ALPAS,H. Effects of ultrasound and high pressure on physicochemical properties and HMF formation in Turkish honey types. **Journal of Food Engineering**. v.219, p.129-136, fevereiro2018.

PINTO, M. P. **Optimização dos processos de produção de xaropes de glucose e dextrose monohidratada.** Lisboa, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biológica- Universidade Técnica de Lisboa.

PIZA, A.V.T. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona.** Ribeirão Preto, 2008, 107p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental-Universidade de Ribeirão Preto.

PORPINO, K.K.P.; **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo (*Ucides Cordatus*).** João Pessoa, 2009. 92p. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba.

QIAN, X.; NIMLOS, M.R.; JOHNSON, D.K.; HIMMEL, M.E. Acidic sugar degradation pathways. **Applied Biochemistry and Biotechnology.** v.121-124. p.989-998.2005.

QUARTA, B.; ANESE\*, M.; Furfurals removal from roasted coffee powder by vacuum treatment. **Food Chemistry.** v.130, p.610-614, 2013.

RADOVIC L. R, MORENO-CASTILLA C, RIVERA-UTRILLA J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. **Chemistry And Physics of Carbon** v. 27, p. 227–405, 2000.

RAMÍREZ-JIMÉNEZ, A.; VILLANOVA, B. G., HERNANDEZ, E. G.; Hydroxymethylfurfural and methylfurfural content of selected bakery products. **Food Research International**, v. 33. p. 833-838. 2000

RISNER, C. H.; KISER, M. J.; DUBE, M. F. An aqueous high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of 5-Hydroxymethylfurfural in honey and other sugar-containing materials. **Journal of Food Science**, v. 71. n. 3. p. 179-184. 2006.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SILVA, S.J.N.; SCHUCH, P.Z .; VAINSTEIN, M.H; JABLONSKI, A. Determinação do 5-hidroximetilfurfural em méis utilizando cromatografia eletrocinética capilar micelar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, p.46 46-50, dez 2008.

SILVA, A.S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil.** Brasília, 2005, 115p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos-Universidade de Brasília.

SILVA, N. C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado.** Ilha Solteira, 2012. 95p. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira-Universidade Estadual Paulista (UNESP).

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; DOS SANTOS SILVA, H. A. Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Caderno de Pesquisa**, v. 17, n. 3, p. 71–78, 2010.

SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2001. 136 p. Tese Doutorado em Física – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SOUZA, G. P.; FILGUEIRA M.; ROSENTHAL, R.; HOLANDA, J.N. F Caracterização do material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p.40 – 43, Mar. 2003.

SURH, Y. J.; TANNENBAUM, S. R. Activation of the Maillard reaction product 5-(hydroxymethyl) furfural to strong mutagens via allylic sulfonation and chlorination. **Chemical research in toxicology**, v. 7, n. 3, p. 313–318, mai.1994.

SURMELY, R. et al. **Hidrólise do Amido.** Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. v.3, c. 15. p.377-395. 2003.

SPANNO, N. et al. An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey. The case of strawberry tree honey. **Talanta**, v. 68, n. 4, p. 1390-1395, 2006.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987–995, 2004.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO\*, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas á base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, V. 24, N. 6, p. 808-818, 2001.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

TOKER, O. S.; MAHMUT, D.; NEVRUZ BERNA, B. et al. Optimization of the content of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) formed in some molasses types: HPLC-DAD analysis to determine effect of different storage time and temperature levels. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 137–144, 2013.

TOSI, E., CIAPPINI, M., RÉ, E. e LUCERO, H. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. **Food Chemistry**, v.77, p.71-74, 2002.

THEOBALD, A.; MÜLLER, A.; ANKLAM, E. Determination of 5-hydroxymethylfurfural in vinegar samples by HPLC. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 1850–1854, abr1998.

TRUZZI, C.; ANNA,A.; ILLUMINATI,S. et al. Determination of very low levels of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) in natural honey: Comparison between the HPLC technique and the spectrophotometric white method. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 7, 2012.

ZAPPALÀ, M. et al. Methods for the determination of HMF in honey: a comparison. **Food Control**, v. 16, n. 3, p. 273-277, 2005.

WIEBEK, H. **Adsorvente a partir de Fuligem de Bagaço de Cana-de-açúcar: Obtenção e avaliação de desempenho**. São Paulo. 1993,153p. Tese em Engenharia Química- Universidade de São Paulo.

WROLSTAD, R. E. **Food Carbohydrate Chemistry**. Inglaterra:Wiley-Blackwell, 2012.

YANARICO, V. N.O. **Recuperação e reaproveitamento da mistura de carvão ativado em pó e terras diatomáceas usados em processos de purificação de açúcares.** Guarapuava, 2016.101p. Dissertação de Mestrado em Química Aplicada-Universidade Estadual do Centro-Oeste.

YOO ,W.C.; RAJABBEIGI, N.; MALLON, E.E.; TSAPATSIS , T.; M.A. 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.