



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E
BIOTECNOLOGIA - REDE BIONORTE



**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO BAGAÇO DE
MALTE PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO:
OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

MARIANA CARVALHO BARBOSA

PALMAS - TO

2024

MARIANA CARVALHO BARBOSA

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO BAGAÇO DE
MALTE PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO:
OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora em Biodiversidade e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Abraham Damian Giraldo
Zuniga

Palmas -TO
Dezembro/2024

MARIANA CARVALHO BARBOSA

CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO BAGAÇO DE MALTE PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO: OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora em Biodiversidade e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Abraham Damian Giraldo
Zuniga

Aprovada em 13/12/2024

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
 **FLAVIO SANTOS SILVA**
Data: 13/12/2024 11:45:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Flávio Santos Silva
EMATER/PA

Documento assinado digitalmente
 **GUILHERME NUNES LUCENA**
Data: 13/12/2024 13:21:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Guilherme Nunes Lucena
IFTO

Documento assinado digitalmente
 **JOENES MUCCI PELUZIO**
Data: 13/12/2024 13:37:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Joenes Mucci Peluzio
UFT

Documento assinado digitalmente
 **VALERIA GOMES MOMENTE**
Data: 13/12/2024 15:13:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Valeria Gomes Momente
UFT

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO

Eu, Mariana Carvalho Barbosa, autorizo a publicação da versão final aprovada de minha Tese de Doutorado intitulada “Carbonização hidrotérmica do bagaço de malte para produção de carvão ativado: otimização, caracterização e aplicação” no Portal do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE (PPG-BIONORTE), bem como no repositório de Teses da CAPES ou junto à biblioteca da Instituição Certificadora.

Palmas, 17 de fevereiro de 2025.

Mariana Carvalho Barbosa

CPF: 033.383.131-44

RG: 1050234

DEDICATÓRIA

À minha filha Manuela, que está no céu.



AGRADECIMENTOS

A Deus que está comigo todos os dias em todas as circunstâncias.

Aos meus pais, Rogério e Mara, por todo amor e zelo.

Ao meu marido Vinícius, agradeço por sempre acreditar, me incentivar e me ajudar a chegar até aqui.

À Universidade Federal do Tocantins e ao Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE pela oportunidade de realização do curso.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e principalmente ao Laboratório de Processos Biotecnológicos pela disponibilidade para realização dos experimentos.

Ao meu orientador Abraham Damian Giraldo Zuniga pela parceria de anos.

BARBOSA, Mariana Carvalho. **Carbonização hidrotérmica do bagaço de malte para produção de bagaço de malte: otimização, caracterização e aplicação.** 2024. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas - TO, Brasil, 2024

RESUMO

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, alcançando a marca de aproximadamente 14 bilhões de litros por ano. Se por um lado a crescente expansão do setor cervejeiro no país produz um incremento significativo no PIB brasileiro, também ocasiona impactos ambientais inerentes ao processo, visto que são produzidos diferentes resíduos durante a produção e o principal deles é o bagaço do malte. Esse trabalho consiste em investigar o aproveitamento do bagaço de malte por meio da produção de carvão via síntese hidrotérmica com posterior ativação química por pirólise. Primeiramente, através de uma Matriz de Doehlert, avaliou-se os parâmetros tempo (4, 14 e 24h) e temperatura (150, 175, 225 e 250 °C) da carbonização hidrotérmica, tendo como resposta a eficiência de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Posteriormente, utilizou-se três agentes ativantes (KOH, H₃PO₄ e ZnCl₂) em duas proporções mássicas (1:1 e 2:1) para produção dos carvões ativados. Os materiais obtidos foram caracterizados de acordo com suas características físico-químicas. As diferentes condições empregadas no estudo foram avaliadas em termos de área superficial (S_{BET}) e eficiência de adsorção. A ativação química foi capaz de aumentar a área superficial dos carvões em aproximadamente 200 vezes, aprimorando a capacidade de adsorção do mesmo. O carvão ativado com KOH apresentou melhor desempenho na remoção do azul de metileno, alcançando uma eficiência de 95,39% nas condições submetidas. O aumento na proporção do agente ativante levou a maiores eficiências na adsorção do corante, visto que aumentou a área superficial dos carvões ativados. Todos os carvões apresentaram predominância de mesoporos, confirmada pelas isothermas de adsorção e dessorção de N₂ e pela distribuição de tamanho dos poros. Para tanto, mediu-se a área superficial em cada uma das etapas de produção e verificou-se um aumento significativo principalmente após a etapa de pirólise. Além disso, realizou-se ensaio de adsorção com azul de metileno para quantificar sua remoção. Os ensaios de ponto de carga zero e de pH mostraram o comportamento da adsorção para diferentes pH's e verificou-se que no pH neutro a adsorção foi de maior eficiência. O ensaio de cinética de adsorção possibilitou descobrir o tempo de aproximadamente uma hora até o sistema dos ensaios atingirem o equilíbrio. E, por fim, as isothermas de adsorção foram realizadas para obtenção do formato da mesma, no equilíbrio verificando a viabilidade do processo, além de equacionar o comportamento de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e linear.

Palavras-Chave: Carbonização hidrotérmica; adsorção; carvão ativado; resíduos; corantes.

BARBOSA, Mariana Carvalho. **Carbonização hidrotérmica do bagaço de malte para produção de bagaço de malte: otimização, caracterização e aplicação.** 2024. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas - TO, Brasil, 2024

ABSTRACT

Brazil is the third largest beer producer in the world, reaching the mark of approximately 14 billion liters per year. If, on the one hand, the growing expansion of the brewing sector in the country produces a significant increase in the Brazilian GDP, it also causes environmental impacts inherent to the process, since different residues are produced during production and the main one is malt bagasse. This work consists of investigating the use of malt bagasse through the production of coal via hydrothermal synthesis with subsequent chemical activation by pyrolysis. First, through a Doehlert Matrix, the parameters time (4, 14 and 24h) and temperature (150, 175, 225 and 250 °C) of hydrothermal carbonization were evaluated, having as a response the efficiency of removal of the methylene blue dye. in aqueous solution. Subsequently, three activating agents (KOH, H₃PO₄ and ZnCl₂) were used in two mass proportions (1:1 and 2:1) for the production of activated carbons. The materials obtained were characterized according to their physicochemical characteristics. The different conditions employed in the study were evaluated in terms of surface area (SBET) and adsorption efficiency. Chemical activation was able to increase the surface area of the carbons by approximately 200 times, improving its adsorption capacity. Activated carbon with KOH showed better performance in the removal of methylene blue, reaching an efficiency of 95.39% in the submitted conditions. The increase in the proportion of activating agent led to greater efficiencies in the adsorption of the dye, as it increased the surface area of activated carbons. All coals showed a predominance of mesopores, confirmed by N₂ adsorption and desorption isotherms and pore size distribution. To this end, the surface area was measured in each of the production stages and a significant increase was observed, especially after the pyrolysis stage. Furthermore, an adsorption test was carried out with methylene blue to quantify its removal. The zero charge point and pH tests showed the adsorption behavior for different pHs and it was found that at neutral pH the adsorption was more efficient. The adsorption kinetics test made it possible to discover the time of approximately one hour until the test system reached equilibrium. And, finally, the adsorption isotherms were carried out to obtain its shape, at equilibrium checking the viability of the process, in addition to equating the behavior according to the Langmuir, Freundlich and linear models.

Keywords: Hydrothermal carbonization; adsorption; activated carbon; waste; dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de cerveja com saída dos resíduos	21
Figura 2. Potenciais aplicações para o reaproveitamento do bagaço de malte	25
Figura 3. Potenciais aplicações do hidrocarvão produzido a partir de biomassas residuais	30
Figura 4. Tipos de isotermas de adsorção	34
Figura 5. Fluxograma das etapas de produção do carvão ativado	38
Figura 6. Secagem do bagaço de malte	39
Figura 7. Reatores autoclaves utilizados no experimento	39
Figura 8. Hidrocarvão obtido no processo de carbonização hidrotérmica	40
Figura 9. Esquema do reator utilizado para a pirólise	43
Figura 10. Diagrama de Pareto para a variável eficiência de adsorção nas condições da carbonização hidrotérmica	48
Figura 11. Superfície de resposta para a eficiência de adsorção em relação à temperatura e ao tempo empregado na carbonização hidrotérmica	49
Figura 12. Espectros no infravermelho do bagaço de malte e carvões ativados	53
Figura 13. Carvões ativados produzidos	54
Figura 14. Ensaio de adsorção	55
Figura 15. Isotermas de adsorção e dessorção dos carvões ativados	57
Figura 16. Distribuição do tamanho de poros dos carvões ativados	59
Figura 17. Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado	63
Figura 18. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais obtidos para adsorção do azul de metileno com o carvão ativado	65
Figura 19. Isoterma de adsorção do bagaço de malte seco	67
Figura 20. Isoterma de adsorção do carvão neutro	68
Figura 21. Dados experimentais das dos ensaios de isoterma de bagaço de malte seco e carvão neutro	69
Figura 22. Isoterma de adsorção do carvão ativado	71

Figura 23. Fotos do antes e depois dos pontos experimentais da isoterma do carvão ativado	72
Figura 24- Curva de calibração para o azul de metileno	87
Figura 25. Curva de calibração para o azul de metileno em 665 nm	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultura	20
Tabela 2 – Composição química do bagaço de malte, em porcentagem da massa seca	23
Tabela 3. Composição química do bagaço de malte	24
Tabela 4. Comparativo entre processos termoquímicos	27
Tabela 5. Classificação dos principais corantes com base nas suas aplicações	31
Tabela 6 – Comparação entre os processos de adsorção física e adsorção química	33
Tabela 7 - Classificação dos poros de acordo com a IUPAC	35
Tabela 8 – Tipos de malte utilizados na produção da cerveja	38
Tabela 9 – Intervalo experimental e níveis das variáveis independentes	40
Tabela 10 –Matriz do Planejamento de <i>Doerhlet</i> para a carbonização hidrotérmica	41
Tabela 11 – Agentes ativantes selecionados para etapa de ativação	42
Tabela 12 – Tratamentos do experimento fatorial 3x2 e respostas	45
Tabela 13 – Rendimento e eficiência de adsorção dos hidrocarvões	47
Tabela 14 – ANOVA para o Planejamento <i>Doerhlet</i> para a carbonização hidrotérmica	49
Tabela 15 – Análises imediatas do bagaço de malte em base seca	50
Tabela 16 – Rendimento após pirólise e análise elementar dos materiais	52
Tabela 17 – Eficiências de adsorção para o corante azul de metileno e propriedades texturais dos carvões ativados	56
Tabela 18 – Análise de variância dos fatores “Tipo de agente ativante” e “proporção” de agente ativante para a variável resposta “Área superficial”	61
Tabela 19 - Resultado do experimento de Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado	62
Tabela 20 - Resultado do Ensaio de pH realizado partindo-se de aproximadamente $C_0=300$ mg/L de azul de metileno	64

Tabela 21- Variáveis resultantes das regressões não lineares aplicadas ao ensaio de cinética de adsorção	65
Tabela 22 - Dados experimentais da isoterma do bagaço de malte seco	66
Tabela 23 – Equações dos modelos de isothermas ajustadas obtidas para o bagaço de malte seco	67
Tabela 24: Dados experimentais da isoterma do carvão neutro	68
Tabela 25 – Equações dos modelos de isothermas ajustadas obtidas para o carvão neutro	69
Tabela 26: Dados experimentais da isoterma do carvão ativado	70
Tabela 27 – Equações dos modelos de isothermas ajustadas obtidas para o carvão ativado	71
Tabela 28 – Comparativos dos parâmetros resultantes das regressões do modelo de Langmuir	72
Tabela 29 - Absorbância do azul de metileno em diferentes concentrações	87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	18
1.1.Objetivo geral	19
1.2.Objetivos específicos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.Geração de resíduos de biomassa no Brasil: cervejarias.....	20
2.2.Processos de carbonização da biomassa	26
2.3.Carbonização Hidrotérmica.....	27
2.4.Hidrocarvão (hidrochar).....	28
2.4.1. Métodos de ativação	29
2.4.2. Aplicações do hidrocarvão.....	30
2.5.Corantes.....	31
2.6.Remoção de compostos por adsorção	32
2.6.1.Isotermas de adsorção e classificação dos poros.....	34
2.6.2.Cinética de Adsorção.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.3.Etapas de produção dos materiais.....	38
3.4.Obtenção e preparo do bagaço de malte	38
3.5Carbonização hidrotérmica	39
3.6.Planejamento experimental	40
3.7.Ensaio de adsorção dos hidrocarvões obtidos na carbonização hidrotérmica.....	41
3.8Ativação química do hidrocarvão.....	42
3.9.Caracterização dos materiais	43
3.9.1Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo	43
3.9.2.Ensaio de adsorção dos carvões ativados	44
3.9.3.Análise Elementar (CHNS).....	44
3.9.4.Área superficial específica BET (S_{BET})	44
3.9.5.Espectroscopia na região do infravermelho.....	44
3.9.6.Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.9.7.Análise Estatística dos carvões ativados produzidos	45
3.10.Adsorção do corante azul de metileno utilizando o adsorvente otimizado	45
3.10.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	45
3.10.2. Influência do pH.....	45
3.10.3. Cinética de Adsorção.....	46
3.10.4. Isoterma de adsorção	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Ensaio de adsorção após carbonização hidrotérmica.....	47

4.2. Caracterização dos materiais	50
4.3. Aplicação no corante azul de metileno	62
4.3.1. Ponto de Carga Zero	62
4.3.2. Ensaio de pH	64
4.3.3. Cinética de Adsorção	64
4.3.4. Isotermas	66
5. CONCLUSÃO	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
7. ANEXOS	87
7.1. Curva de calibração para o espectrofotômetro	87

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil está entre os três maiores fabricantes de cerveja do mundo, com 1847 cervejarias distribuídas em todo o território nacional, segundo dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2024). O setor é um dos mais relevantes da economia brasileira, visto que emprega mais de 2,7 milhões de pessoas por toda sua cadeia produtiva, além de recolher mais de R\$ 21 bilhões em tributos. Ademais, é responsável por 1,6% do PIB e 14% da indústria de transformação no Brasil (CERVBRASIL, 2020).

O processamento da cerveja é composto por diversas operações unitárias, como por exemplo a moagem, que é uma operação mecânica, e operações de transferência de calor e massa, que por sua vez, geram uma quantidade considerável de resíduos sólidos, causando impacto direto ao meio ambiente. Nas etapas iniciais do processo de produção da cerveja, o malte é transformado em “mosto pronto” para fermentação. Consequentemente, são obtidas frações sólidas e líquidas de resíduo. A fração sólida é denominada bagaço de malte (FRANCISKI *et al.*, 2018).

Para cada 100 litros de cerveja são gerados cerca de 20 kg de bagaço de malte. No mundo, a produção média anual de bagaço de malte fica em torno de 39 milhões de toneladas (JUCHEN *et al.*, 2018). A indústria cervejeira no Brasil alcançou a marca de 14,1 bilhões de litros de cerveja produzidos, segundo dados da CERVBRASIL (2020). Dessa forma, foram gerados, aproximadamente, 2,8 milhões de toneladas de bagaço de malte. Sendo assim, alternativas sustentáveis têm sido buscadas para o reaproveitamento desse resíduo.

A produção de carvões ativados a partir de resíduos de biomassa vem sendo amplamente estudada e o bagaço de malte é considerado um potencial precursor, visto que é composto principalmente por celulose e hemicelulose, além de lignina e proteínas (LOPES *et al.*, 2021). O carvão ativado é comumente empregado como adsorvente para a remoção de contaminantes. Este material possui grande volume de poros e área superficial elevada, favorecendo a eficiência do processo de adsorção. Porém, seu uso em larga escala torna-se caro (MACHADO *et al.*, 2020). Sendo assim, é interessante a utilização de adsorventes alternativos, provenientes de biomassas e de baixo custo.

A caracterização do carvão ativado contribui para a compreensão das propriedades físicas e químicas desse carvão, bem como a capacidade de adsorção e, fundamental para destinar o mesmo a uma possível aplicação.

1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a produção de carvão a partir do bagaço de malte por carbonização hidrotérmica e ativação química por pirólise e sua aplicação na remoção de corante em sistemas aquosos.

1.2. Objetivos específicos

- Produzir hidrocarvões a partir de bagaço de malte;
- Otimizar as condições da carbonização hidrotérmica;
- Avaliar o efeito dos diferentes agentes ativantes (KOH , H_3PO_4 e ZnCl_2) e suas proporções mássicas (1:1 e 2:1) em termos de área superficial (S_{BET});
- Caracterizar os carvões em suas propriedades físico-químicas, texturais, estruturais e morfológicas;
- Analisar o comportamento adsorptivo do carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte utilizando corante em solução aquosa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Geração de resíduos de biomassa no Brasil: cervejarias

A quantidade de biomassa produzida no Brasil é grandiosa, em 2030, o número pode alcançar 1 Gt. Todavia, os resíduos de biomassa que são gerados nas atividades agroindustriais ainda não são totalmente utilizados, eles, em sua maioria, são deixados para decomposição natural, sem aproveitamento da energia que eles podem fornecer e gerando passivos ambientais expressivos. Assim, as biomassas produzidas necessitam de análises mais precisas quanto ao seu potencial de utilização como produtos energéticos. Segundo a tabela a seguir, o país tem uma projeção de aumento para 1.402 milhões de toneladas de resíduos agrícolas para 2030 (MORAES et al., 2017)

Tabela 1. Oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultura (milhões de toneladas).

	2005	2010	2015	2020	2030
Total	558	731	898	1058	1402
Resíduos agrícolas	478	633	768	904	1196
Soja	185	521	302	359	482
Milho	176	251	304	361	485
Arroz (palha)	57	59	62	66	69
Cana-de-açúcar	60	73	100	119	160
Resíduos agroindustriais	80	98	130	154	207
Cana-de-açúcar (bagaço)	58	70	97	115	154
Arroz (casca)	2	2	3	3	3
Lixívia	13	17	21	25	34
Madeira	6	8	10	12	16
Florestas energéticas	13	30	31	43	46
Madeira excedente	13	30	31	43	46

Dentre as tecnologias para utilização de resíduos, a carbonização tem sido estudada usando madeira como precursor, que é uma biomassa lignocelulósica, sendo seus principais componentes: celulose, hemicelulose, lignina e minerais. Atualmente, os resíduos agrícolas têm ganhado força por sua disponibilidade regional e sazonal e custo baixo. Podemos afirmar que a maioria dos resíduos agrícolas são materiais lignocelulósicos; sendo assim, o conhecimento da madeira é usado para descrever seu comportamento de carbonização. (CORREA et al., 2019)

Um dos segmentos agroindustriais que se destaca no Brasil é o setor cervejeiro, que corresponde a 1,6% do PIB nacional e movimenta 14% da indústria de transformação nacional (CERVBRASIL, 2020). No ano de 2020, foi alcançada a marca de 1.383 cervejarias registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), um aumento de 14,4% em relação ao ano anterior (MAPA, 2020).

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, com produção de,

aproximadamente, 152 milhões de hectolitros da bebida, atrás apenas da China e dos Estados Unidos (341 e 211 milhões de hectolitros, respectivamente) (BARTH-HAAS GROUP, 2021). Considerando a grande e crescente produção nacional, é de suma importância para o país o desenvolvimento de processos para o melhor aproveitamento de resíduo deste setor.

Os primeiros registros de fabricação de cerveja datam cerca de seis mil anos atrás, por sumérios na Mesopotâmia, quando se verificou que cereais fermentados resultavam em uma bebida de sabor agradável (SILVA *et al.*, 2017). Assim, além de ser uma das bebidas fermentadas mais antigas é também uma das bebidas mais populares mundialmente, ficando apenas atrás de bebidas tais como água e café (PIMENTA *et al.*, 2020).

A cerveja é considerada uma bebida versátil, com grande consumo mundial. Ela é produzida por meio da fermentação do mosto cervejeiro proveniente do malte da cevada com adição de água potável, levedura e lúpulo (PIMENTA *et al.*, 2020). Seu processo produtivo consiste nas etapas de: sanitização do material; moagem do malte; mosturação; filtração do mosto; fervura do mosto; tratamento do mosto; fermentação; maturação; carbonatação e envase (VENTURINI *et al.*, 2017). As etapas do processo produtivo, bem como os principais resíduos gerados, podem ser vistas na Figura 1.

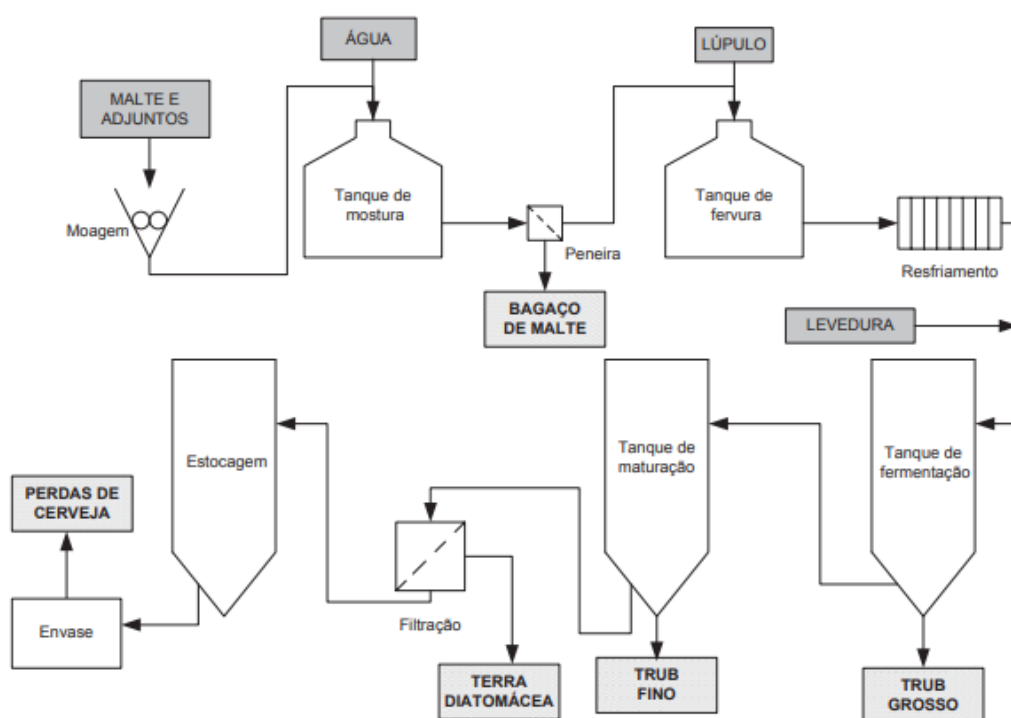


Figura 1. Fluxograma do processo de produção de cerveja com saída dos resíduos. Fonte: adaptado de (MILDEMBERG, 2019).

A etapa prévia do processo é a sanitização do material, é uma etapa de prevenção à

contaminação no processo de produção da cerveja. Os equipamentos passam primeiramente por um procedimento de lavagem seguido da sanitização com hipoclorito de sódio (2%) ou iodo (12,5 g/ml) para remoção global das impurezas e micro-organismos não desejados. (PALMER, 2006).

A etapa de moagem objetiva romper o grão do cereal e expor o seu amido interno, a fim de aumentar a superfície de contato com as enzimas do próprio malte durante a mosturação (TOZETTO, 2017). Na mosturação tem-se a mistura do malte moído com a água. Pode ser realizada por infusão (brassagem) ou por decocção e tem como objetivo promover a gomificação e posterior hidrólise do amido a açúcares pela ação das enzimas. Pode ocorrer a adição de complementos, como arroz e milho, caso necessário, e do caramelo, se a cerveja a ser processada for escura. O pH e a temperatura do mosto são variáveis do processo que controlam a degradação do amido e das proteínas (JUNIOR; VIEIRA; FERREIRA, 2009).

A filtração do mosto tem por finalidade separar a parte sólida, chamada de bagaço de malte, da parte líquida, o mosto cervejeiro (TOZETTO, 2017). Na fervura do mosto acontece a desnaturação das proteínas, concentra-se o mosto, ocorre a eliminação de compostos sulfurosos, a esterilização e, por meio da reação de *Maillard*, tem-se o escurecimento do mosto. Além disso, adiciona-se o lúpulo, geralmente em duas etapas: no início da fervura, para atribuir o amargor e ao final da fervura, para gerar o aroma característico da cerveja (TOZETTO, 2017). Na etapa de tratamento do mosto objetiva-se separar o material sólido em suspensão no mosto, resfriar até a temperatura correta para o início da fermentação e aerar o mosto, possibilitando a ação das leveduras na etapa posterior (JUNIOR; VIEIRA; FERREIRA, 2009).

Assim, na etapa de filtração é feita uma lavagem do bagaço do malte com uma água secundária, geralmente na temperatura de 76°C a 78°C, com o objetivo de aumentar a extração de açúcares e aumentar o rendimento do processo, sem resultar em um sabor adstringente ou turbidez da cerveja, acarretado por temperaturas superiores (SILVA et al., 2017). Depois de decantado, o mosto é submetido à fermentação onde ocorre primeiramente um ajuste de temperatura e posteriormente adiciona-se a levedura. Esse processo é de extrema importância, pois é onde ocorre a conversão de açúcares em etanol e gás carbônico. (SANDERSON *et al.*, 2010).

A fermentação é iniciada logo após a inoculação da levedura. Nesta etapa, ocorre a liberação de CO₂, calor e a metabolização dos açúcares fermentescíveis em álcool. (BATISTA, 2021). Por ser dependente da atuação de microrganismos, a fermentação corresponde, em termos de controle, a um ponto determinante do processo de produção da cerveja (JUNIOR; VIEIRA; FERREIRA, 2009). Após a retirada do fermento, diminui-se a temperatura no tanque dando início à fase de maturação. Durante esse período ocorrem importantes alterações físico-químicas que modificam as características organolépticas da bebida, como aroma e sabor. Essa etapa é considerada a fase

de aperfeiçoamento da cerveja (TOZETTO, 2017).

A etapa de clarificação busca eliminar as partículas em suspensão, como células de fermento, bactérias e substâncias coloidais, conferindo à bebida maior estabilidade físico-química e uma cor mais clara e brilhante (BATISTA, 2021). A cerveja clarificada é carbonatada sob pressão com a utilização de gás carbônico, seguindo então para a linha de envase. A cerveja acondicionada em latas e garrafas é pasteurizada, como forma de eliminar microrganismos deteriorantes (JUNIOR; VIEIRA; FERREIRA, 2009).

Assim, como mostrado na figura 1, os principais resíduos do processo são o *trub*, a levedura residual cervejeira e o bagaço de malte. O *trub* surge na fervura do mostro, sendo resultante da coagulação de proteínas, onde as moléculas tendem a perder água de solvatação por calor. Já a levedura residual é retirada após o processo fermentativo, podendo ser reaproveitada em outras bateladas, desde que as células ainda estejam viáveis para tal procedimento. Por fim, o bagaço de malte é o resíduo mais abundante de todo processo, representando 85% dos subprodutos e sendo, portanto, o resíduo mais importante de toda produção, sendo retirado na etapa de filtração (MATHIAS *et al.*, 2014).

Existem diversos tipos comerciais de malte, logo a composição do malte depende diretamente do processo de fabricação de cerveja e a matéria-prima utilizada. Assim, a composição do bagaço de malte é complexa, geralmente constitui-se de celulose, hemicelulose, lignina, proteínas, extrativos e cinzas. As composições desses constituintes podem variar de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 – Composição química do bagaço de malte, em porcentagem da massa seca.

Constituinte	Teor / %
Celulose	16,8% - 20,6%
Hemicelulose	18,4% - 28,4%
Lignina	9,9% - 27,8%
Proteínas	15,3% - 26,6%
Extrativos	5,2% - 5,8%
Cinzas	2,7% - 4,6%

Fonte: Adaptado de (MASSARDI; MASSINI; SILVA, 2020).

Devido à rica composição, podemos considera-lo no processo como um subproduto quando destinado de forma adequada, sem gerar danos ao meio ambiente. Atualmente, seu destino principal é para produção de ração animal. Porém, com potenciais aplicações em diversos outros

setores como na alimentação humana, produção de energia (queima ou produção de biogás) e processos biotecnológicos (cultivo de microrganismos, produção de enzimas, suporte para imobilização de leveduras, extração de compostos de interesse comercial) (VIERA; PIOVESAN, 2019).

Tabela 3. Composição química do bagaço de malte.

Componentes	Teor em base seca (g kg⁻¹)
Celulose	168 - 260
Hemicelulose	192 - 419
Lignina	169 - 278
Proteínas	153 - 247
Cinzas	11 - 46
Minerais	Teor em base seca (mg kg⁻¹)
Silício	1400 - 10740
Fósforo	4600 - 6000
Cálcio	2200 - 3600
Magnésio	1900 - 2400
Enxofre	1980 - 2900
Potássio	258,1 - 700
Sódio	100 - 309,3
Ferro	100 - 193,4
Zinco	82,1 - 178
Alumínio	36 - 81,2
Manganês	40,9 - 51,4
Cobalto	17,8
Cobre	11,4 - 18
Estrôncio	10,4 - 12,7
Iodo	11
Bário	8,6 - 13,6
Cromo	< 0,5 - 5,9
Molibdênio	1,4
Boro	3,2

Fonte: Adaptado de (MUSSATTO, 2014).

Além do mais, uma crescente tendência é a aplicação desse subproduto para o processo de adsorção de poluentes devido a se tornar um potencial adsorvente ao passar por processos como magnetização, pirólise e/ou produção de carvão ativado (MILDEMBERG, 2019).

A composição desse material é complexa, a depender dos tipos comerciais, processos de fabricação de cerveja e matérias-primas utilizadas. Quando descartado de maneira inadequada, o bagaço de malte pode ocasionar danos ao meio ambiente, devido à sua alta carga poluidora.

Atualmente, esse subproduto é comercializado principalmente para a produção de ração animal, visto que possui alto valor nutricional, podendo também ser utilizado para a nutrição humana (RECH; ZORZAN, 2017). Entretanto, seu alto teor de umidade acarreta em uma rápida degradação e contaminação, tornando a logística do processo difícil e contribuindo para que algumas cervejarias apenas disponham o resíduo em aterro (ATIQA NASIR; DAVIES; MCGREGOR, 2020; DE ARAÚJO *et al.*, 2020; MUSSATTO, 2014). A Figura 2 apresenta alguns dos potenciais aplicações para o reaproveitamento desse resíduo.

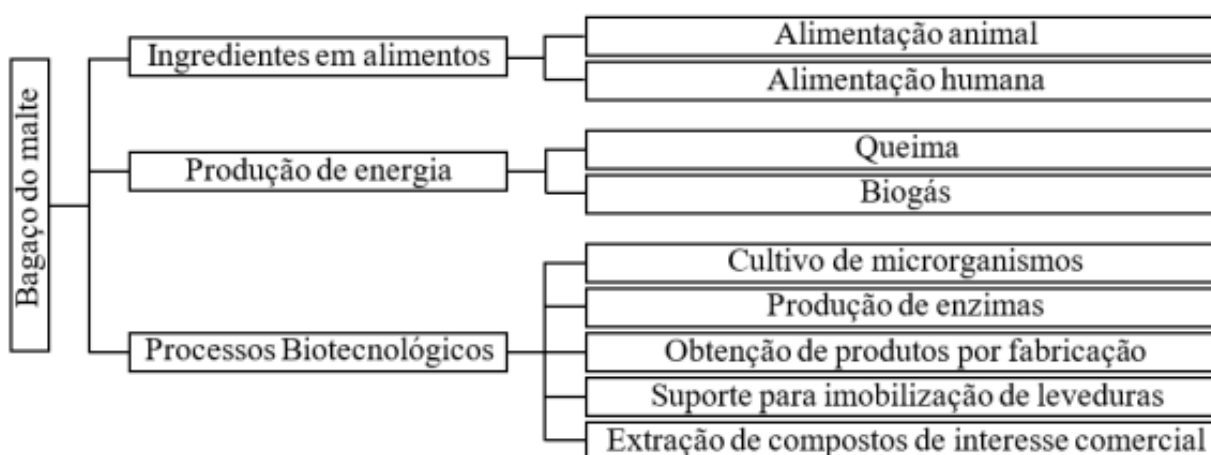


Figura 2. Potenciais aplicações para o reaproveitamento do bagaço de malte (Adaptado de VIERA; PIOVESAN, 2019)

Ressalta-se que, de acordo com os dados, o bagaço de malte apesar de variações na composição química, é um material predominantemente composto de fibras (celulose, hemicelulose e lignina), apresentando ainda teores significativos de proteína e minerais (MUSSATTO, 2014). Devido à sua composição nutritiva, normalmente, é destinado para alimentação animal. Entretanto, seu alto teor de umidade acarreta em uma rápida degradação e contaminação, tornando a logística do processo difícil e contribuindo para que algumas cervejarias apenas disponham o resíduo em aterro (ATIQA NASIR; DAVIES; MCGREGOR, 2020; DE ARAÚJO *et al.*, 2020; MUSSATTO, 2014).

2.2. Processos de carbonização da biomassa

A utilização dos derivados do petróleo para fins de conversão de biomassa produzida em produtos químicos industriais e biocombustíveis é uma alternativa bastante estudada atualmente. Essas biomassas podem ser utilizadas como fertilizantes alternativos para correção do solo, entre outras aplicações, como também sequestro de carbono. Porém, podemos encontrar algumas desvantagens para tais aplicações, como: composição, umidade, heterogeneidade na forma, portanto, exigem algumas etapas prévias de secagem ou processos de conversão dessas biomassas para melhorar as propriedades do material a ser utilizado (LIBRA *et al.*, 2011).

Muitos processos bioquímicos e termoquímicos são utilizados na conversão de biomassas, podendo ser na ausência ou não de oxigênio, em produtos com maior disponibilidade de carbono. É predominante a formação de produtos líquidos e gasosos nesses processos, como na hidrólise ou a fermentação, enquanto há uma maior formação de produto sólido, denominado biochar, nos processos termoquímicos, como a pirólise (LIBRA *et al.*, 2011)

A pirólise consiste na decomposição dos componentes da biomassa, na ausência de oxigênio, resultando em três frações distintas: bio-óleo, biochar e gás de síntese. Mesmo com alguns novos métodos, ainda é o principal para produção de carvão, conhecido como pirochar (CORREA *et al.*, 2019; LIBRA *et al.*, 2011).

A carbonização hidrotérmica é um processo de conversão termoquímica da biomassa realizada em um reator fechado pressurizado preenchido com água em temperaturas subcríticas ou supercríticas, produzindo, ao final da reação, hidrocarvão, bio-óleo e uma pequena quantidade de gás (FU *et al.*, 2022).

O produto obtido na carbonização hidrotérmica pode sofrer variações conforme as diferentes condições empregadas, como temperatura de reação, tempo de reação e matéria-prima inicial. Um aspecto positivo dessa tecnologia em comparação com outros processos termoquímicos, como a pirólise, é o fato de não necessitar de uma etapa de pré-secagem intensiva em energia ao tratar biomassas úmidas. (MARIUZZA *et al.*, 2022).

Tabela 4. Comparativo entre processos termoquímicos. Fonte: Adaptado de LIBRA *et al.*, 2011)

Processo	Temperatura (°C)	Tempo de Residência	Distribuição dos produtos (% em massa)		
			Fase sólida	Fase líquida	Fase gasosa
Pirólise (lenta)	100 - 1000	Minutos a horas	35	30	35
Pirólise (rápida)	300 - 1000	< 2 s	12	75	13
Carbonização hidrotérmica	180 - 250	30 minutos a 24h	50 – 80	5-20	2 - 5

2.3. Carbonização Hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica pode ser definida por “carbonização de biomassas em água sob pressão autogerada e temperaturas na região inferior do processo de liquefação, também chamada de pirólise úmida” (LIBRA, et al., 2011). A biomassa é degradada em temperaturas de 150 a 300 °C na presença de água e pressão por várias horas (FANG *et al.*, 2018). Durante o processo, a água atua como um solvente para compostos não-polares, desencadeando algumas reações como hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e aromatização. Pode-se destacar a hidrólise como a reação predominante do processo, pois possui menor energia de ativação quando comparada com as outras (ULBRICH *et al.*, 2017)

Primeiramente, acontece a hidrólise da biomassa, resultando a formação de oligossacarídeos de celulose e esses podem iniciar outra reação química. Dessa forma, outros produtos também podem ser gerados durante a carbonização, e os mesmos sofrer hidrólise e fragmentos fenólicos a partir da lignina (FANG *et al.*, 2018). Em relação a temperaturas, a celulose é hidrolisada acima de 200 °C, e a hemicelulose em torno de 180 °C. A lignina é degradada a 200 °C, por causa da presença de ligações de éter em sua estrutura química (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Quando a biomassa é tratada via pirólise seca, a decomposição da hemicelulose inicia entre 200 a 250 °C, quando atinge a temperatura de 300 °C, está totalmente degradada, já a celulose começa a sua degradação entre 270 e 300 °C e a lignina entre 150 e 600 °C (CHENG; LI, 2018; LOPES; ASTRUC, 2021)

Depois da hidrólise, acontecem as etapas de desidratação e descarboxilação, isto é, a redução no número de grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), respectivamente. Essas reações resultam na diminuição da proporção H/C e O/C na biomassa (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Dessa forma, a composição do material precursor possui muita influência na distribuição e na composição dos produtos gerados, pois afetará os caminhos reacionais durante o processo (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022). Após a desidratação e descarboxilação, uma série de reações, dentre elas, condensação, aromatização e polimerização, formam um sólido com alto teor de carbono conhecido como hidrocarvão (MARIUZZA *et al.*, 2022).

Outras vantagens do tratamento hidrotérmico que podem ser destacadas são: condições de reação simples, vantagens ecológicas, processo escalonável, ambientalmente adequado, uso de pressão autogerada e temperaturas moderadas (abaixo de 300 °C) (FU *et al.*, 2022; LOPES, et al., 2017).

É importante destacar que a carbonização hidrotérmica é uma tecnologia nova, com poucas aplicações em escala industrial. Nas plantas que já existem, utilizam-se reatores em batelada. Portanto, ainda são necessários avanços significativos para escalar o processo e implementar reatores contínuos em um nível industrial (ISCHIA; FIORI, 2021; LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022).

2.4. Hidrocarvão (hidrochar)

Carvões ativados são materiais carbonáceos que apresentam grande área superficial específica, porosidade, alta estabilidade físico-química e excelente reatividade superficial (NOGUEIRA, 2020). São produzidos pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas e possuem ampla aplicação, como na adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, suporte para catalisadores, na purificação de diversos compostos, no tratamento de efluentes. (BRUM *et al.*, 2008).

Trata-se de um adsorvente muito utilizado, entretanto é um material caro, visto que quanto melhor sua qualidade, mais elevado o seu custo. Por esse motivo, existe um grande interesse na busca de adsorventes alternativos, visando reduzir o custo da operação, sem que a eficiência do processo de adsorção seja comprometida (MENEZHINI *et al.*, 2021).

O hidrochar tem recebido crescente atenção na última década devido às suas propriedades, como o alto teor de carbono, uma estrutura mais aromática em comparação com a biomassa original, a presença de grupos oxigenados estáveis em sua superfície e um baixo teor de cinzas. Em contraste com o pirochar, que é gerado por pirólise, o hidrochar apresenta características físico-químicas diferentes, resultantes dos diferentes mecanismos reacionais que a biomassa atravessa durante o processo, os quais são influenciados pela temperatura de operação (FANG *et al.*, 2018; MASOUMI *et al.*, 2021).

Assim, ao comparar o hidrochar com o pirochar, observamos que o primeiro é geralmente produzido a temperaturas mais baixas, resultando em uma carbonização parcial da biomassa. O uso de temperaturas menores e tempos de residência reduz a quantidade de sólidos obtidos, diminui a conversão de carbono e aumenta o poder calorífico superior (HHV). Esse maior HHV do hidrochar nessas condições está relacionado à degradação mais intensa da hemicelulose, que tem uma densidade energética inferior à da lignina, a qual permanece no produto final. Por outro lado, na pirólise, temperaturas mais altas promovem uma degradação maior da lignina, resultando em um pirochar com um HHV mais baixo. (FANG *et al.*, 2018; MASOUMI *et al.*, 2021)

Devido ao seu maior grau de carbonização, o pirochar apresenta uma proporção menor de H/C e O/C em comparação ao hidrochar. Além disso, suas estruturas são semelhantes às camadas do grafite, com partículas de tamanhos variados, enquanto o hidrochar é caracterizado por partículas esféricas e mais uniformes em tamanho (MASOUMI *et al.*, 2021). Amostras de hidrochars têm uma semelhança maior com o carvão natural do que os pirochars, indicando que a relação entre as taxas de descarboxilação e desidratação é mais pronunciada na carbonização hidrotérmica (HTC) do que na pirólise lenta. (KAMBO; DUTTA, 2015)

O hidrochar apresenta uma área superficial e porosidade reduzidas, resultado da presença persistente de produtos de decomposição em sua superfície, que acabam obstruindo os poros. Em

contrapartida, a maior área superficial e a porosidade do pirochar são devidas à temperatura mais elevadas em que é produzido. (FANG et al., 2018; KAMBO; DUTTA, 2015; MASOUMI et al., 2021).

O aumento da temperatura e do tempo de residência resulta em uma maior área superficial do pirochar, devido à maior liberação de materiais voláteis resultantes da degradação da celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa. Essa degradação intensificada gera uma formação mais significativa de poros de diferentes tamanhos. Assim, o material produzido é classificado como carbono poroso hierárquico, apresentando múltiplos tamanhos de poros que combinam as vantagens de microporos (< 2 nm), mesoporos (2 – 50 nm) e macroporos (> 50 nm). A ampliação da área superficial, junto com a interconexão dos poros, melhora a distribuição do fluxo de materiais entre os canais, diminuindo a resistência ao transporte e conferindo alta estabilidade mecânica ao material, além de proporcionar uma abundância de sítios ativos. No entanto, é importante notar que o aumento da temperatura também resulta em uma diminuição do rendimento do sólido. (AHMED et al., 2016; LEE; KIM; KWON, 2017)

Após a produção do biochar, a lavagem se torna uma etapa crucial, pois pode eliminar compostos residuais da superfície do material, contribuindo para o aumento da área superficial e da porosidade. A seleção do solvente (água deionizada, ácidos, bases ou solventes orgânicos) e a quantidade a ser utilizada devem ser cuidadosamente consideradas, pois esses fatores influenciam a eficácia do produto final (LIU et al., 2021).

2.4.1. Métodos de ativação

A produção do carvão ativado pode ser feita por duas vias: a ativação física e a ativação química. Na ativação física tem-se a carbonização da matéria-prima com posterior ativação em altas temperaturas (entre 800°C e 1100°C) na presença de gases oxidantes (NOGUEIRA, 2020).

Já na ativação química, o material precursor é impregnado com os agentes ativantes químicos, tais como: cloreto de zinco (ZnCl_2), cloreto de ferro III (FeCl_3), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico (H_3PO_4), dentre outros, que reagem promovendo o rompimento das paredes estruturais da biomassa (NOGUEIRA, 2020; TEIXEIRA, 2020).

Esse método de ativação pode ocorrer de duas formas, com a realização das etapas de carbonização e ativação de forma conjunta ou separadas. Na forma conjunta, o agente ativante é impregnado diretamente sob a matéria-prima durante a carbonização. Já na ativação de forma separada, a impregnação acontece sob a amostra já carbonizada, seguida da pirólise desse material (TEIXEIRA, 2020).

O método de ativação após a carbonização da biomassa apresenta algumas vantagens

quando comparado à ativação conjunta. Dentre elas, pode-se destacar: maior rendimento; menor perda de agentes oxidantes; utilização de temperaturas de ativação mais baixas e a possibilidade de variar o agente ativante após a carbonização (TEIXEIRA, 2020). No entanto, demanda mais tempo e energia, visto que nesse tipo de ativação há dois processos de carbonização (SOARES, 2014).

Na ativação química de forma separada, depois da impregnação do material com os agentes ativantes, a pasta obtida é seca e, em seguida, o material é pirolísado em temperaturas que variam de 500°C a 850°C em atmosfera inerte. Após a pirólise, o material carbonizado é lavado com uma solução ácida ou básica com o objetivo de retirar eventuais resíduos e expor a estrutura porosa do carvão ativado, melhorando a sua capacidade de adsorção (NOGUEIRA, 2020).

2.4.2. Aplicações do hidrocarvão



Figura 3. Potenciais aplicações do hidrocarvão produzido a partir de biomassas residuais.

Fonte: o autor.

A principal utilização do hidrocarvão tem sido como combustível; no entanto, ele possui características que o tornam apropriado para diversas outras aplicações, o que incentiva novas pesquisas nesse setor (KHAN; MOHAN; DINESHA, 2020). Durante o processo de carbonização hidrotérmica, há uma diminuição do teor de hemicelulose no material, resultando em um material que é principalmente composto pela lignina remanescente da biomassa original, o que contribui para o aumento do HHV. Além disso, a hidrofobicidade do hidrocarvão aumenta com a evolução da carbonização, que envolve temperaturas elevadas e longos períodos de tratamento.

No caso da biomassa *in natura*, os desafios de armazenamento incluem baixa densidade, dificuldades de transporte e a tendência de absorver umidade ao longo do tempo, o que pode causar atividade microbológica e deterioração. Em contraste, o hidrocarvão pode ser armazenado por períodos mais prolongados antes de seu uso. Com um menor teor de cinzas em comparação com a biomassa precursora, o hidrocarvão se apresenta como uma alternativa viável para combustível sólido (FANG et al., 2018; MASOUMI et al., 2021).

A utilização mais comum do biocarvão é para melhorar a fertilidade do solo. Seu uso remonta aos povos indígenas da Amazônia, com registros que datam entre 100 e 450 a.C. Eles produziam o material queimando restos de plantas e animais em fornos do tipo oca, com controle do oxigênio. O resíduo resultante era aplicado periodicamente nos solos, resultando nas chamadas “Terras Pretas de Índio”, que se caracterizam por serem extremamente férteis, ricas em minerais como Zn, Ca e P, além de conter uma alta quantidade de matéria orgânica estável (BOSS et al., 2019; SOMBRA et al., 2020)

Por fim, uma das aplicações mais investigadas do hidrocarvão é como um adsorvente de baixo custo para remover poluentes em tratamentos de efluentes e gases de combustão. Apesar de ter uma área superficial relativamente baixa, o hidrocarvão é geralmente rico em grupos funcionais oxigenados em sua superfície, o que melhora sua capacidade de adsorção em relação ao biocarvão. Além disso, processos de ativação podem potencializar ainda mais seu desempenho (FANG et al., 2018; MASOUMI et al., 2021)

2.5. Corantes

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela coloração, e o grupo que permite a fixação do corante nas fibras do tecido. Exemplos de grupos cromóforos incluem os grupos nitro, nitroso, carbonila e azo. A classificação dos principais grupos de corantes utilizados na indústria têxtil pode ser feita com base na interação entre o corante e a fibra, conforme apresentado na Tabela 5. (GUARATINI; ZANONI, 2000)

Tabela 5. Classificação dos principais corantes com base nas suas aplicações. (Adaptado de GUARATINI; ZANONI, 2000).

Corante	Principal aplicação	Características
Ácidos	Couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.	Aniônicos e solúveis em água.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.	Insolúveis em água, geralmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.	Catiônicos e com baixa solubilidade em água.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.	Solúveis em água e são capazes de tingir fibras de celulose via interações de Van der Waals.
Dispersivos	Fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.	Insolúveis em água.
Reativos	Fibras naturais de algodão e lã e fibras artificiais de viscose, couro e papel.	Alta solubilidade em água. Interage com a fibra a partir de ligações covalentes.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.	Insolúveis em água. Compostos macromoleculares com pontes de polissulfeto.

O azul de metileno é um corante reativo que se destaca por conter um grupo eletrofílico, o que lhe permite formar ligações covalentes com grupos hidroxila da celulose, além de interagir com grupos amino, hidroxila e tiois presentes em fibras proteicas e poliamidas. Classificado como corante orgânico catiônico, é amplamente utilizado na indústria têxtil para tingimento de lã e algodão, além de ser empregado em tingimentos temporários de cabelo e como reagente analítico, entre outras funções (GUARATINI; ZANONI, 2000; HAMED; AHMED; METWALLY, 2014; HONORATO et al., 2015). Devido à sua capacidade de adsorção em sólidos, é frequentemente escolhido como modelo molecular para estudar a remoção de toxinas orgânicas em soluções aquosas.

O descarte inadequado de corantes em corpos d'água prejudica a penetração da luz solar, o que resulta na redução da fotossíntese das comunidades aquáticas e provoca efeitos tóxicos no ecossistema. Além disso, corantes sintéticos, como o azul de metileno, apresentam riscos carcinogênicos e mutagênicos, e os subprodutos de sua manipulação em ambientes aquáticos representam uma ameaça ecológica (BHARTI et al., 2019). Portanto, é fundamental desenvolver métodos acessíveis e eficazes para remover esses compostos dos efluentes. Isso se torna ainda mais relevante considerando que a indústria têxtil produz cerca de 20 toneladas de corantes anualmente, das quais 20% são descartados aproximadamente como efluentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os métodos tradicionais para eliminação de impurezas das águas residuais incluem coagulação, ocorrência, filtração por membranas e diversas técnicas físico-químicas e biológicas. Entre esses métodos, a adsorção se destaca pela sua eficácia na redução da concentração de corantes, além de ser fácil de operar, ter uma configuração simples e custos operacionais relativamente baixos em comparação com outras abordagens. O gatilho ativado é o material adsorvente mais utilizado na indústria, mas os desafios relacionados ao seu custo e à regeneração são levados à pesquisa por alternativas mais econômicas (SEWU; BOAKYE; WOO, 2017).

2.6. Remoção de compostos por adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa, que estuda a habilidade de alguns sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando assim a sua separação (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A substância que se acumula na superfície do material é chamada adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é denominada de adsorvente ou adsorbente. O processo inverso, ou seja, a remoção do adsorvato a partir da superfície do adsorvente, é chamada de dessorção. (ODA *et al.*, 2021). O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que a modificação da temperatura, pressão, pH, pode provocar a remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST et al., 1982). Dentre os vários fatores que

podem influenciar essa operação unitária estão a superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações, e condições da solução (DOTTO, 2010).

A adsorção, como mecanismo, pode ser dividida em química e física. A adsorção física, também conhecida como fisissorção, se caracteriza por, geralmente, ser um processo rápido e reversível, envolvendo interações de Van der Waals (forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e o adsorbato) (ALFREDO, 2013). Já a adsorção química (ou quimiossorção) apresenta intensa interação entre o composto adsorvido e o sólido adsorvente, envolvendo forças eletrostáticas. Este tipo de adsorção acontece apenas em monocamadas, é praticamente irreversível e, na maioria das vezes, é precedido pela adsorção física (ALFREDO, 2013).

É um dos processos conhecidos mais eficientes no tratamento de água e águas residuais apresentando então larga aplicação ao tratamento de efluentes industriais a fim de reduzir compostos nocivos ao meio ambiente (McCabe *et al.*, 1998). Os processos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção tanto química, quanto física. Desta forma, é um processo que depende de vários fatores, tais como: características do adsorbato (área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície, entre outros), características do adsorvente (tamanho da molécula, solubilidade, acidez/basicidade, entre outros) e condições operacionais (temperatura, pH e natureza do solvente) (COONEY, 1998).

De forma resumida, as diferenças entre adsorção física e química são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação entre os processos de adsorção física e adsorção química

Adsorção física	Adsorção química
Forças Van der Waals	Forças compatíveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 KJ/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação
A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende do adsorbato e do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada
Adsorção pode ocorrer em multicamadas	Adsorção somente em monocamada

Fonte: Bruch, Cole e Zaremba (2007); Do (1998); Masel (1996).

2.6.1. Isotermas de adsorção e classificação dos poros

As isotermas de adsorção são curvas a temperatura constante que indicam a forma como um adsorvente efetivamente adsorverá um soluto, ou seja, esses gráficos auxiliam na determinação da capacidade de adsorção de um material. Uma isoterma pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade de gás adsorvido contra a pressão de adsorção, sendo que a quantidade (volume) de gás adsorvido por um sólido no equilíbrio depende da temperatura, da pressão do gás e da área da superfície específica do sólido (HOSTERT, 2013; REIS, 2013).

A forma das isotermas pode fornecer informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão ativado (MORAIS *et. al*, 2019). A maioria das isotermas pode ser agrupada em seis classes, como mostrado na Figura 4.

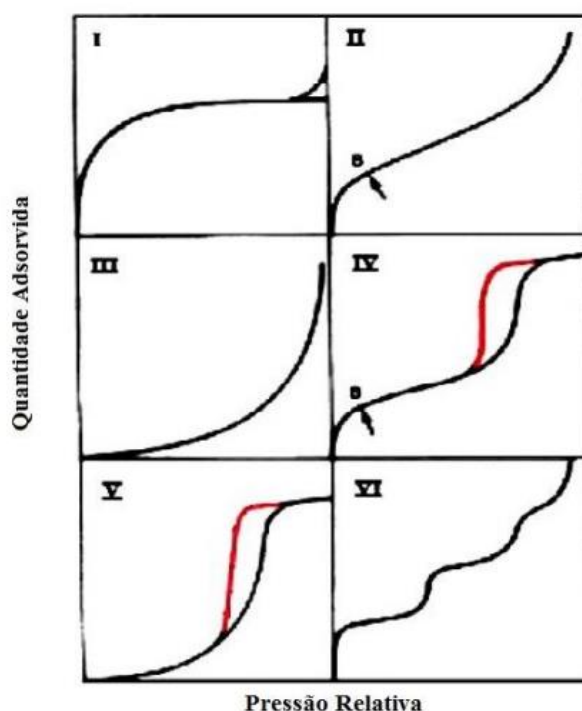


Figura 4. Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: REIS, 2013.

Cada tipo de isoterma está interligado a um determinado mecanismo. As isotermas do tipo I correspondem a um mecanismo de adsorção em microporos e são característicos de sólidos microporosos e com áreas desprezíveis (HOSTERT, 2013). Essas são encontradas quando a adsorção se limita a monocamada (OLIVEIRA, 2010).

As isotermas II e III são características da adsorção em multicamadas. Essa observação pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos (HOSTERT, 2013). Nas isotermas do tipo III, as interações adsorbato-adsorvente são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato, o que resulta em um aumento da adsorção após a formação da monocamada (REIS, 2013).

A isoterma do tipo IV é representada por casos raros, nos quais a adsorção ocorre em superfícies uniformes não porosas, indicando uma adsorção camada a camada (HOSTERT, 2013).

Isotermas do tipo V também são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o material adsorvente (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Já a isoterma VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, indicando uma adsorção camada a camada, representando um caso muito raro entre os materiais mais comuns (HOSTERT, 2013; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

As faixas vermelhas apresentadas nas isotermas IV e V são características de histerese. Esse fenômeno ocorre devido às pressões da saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem (HOSTERT, 2013).

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 7), uma vez que este é seu principal parâmetro dimensional (HOSTERT, 2013).

Tabela 7 - Classificação dos poros de acordo com a IUPAC

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporoso	$\Theta < 2$
Mesoporoso	$2 < \Theta < 50$
Macroporoso	$\Theta > 50$

Fonte: Adaptado de HOSTERT, 2013.

Cada tipo de poro desempenha um papel diferente na adsorção. A classificação com base no tamanho é a mais importante porque determina a capacidade de adsorção de determinadas substâncias, ou seja, que tipo de molécula poderá ser mais facilmente adsorvida pelo carvão ativado (BOLIGON, 2015).

Carvões com predominância de microporos, geralmente, possuem maior área superficial e irão adsorver melhor moléculas pequenas, como substâncias voláteis e solventes comuns; enquanto os mesoporos adsorverão substâncias maiores, como os corantes. Os macroporos possuem como principal função o transporte do adsorbato. O volume total de poros, o diâmetro médio e distribuição de poros também podem ser determinados através de equações que derivam da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e indicam sobre as propriedades texturais dos carvões produzidos (BOLIGON, 2015).

O diâmetro médio do poro pode ser calculado conforme a Equação 1 (AYARI *et al.*, 2009).

$$D = \frac{4 \cdot V_p}{S_{BET}} \quad (1)$$

Em que V_p é o volume total do poro (cm^3/g) e S_{BET} é a área superficial BET (m^2/g)

2.6.1.1 Isoterma de Lagmuir

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação dos processos de adsorção e é representado pela seguinte equação 2.

$$q = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

(2) Onde: q é a capacidade de adsorção; $q_{\text{máx}}$ a capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente; e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio.

2.6.1.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros propostos para equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução. Esse modelo é representado pela equação 3.

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Em que: q é a capacidade de adsorção; C_e é a concentração de adsorvato em solução; é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_f a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

2.6.1.3. Isoterma linear

O modelo linear raramente pode ocorrer, porém em algumas situações de concentrações diluídas pode-se assumir esse modelo. Sua fórmula é descrita pela equação 4:

$$q_e = K \cdot C_e \quad (4)$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção; K é uma constante do modelo; e C_e é a concentração de adsorvato em solução

2.6.2. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção refere-se à taxa de remoção da concentração de adsorvato do meio em relação ao tempo. Esta taxa é dependente de características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução. Além disso, a velocidade de adsorção pode ser influenciada pela temperatura do processo, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho da partícula e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, existem modelos matemáticos que descrevem esse mecanismo cinético controlador do processo de adsorção, sendo os mais frequentemente utilizados os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. (ROCHA et al., 2012).

2.6.2.1. Modelos Cinéticos pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem é uma análise cinética relativamente simples realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), baseada na capacidade dos sólidos. Assim, a equação 5 descreve esse modelo. (HO e McKAY, 1998)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

De modo que: k_1 é constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem; e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas massa de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. Integrando-se a equação 5 e aplicando as condições de contorno onde em $t=0$, chega-se na equação 6.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

2.6.2.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela equação 7 (HO; McKAY, 1999)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem; q_e e q_t são as quantidades adsorvidas massa de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. A equação 8 apresenta a forma integrada da equação 7, cujas condições de contorno são em $t=0$.

$$q = \frac{q_e^2 \cdot t \cdot k_2}{1 + q_e \cdot t \cdot k_2} \quad (8)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3. Etapas de produção dos materiais

Na Figura 5 é apresentado o fluxograma das etapas de produção do carvão ativado desde a preparação do bagaço de malte, passando pelos tratamentos de carbonização hidrotérmica e ativação química por pirólise.

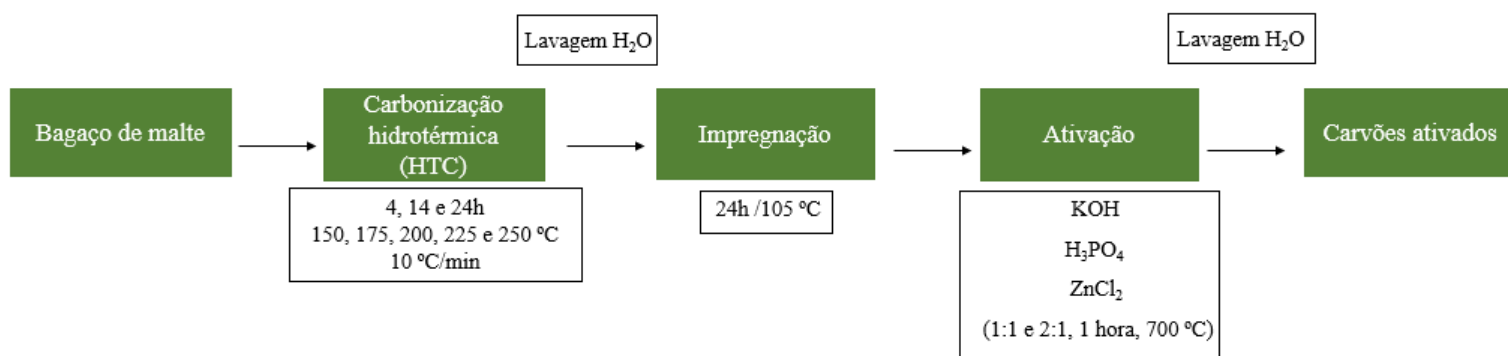


Figura 5. Fluxograma das etapas de produção do carvão ativado

3.4. Obtenção e preparo do bagaço de malte

O material de partida para a produção do carvão ativado foi obtido de uma produção artesanal de cerveja no Laboratório de Bebidas Fermentadas e Destiladas da Universidade Federal de Viçosa. O bagaço de malte utilizado é proveniente da receita apresentada na Tabela 8, na qual dois tipos de malte, da Cooperativa Agroindustrial Agrária, foram combinados para a produção da cerveja.

Tabela 8 – Tipos de malte utilizados na produção da cerveja

Tipo de malte	Quantidade (kg)
Malte Pilsen	5,0
Malte Carapils	0,332

O bagaço obtido foi seco em estufa por 24 horas a 105°C, conforme mostra a Figura 6. Posteriormente, o material foi peneirado entre as granulometrias de 12 (1,68 mm) e 14 (1,41 mm) *mesh*. Essa faixa granulométrica foi fixada após a realização de testes preliminares de carbonização como também a distribuição granulométrica do carvão comercial para fins de comparação.



Figura 6. Secagem do bagaço de malte. Fonte: o autor.

3.5. Carbonização hidrotérmica

Duas autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente por Teflon, cada uma com capacidade de 100 mL, foram utilizadas no processo de carbonização hidrotérmica (Figura 7). Em duplicata fixou-se a proporção de 5g de biomassa para 60 mL de água deionizada. (JACKOWSKI et al., 2020). As autoclaves foram levadas à estufa, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min, sendo submetidas a diferentes temperaturas e tempos de aquecimento, conforme o planejamento experimental descrito no item 3.4. Após cada ensaio, os hidrocarvões foram lavados



Figura 7. Reatores autoclaves utilizados no experimento. Fonte: o autor.

Após as carbonizações, as autoclaves foram resfriadas até atingirem temperatura ambiente e em seguida os hidrocarvões foram separados da fase aquosa por centrifugação a 3500 rpm por 30 min e lavados com água deionizada. Repetiu-se o processo de lavagem até a obtenção de um pH neutro. O hidrocarvão obtido foi levado à estufa para secagem por 24 horas a 105°C. Posteriormente, calculou-se o rendimento do processo. O material seco foi transferido para um recipiente vedado e colocado em um dessecador. A Figura 8 apresenta o hidrocarvão (ensaio 4) obtido no processo.



Figura 8. Hidrocarvão obtido no processo de carbonização hidrotérmica. Fonte: o autor.

3.6. Planejamento experimental

Para a realização dos ensaios experimentais, utilizou-se o Planejamento *Doerhlet* – Modelo Quadrático com duas variáveis: tempo (t) e temperatura de carbonização (T). Os intervalos experimentais escolhidos para cada variável foram determinados de acordo com a literatura (LOPES; ASTRUC, 2020). A tabela 9 mostra o intervalo experimental e os níveis das variáveis independentes.

Tabela 9 – Intervalo experimental e níveis das variáveis independentes.

Variáveis		Níveis tempo (t)				
Tempo / h	Código	-0,866	0	0,866		
	Valor	4	14	24		
Temperatura / °C	Níveis temperatura (T)					
	Código	-1	-0,5	0	0,5	1
	Valor	150	175	200	225	250

Os níveis das variáveis codificadas X_1 e X_2 estão correlacionados com as variáveis decodificadas t e T , respectivamente, e podem ser obtidos por meio das Eq. 2 e Eq 3.

$$X_1 = \left(\frac{t(h)-14}{10} \right) * 0,866 \quad (2)$$

$$X_2 = \left(\frac{T(^{\circ}C)-200}{50} \right) * 1 \quad (3)$$

A matriz do planejamento é apresentada na tabela 10.

Tabela 10 –Matriz do Planejamento de *Doerhlet* para a carbonização hidrotérmica

Codificado		Decodificado		
Ensaio	A	B	Tempo (h)	Temperatura(°C)
1	0	1	14	250
2	0,866	0,5	24	225
3	0	-1	14	150
4	-0,866	-0,5	4	175
5	-0,866	0,5	4	225
6	0,866	-0,5	24	175
7	0	0	14	200
8	0	0	14	200
9	0	0	14	200

Para o tratamento dos dados foi utilizado o *Software Statistica* versão 8.0. Os resultados foram analisados com base eficiência de adsorção, variável resposta adotada no experimento.

3.7. Ensaio de adsorção dos hidrocarvões obtidos na carbonização hidrotérmica

O ensaio de adsorção para os hidrocarvões obtidos via carbonização hidrotérmica foi realizado utilizando uma concentração inicial de azul de metileno de 55,2 mg/L, quantidade de carvão ativado por volume de solução igual a 1 g/L durante 2 horas sob agitação.

Após esse período, uma alíquota da solução contida em cada erlenmeyer foi recolhida e filtrada através de membrana de fibra de vidro com 0,45 µm. O método espectrofotométrico (Shimadzu, modelo UVmini -1240) a um comprimento de onda de 665 nm foi utilizado para verificar a concentração de corante residual no sobrenadante. A curva de calibração é

apresentada no anexo.

A eficiência de adsorção dos hidrocarvões produzidos foi calculada pela Eq. 4.

$$Eficiência (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (4)$$

Onde C_i é a concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L) e C_f é a concentração do corante residual (mg/L) após a adsorção, mensurada pelo método Espectrofotométrico de Absorção Molecular UV/VIS.

3.8. Ativação química do hidrocarvão

Para a etapa de ativação, a temperatura de 175°C e tempo reacional de 4 horas foram fixadas. O hidrocarvão obtido foi impregnado com os diferentes agentes ativantes nas proporções mássicas indicadas na Tabela 11 e água deionizada na proporção 25:1 (NOGUEIRA *et al.*, 2020)

Tabela 11 – Agentes ativantes selecionados para etapa de ativação

Agente ativante	Proporção (massa ativante/massa hidrocarvão)
KOH	1:1
KOH	2:1
H ₃ PO ₄	1:1
H ₃ PO ₄	2:1
ZnCl ₂	1:1
ZnCl ₂	2:1

A mistura foi mantida em agitação constante por 1h e seca em estufa a 105°C durante 24h. Após a secagem, o hidrocarvões foram levados para a etapa de pirólise. Esta operação foi executada em um reator de aço inoxidável (60 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro interno). O reator foi colocado dentro de um forno elétrico (modelo LF2312, Jung, Brasil), com controle de temperatura ajustado a partir de um sensor termopar alocado dentro do reator, conforme mostra a Figura 9 (ROCHA *et al.*, 2020). A etapa de pirólise foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV.

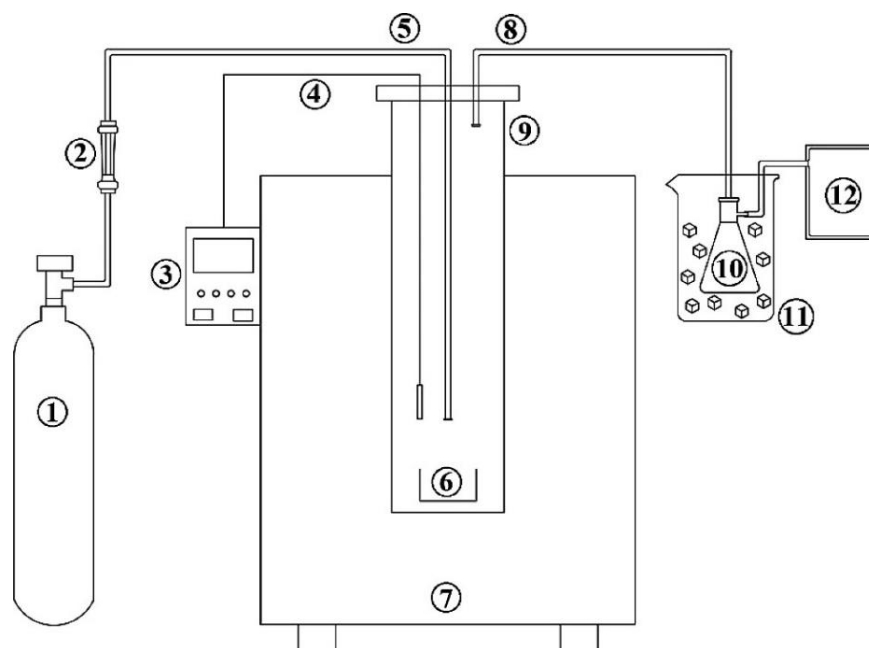


Figura 9. Esquema do reator utilizado para a pirólise

Fonte: ROCHA *et al.*, 2020.

Onde: (1) cilindro de nitrogênio; (2) rotâmetro; (3) controlador de temperatura; (4) termopar (5) entrada de nitrogênio; (6) amostra; (7) forno elétrico; (8) saída de gás condensável; (9) reator; (10) recipiente para coleta de condensáveis; (11) capacitor; (12) bolsa coletora de gás.

A pirólise foi realizada a uma temperatura de 700°C, determinada a partir de revisão bibliográfica (MILDEMBERG, 2019), taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de nitrogênio de 10 L/h (ROCHA *et al.*, 2020). Posteriormente, realizou-se a lavagem do material obtido na pirólise a fim de se obter um pH neutro e a desobstrução dos poros formados. Por fim, o material foi seco em estufa por 24 horas a 105°C.

3.9. Caracterização dos materiais

3.9.1. Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo

Para a determinação do teor de material volátil do bagaço de malte, utilizou-se como base o método ASTM E872-82 com modificações para mufla. O teor de cinzas foi determinado utilizando como base o método ASTM E1534-93. O teor de carbono fixo foi calculado a partir da diferença entre os teores determinados anteriormente, conforme a norma ASTM D3172-89. A Equação 5 apresenta o cálculo realizado.

$$CF(\%) = 100 - MV(\%) - TC(\%) \quad (5)$$

3.9.2. Ensaio de adsorção dos carvões ativados

Após ativação, os carvões foram submetidos a um novo ensaio de adsorção, seguindo a metodologia descrita anteriormente, juntamente com amostras do bagaço de malte seco e de carvão ativado comercial para fins comparativos.

3.9.3. Análise Elementar (CHNS)

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre do bagaço de malte e dos carvões foi realizada no Departamento de Química (DEQ) da UFV em um analisador elementar LECO, modelo TruSpec Micro. O tubo de combustão foi mantido a 1150 °C e o tubo de redução 20 °C a 850 °C. Utilizou-se sulfanilamida como padrão.

3.9.4. Área superficial específica BET (S_{BET})

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas através de adsorção/dessorção física de N_2 , utilizando-se aparelho NOVA 1200, da marca Quantachrome. As amostras foram degaseificadas a vácuo a 110 °C durante 4 horas. A área superficial específica BET (S_{BET}) foi calculada por meio da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). A distribuição do tamanho de poros e do volume de poros foram calculados pelo método DFT (*Density Functional Theory*). As análises foram realizadas no DEQ – UFV.

3.9.5. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram determinados em espectrofotômetro infravermelho Varian 660 – IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise foi feita no Laboratório de Infravermelho do DEQ/UFV e os dados foram aprimorados utilizando-se o *software* OriginPro 9.

3.9.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica do material precursos e dos adsorventes obtidos foi realizada utilizando-se Microscópio Eletrônico de Varredura. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Ciências dos Alimentos na UNICAMP.

3.9.7. Análise Estatística dos carvões ativados produzidos

Com o objetivo de produzir um carvão ativado que tivesse a maior área superficial em termos da análise de S_{BET} para posterior aplicação na remoção do corante azul de metileno, realizou-se um planejamento fatorial 3x2 para analisar a influência das variáveis (agentes ativantes e proporção) na produção dos carvões ativados (Tabela 12).

Tabela 12 – Tratamentos do experimento fatorial 3x2 e respostas

Carvão ativado	Tratamento	a_i	b_i	$S_{BET}(m^2/g)$
KOH_A	1	a_1	b_1	555,4
KOH_B	2	a_1	b_2	595,3
H ₃ PO ₄ _A	3	a_2	b_1	20,07
H ₃ PO ₄ _B	4	a_2	b_2	159,3
ZnCl ₂ _A	5	a_3	b_1	260,0
ZnCl ₂ _B	6	a_3	b_2	444,7

Onde: a_1 = KOH; a_2 = H₃PO₄; a_3 = ZnCl₂; b_1 = 1:1 (ativante: hidrocarvão); b_2 = 2:1 (ativante: hidrocarvão)

3.10. Adsorção do corante azul de metileno utilizando o adsorvente otimizado

3.10.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A análise de determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Regalbuto e Robles (2004). Foi adicionado 20 mg do material em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, sob diferentes pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) sendo estes ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L. As soluções foram agitadas por 24h e posteriormente filtradas. Em seguida medido o pH final da solução. A identificação do pH_{PCZ} foi realizada com a plotagem de um gráfico de ΔpH (pH final – pH inicial) *versus* pH inicial, sendo determinado no ponto onde ΔpH é igual a 0.

3.10.2. Influência do pH

O ensaio do pH mostra principalmente a influência do pH do meio à capacidade adsorptiva do carvão ativado. Para realização do ensaio, utilizou-se de soluções de azul de metileno preparadas em pH's 4, 7 e 10, de modo que os ajustes foram realizados gotejando-se soluções de 0,1 mol/L de NaOH ou HCl. A concentração final de cada uma das soluções foi de aproximadamente 300mg/L. Adicionou-se aos Erlemeyes uma massa de

aproximadamente 50 mg de carvão ativado e 100 ml de solução, sendo uma amostra para todos os pH. Essa mistura foi mantida em agitação por 24 horas e, posteriormente foi feita a leitura de absorvância do sobrenadante em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 665 nanômetros.

A capacidade de adsorção (q_e) foi calculada de acordo com a Equação 6:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6)$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção (mg/g); C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente (g).

3.10.3. Cinética de Adsorção

O ensaio cinético foi realizado para descobrir-se o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Assim, ele foi determinado por meio de um experimento em batelada utilizando-se de 15 frascos de Erlenmeyer de 125mL, contendo 50 mg de adsorvente e 100 ml de solução contendo azul de metileno na concentração de 500 mg/L. Os frascos foram agitados em uma mesa agitadora e alíquotas de 2 ml foram retiradas de cada um dos frascos nos tempos de: 1min, 2min, 3min, 4min, 5min, 10min, 20min, 30min, 60min, 120min, 180min, 240min, 300min, 360min, 420min e, por fim, 480min. Assim, obtiveram-se os dados experimentais e ajustou às equações dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, já integrados (equação 6 e equação 8, respectivamente), com o auxílio do software Origin Pro 6

3.10.4. Isoterma de adsorção

Os testes de adsorção em batelada foram conduzidos utilizando-se um conjunto de frascos erlenmeyer de 150 mL contendo 0,2 g de adsorvente e 50 mL de solução de azul de metileno com concentrações iniciais variando de 10 a 70 mg/L. Os frascos foram agitados em mesa agitadora durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio calculado através da cinética de adsorção. Após decantação, as concentrações no equilíbrio foram medidas utilizando-se espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UVmini-1240) a 665 nm. A quantidade de corante adsorvido foi calculada utilizando-se a Equação 6. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados dos testes de adsorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio de adsorção após carbonização hidrotérmica

O rendimento na produção dos hidrocarvões é dado pela relação entre a massa de carvão obtida na carbonização hidrotérmica e a massa inicial de bagaço de malte, e pode ser dado pela Equação 7.

$$\eta = \frac{m_c}{m_{bm}} * 100 \quad (7)$$

Sendo η o rendimento na produção de hidrocarvão (%), m_c a massa de carvão (g) e m_{bm} a massa inicial de bagaço de malte (g).

O rendimento médio obtido variou de 17,21% para a amostra 2 a 49,41% para a amostra 3 (Tabela 13), constatando a influência das variáveis de processo estudadas (tempo de carbonização e temperatura). O aumento da temperatura leva a um menor rendimento sólido para o mesmo tempo de carbonização, o que pode ser explicado pela maior perda de material volátil, liberado na forma de gás, ao decorrer do processo (LEE *et al.*, 2017).

Tabela 13 – Rendimento e eficiência de adsorção dos hidrocarvões

Ensaio	Rendimento (%)	Eficiência de adsorção (%)
1	31,62	44,10
2	17,21	62,52
3	49,41	68,46
4	44,08	71,53
5	40,82	47,17
6	48,79	39,80
7	46,89	32,02
8	45,93	31,87
9	47,18	32,56

Sendo: 1 (14h, 250°C); 2 (24h, 225°C); 3 (14h, 150°C); 4 (4h, 175°C); 5 (4h, 225°C); 6 (24h, 175°C); 7 (14h, 200°C); 8 (14h, 200°C); 9 (14h, 200°C).

A eficiência de adsorção dos hidrocarvões produzidos foi calculada pela Eq. 5.

A partir dos resultados apresentados no diagrama de Pareto (Figura 10) é possível identificar quais os parâmetros e interações têm influências significativas sobre a variável resposta, com 95 % de confiança ($p < 0,05$), representada pela linha traçada vermelha. A extensão horizontal das barras indica os resultados dos efeitos das variáveis lineares (L), quadráticas (Q) e da interação linear entre as variáveis independentes (GIORDANNI, 2017).

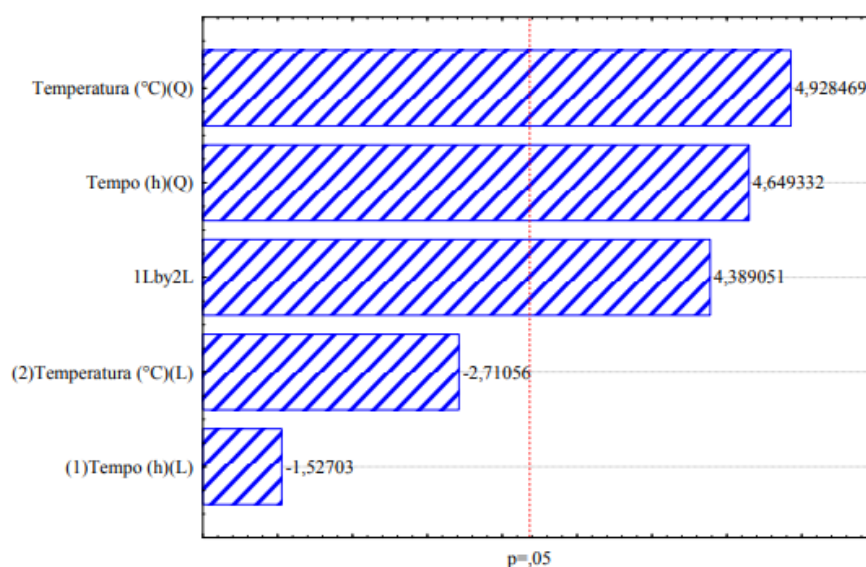


Figura 10. Diagrama de Pareto para a variável eficiência de adsorção nas condições da carbonização hidrotérmica

Observa-se no diagrama que a temperatura e o tempo de carbonização hidrotérmica, em termos quadráticos, exerceram efeito estatisticamente significativo no processo de produção do carvão. Os efeitos positivos estão relacionados a um aumento na variável resposta (eficiência de adsorção). Já os efeitos negativos apontam que um aumento nesse parâmetro diminui a variável resposta (MACHADO *et al.*, 2020)

Os dados obtidos pela análise de variância (ANOVA) considerando um nível de confiança de 95% foram sumarizados na Tabela 14. Os valores de $p < 0,05$, destacados em negrito, corroboram a influência das variáveis tempo e temperatura no processo de carbonização hidrotérmica.

Tabela 14 – ANOVA para o Planejamento *Doerhlet* para a carbonização hidrotérmica

Fator	SS Soma quadrática	Df Graus de liberdade	MS Média Quadrática	F	P*
Tempo (h)(Q)	621,803	1	621,8032	21,61629	0,018764
Temperatura (°C)(Q)	698,708	1	698,7083	24,28981	0,016012
Erro	86,296	3	28,7655		
Total da soma quadrática	2019,741	8			

* Fatores com $p \leq 0,05$ são estatisticamente significantes, de acordo com o teste F da ANOVA

A superfície de resposta gerada correspondente ao modelo ajustado (Figura 11) e representa o comportamento das variáveis estudadas e sua influência na eficiência de adsorção. Pode-se observar que para a variável resposta estudada os resultados foram satisfatórios. Dessa forma, tem-se que o carvão produzido a 175°C durante 4h, alcançou maior eficiência na remoção do corante azul de metileno. Logo, fixou-se essas condições para o processo de produção dos carvões ativados.

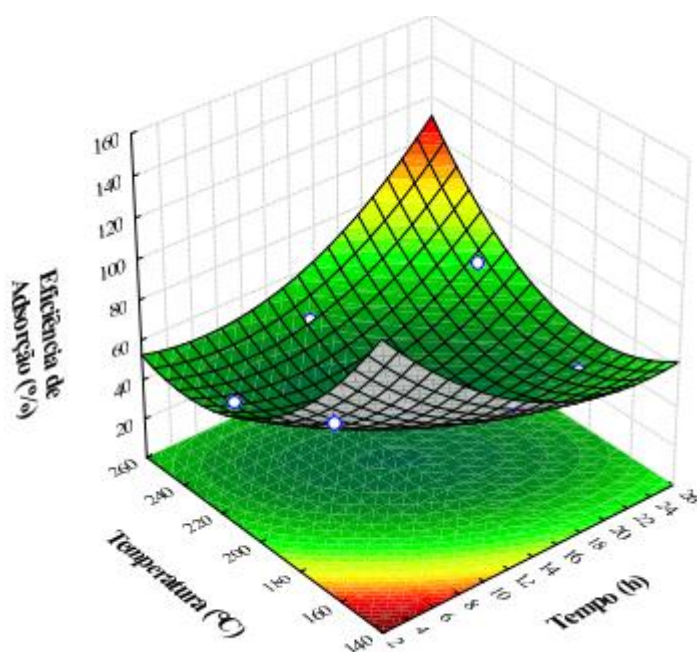


Figura 11. Superfície de resposta para a eficiência de adsorção em relação à temperatura e ao tempo empregado na carbonização hidrotérmica

4.2. Caracterização dos materiais

A análise imediata do material precursor, bagaço de malte, é importante, visto que caracteriza a biomassa a ser utilizada no processo de conversão termoquímica. Os resultados obtidos indicam a viabilidade do carvão gerado e suas aplicações factíveis (NOGUEIRA, 2020). O teor de material volátil indica a parte da biomassa que evapora como um gás durante a carbonização ou queima do carvão. Uma quantidade elevada de material volátil possibilita a obtenção de uma estrutura porosa bem desenvolvida, pois com a liberação desse material são formados os poros (MILDEMBERG, 2019; BANDOSZ, 2006).

O teor de cinzas é a porcentagem de resíduo inorgânico que permanece após a queima da matéria orgânica. Como as cinzas permanecerão no material após o processo de ativação por pirólise, podem influenciar nas características adsorptivas do biocarvão (MILDEMBERG, 2019). Já o carbono fixo é a massa restante do bagaço de malte após a liberação do material volátil e desconsiderando as cinzas. Altos teores de carbono fixo aumentam o rendimento do processo de produção do carvão ativado (MILDEMBERG, 2019; NOGUEIRA, 2020).

As análises imediatas do bagaço de malte foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15, em conjunto com um comparativo de resultados de outros estudos.

Tabela 15 – Análises imediatas do bagaço de malte em base seca

Material precursor	Material Volátil (%)	Teor de Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)	Referência
	84,49 ±0,68	2,41±0,86	13,1±0,68	Presente trabalho
	74,09	3,34	22,37	MILDEMBERG, 2019
Bagaço de malte	78,36	3,55	18,09	MACHADO <i>et al.</i> , 2018
	70,18	4,03	16,97	MEDEIROS, 2019
	90,44	3,75	5,81	FRANCISKIEVICZ; NICOLIN; SOUZA, 2020

Os valores obtidos neste trabalho são semelhantes aos apresentados em outros

estudos. A variação nos teores pode ser explicada pela diferença da composição do bagaço e pelo processo utilizado para a produção da cerveja. O elevado teor de material volátil e o baixo teor de cinzas encontrados para o bagaço de malte demonstram o seu potencial para aplicação em processos de conversão termoquímica (MACHADO *et. al.*, 2018).

O baixo teor de cinzas favorece também o processo de adsorção, visto que, em quantidade elevada, estas modificam a interação entre a superfície do material adsorvente e a espécie a ser adsorvida (LOPES *et al.*, 2013).

Na tabela 16 pode-se ver os resultados do rendimento mássico dos carvões ativados com os diferentes agentes ativantes e a composição elementar dos materiais.

Tabela 16 – Rendimento após pirólise e análise elementar dos materiais

Material	Rendimento (%)	C	H	N	S
Bagaço de malte	---	41,67	5,97	3,08	2,34
Hidrocarvão	---	60,04	6,02	2,76	2,73
KOH_A	19,18 ± 1,87	56,46	2,21	1,87	2,69
KOH_B	12,31 ± 1,06	51,04	1,34	2,62	2,49
H ₃ PO ₄ _A	27,64 ± 0,47	54,44	2,25	2,27	2,48
H ₃ PO ₄ _B	22,48 ± 0,66	50,01	1,84	1,78	2,66
ZnCl ₂ _A	25,37 ± 0,93	44,72	1,60	2,07	2,66
ZnCl ₂ _B	21,28 ± 0,59	58,36	1,70	2,46	2,47

Onde: *A = proporção 1:1; *B = proporção 2:1.

Segundo Gao *et al.* (2015), um dos fatores que pode afetar o rendimento na produção do carvão ativado é o efeito do agente ativante utilizado. Quanto mais drásticas as reações de desidratação e despolimerização, menor será o rendimento devido a maior perda de massa do material precursor. Portanto, ao se tratar de bases fortes, como o KOH, tem-se que essas causam alterações mais drásticas no material, acarretando um menor rendimento em comparação com os outros agentes ativantes. Além disso, o aumento na razão de agente ativante/material precursor também contribui para um menor rendimento.

Pode-se observar um aumento no teor de carbono nos carvões ativados em relação ao material precursor e uma diminuição nos teores de hidrogênio e nitrogênio. Os teores de enxofre não apresentaram grandes diferenças. Em relação ao teor de carbono do hidrocarvão para os teores dos carvões pirolisados, é possível constatar uma pequena perda e isso pode ser explicado pelo segundo processo de carbonização da amostra. Ao ser novamente carbonizada, átomos de carbono sofrem oxidação, diminuindo o seu teor na amostra e, por consequência, aumentando o teor de carvão (DE COSTA *et al.*, 2015)

Para estudar e identificar os grupos funcionais de materiais pode-se obter a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (NUNTHAPRECHACHAN *et al.*, 2013). Pelos espectros é possível visualizar tipos de vibrações de grupos atômicos e estruturais. A Figura 12 apresenta os espectros do bagaço de malte e dos carvões ativados com os diferentes tipos de agentes ativantes. O objetivo da análise foi avaliar as mudanças após carbonização utilizando-se as duas proporções mássicas.

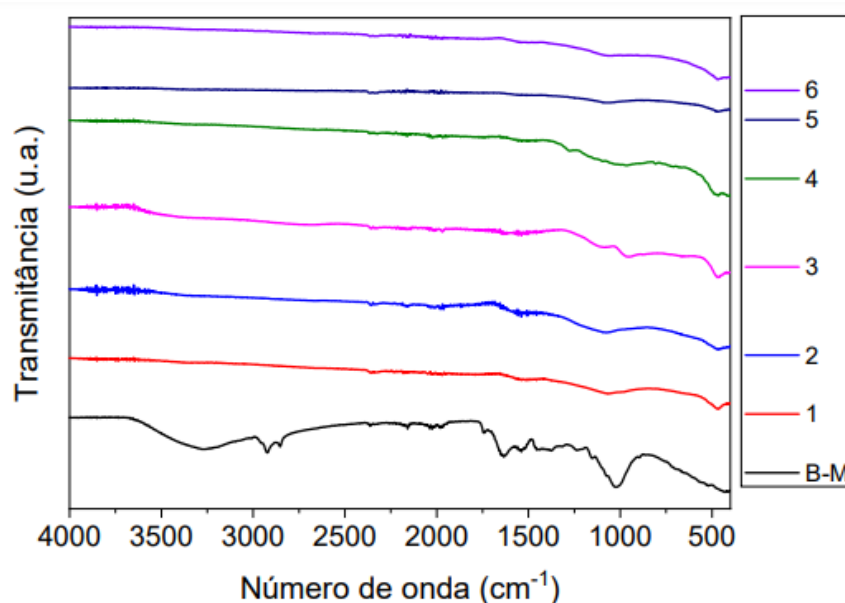


Figura 12. Espectros no infravermelho do bagaço de malte e carvões ativados.

Onde: B-M = bagaço de malte; 1 = KOH_A; 2 = KOH_B; 3 = H₃PO₄_A; 4 = H₃PO₄_B; 5 = ZnCl₂_A; 6 = ZnCl₂_B

No espectro obtido do bagaço de malte, é possível observar a presença de uma banda entre 3500 e 3200 cm⁻¹ relacionada ao estiramento das ligações de grupamentos hidroxila da celulose e da lignina, que são componentes da do bagaço. Devido a carbonização, é possível constatar a ausência e/ou grande perda da maioria dos grupos funcionais existentes no bagaço. Como por exemplo, a banda atribuída à ligação -OH (3500 e 3200 cm⁻¹) como também a banda em torno de 2930 cm⁻¹, picos característicos da vibração de ligação alifática -CH, presente majoritariamente na lignina (BOREL *et al.*, 2020; KINNEY *et al.*, 2012; PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013).

Da mesma forma, a diminuição dos picos a 1025 cm⁻¹ e 1155 cm⁻¹ com o processo de aumento da temperatura, atribuído ao estiramento da ligação C-O, tipicamente associado à celulose e hemicelulose, constatando um maior grau de degradação desses constituintes da biomassa (PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013).

Sendo assim, constata-se a eficiência do processo de pirólise no material, que tem como característica, base orgânica (BRUM *et al.*, 2008)

A Figura 13 apresenta os carvões ativados produzidos e a Figura 14 as amostras antes e após o ensaio de adsorção do corante azul de metileno.

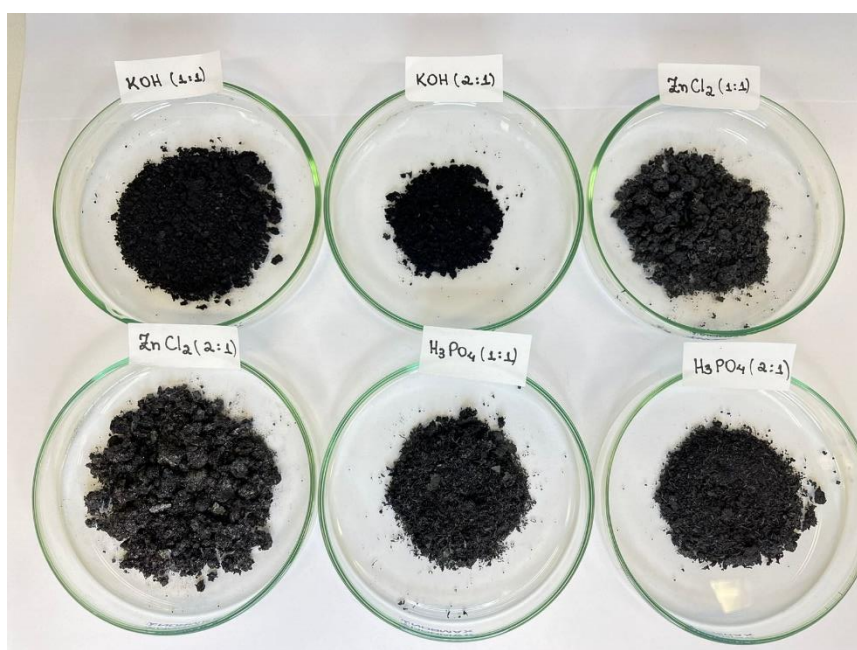


Figura 13. Carvões ativados produzidos

Fonte: o autor.

Na Figura 14, podem-se ver as amostras no início e no final do ensaio de adsorção, evidenciando a remoção do corante azul de metileno pelos carvões ativados produzidos.



Figura 14. Ensaio de adsorção. Fonte: o autor

A capacidade de adsorção de um carvão ativado está diretamente relacionada com a sua área superficial (ANDRADE, 2014). Uma elevada área superficial é resultado do processo de produção, principalmente do processo de ativação, no qual o carvão, com pequena superfície interna, é submetido a altas temperaturas, promovendo o desenvolvimento dos poros (PEGO, 2016).

O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, conhecido pelo nome BET, é utilizado para descrever a área superficial de materiais porosos, dentre eles, os carvões ativados. Esse procedimento fundamenta-se na determinação da quantidade de gás nitrogênio necessária para recobrir a superfície adsorvente em monocamada. Quando o material adsorvente é exposto ao gás, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, levando a um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Em um determinado instante, a massa do sólido e a pressão do gás permanecem constantes e a quantidade de gás adsorvido pode ser calculada por equações provenientes do processo de adsorção, que fornecem como resultado a área superficial específica (PEGO, 2016; ANDRADE, 2014; COSTENARO *et. al*, 2010).

As eficiências de adsorção dos carvões ativados em conjunto com as propriedades texturais obtidas pela análise BET são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17 – Eficiências de adsorção para o corante azul de metileno e propriedades texturais dos carvões ativados

Amostra	Eficiência de adsorção (%)	Área superficial (BET) (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio do poro (nm)
Bagaço de malte	73,69	1,86	--	--
Hidrocarvão	71,53	3,1	0,0186	0,24
KOH_A	94,22	555,4	0,2796	2,01
KOH_B	95,39	595,3	0,3579	2,40
H ₃ PO ₄ _A	43,21	20,07	0,0182	3,63
H ₃ PO ₄ _B	77,24	159,3	0,1335	3,35
ZnCl ₂ _A	60,97	260,0	0,1672	2,57
ZnCl ₂ _B	89,10	444,7	0,3578	3,22
Carvão comercial	74,63	-	-	-

Onde: *A = proporção 1:1; *B = proporção 2:1.

Nota-se que as amostras que apresentaram maior área superficial (S_{BET}) alcançaram as maiores eficiências de adsorção. Além disso, verificou-se um aumento na área superficial dos carvões à medida que a proporção de agente ativante aumentou.

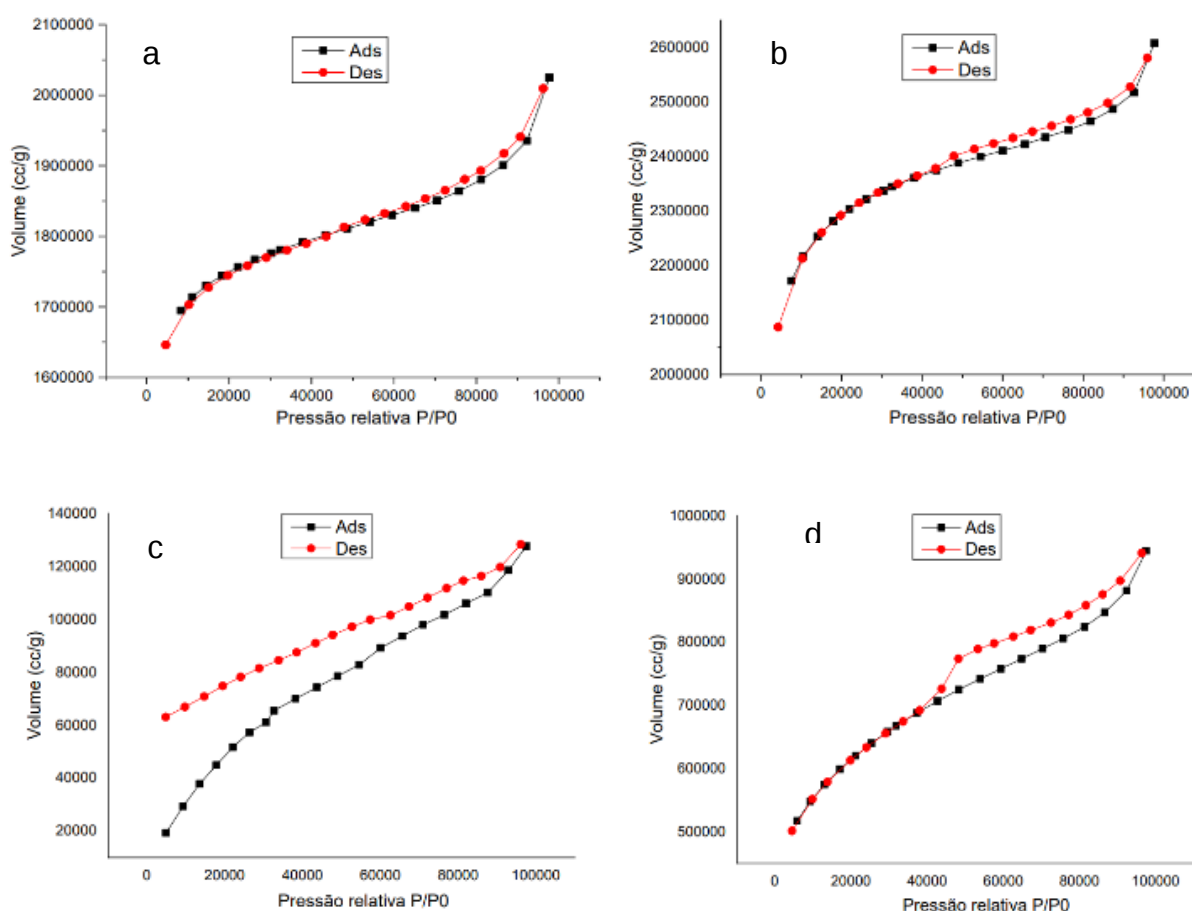
O carvão escolhido para etapa de ativação apresentou S_{BET} inicial igual a 3,1 m²/g. Machado *et al.* (2020) sintetizaram, por pirólise, um biocarvão a partir do bagaço de malte sem ativação, resultando em um carvão com área superficial de 6,51 m² g⁻¹. Franciski *et al.* (2018) ativaram carvão a base de bagaço de malte fisicamente por CO₂, obtendo uma área superficial de 80 m² g⁻¹. Nasrullah *et al.* (2019) estudaram as propriedades texturais de carvões obtidos da casca de mangostão utilizando o ZnCl₂ como agente ativante e obtiveram uma área superficial de 559.74 m² g⁻¹. Dessa forma, constata-se que a ativação química aumenta a área superficial dos carvões (Tabela 12), assim como promove o desenvolvimento de uma estrutura porosa.

O carvão ativado com H₃PO₄ na proporção 1:1 apresentou uma baixa eficiência de adsorção quando comparada às demais. A área superficial do carvão ativado nessas condições indica que não houve o desenvolvimento de uma estrutura porosa que possibilitasse a remoção do corante. Além disso, ao ativar o carvão com H₃PO₄, o mesmo

adquire uma superfície de caráter ácido, o que leva a uma menor interação com a molécula do azul de metileno, um corante catiônico.

Por outro lado, os carvões ativados com KOH alcançaram as maiores eficiências de adsorção, sendo estas maiores que a do carvão comercial utilizado para comparação. Ao ativar o carvão com KOH são produzidos grupos funcionais básicos em sua superfície, o que favorece a interação com o azul de metileno, visto que a superfície do carvão ativado possui sítios carregados negativamente (OLIVEIRA, 2016).

Vale ressaltar que o material precursor utilizado (bagaço de malte) já apresentava uma eficiência de adsorção significativa, contribuindo para os resultados alcançados. A Figura 15 (a, b, c, d, e, f) apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K dos carvões ativados produzidos.



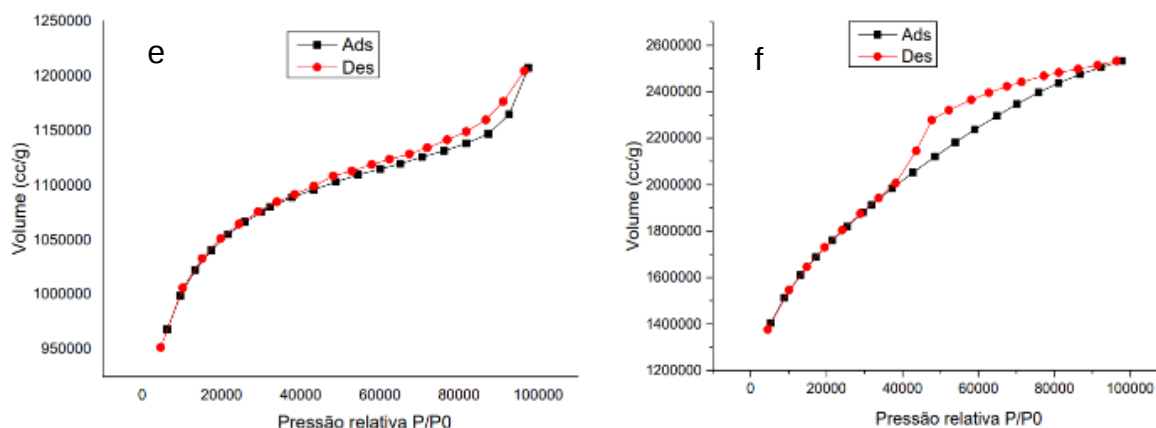


Figura 15. Isotermas de adsorção e dessorção dos carvões ativados.

Onde: a = KOH_A; b = KOH_B; c = H₃PO₄_A; d = H₃PO₄_B; e = ZnCl₂_A; f = ZnCl₂_B

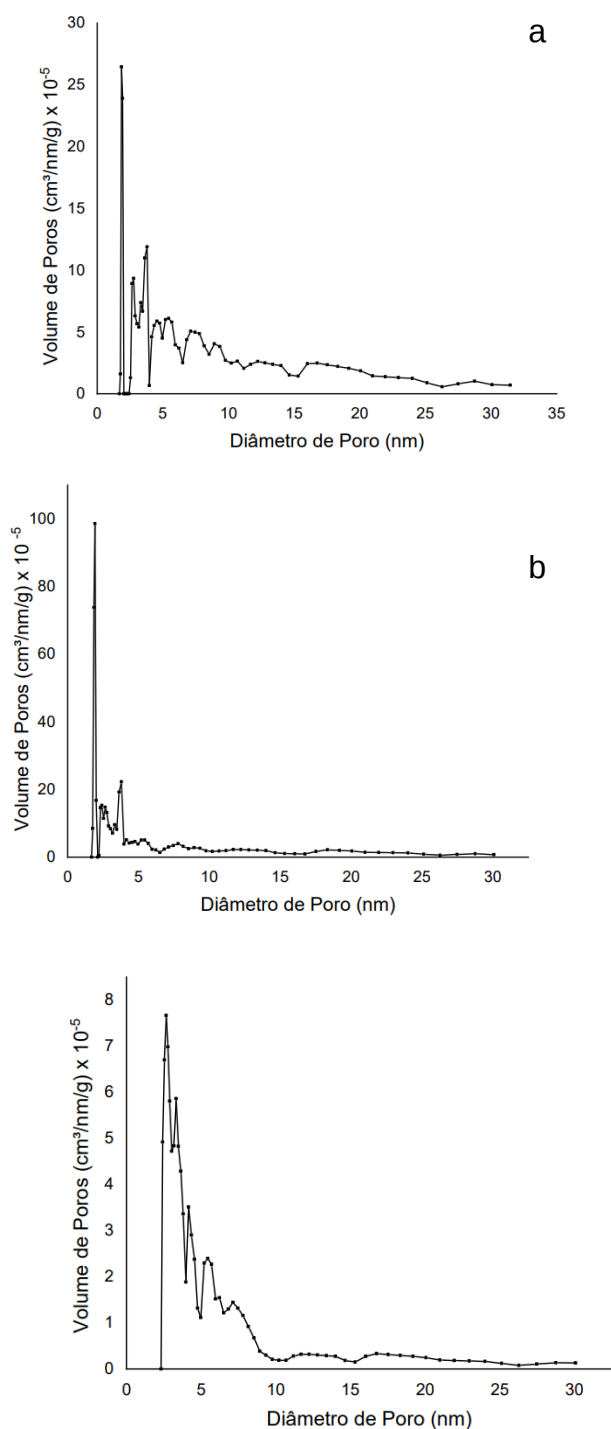
De acordo com a classificação de isotermas proposta por BET, tem-se que as isotermas obtidas são do tipo II, o que caracteriza um material mesoporoso. Nota-se nas curvas isotérmicas obtidas um ponto de inflexão, o que indica que houve a formação da monocamada e que se iniciará a adsorção multicamada. Na primeira região da curva, para pequenos valores de pressão relativa, há um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida. Após o preenchimento dos sítios mais ativos do carvão o gás passa a interagir com os demais sítios, iniciando a formação de camadas múltiplas no sólido (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Foi possível verificar nas isotermas obtidas a presença de histerese, o que também é um indicativo da presença de mesoporos, característica importante no processo de adsorção de corantes como o azul de metileno, de tamanho molecular maior (MORAIS *et. al.*, 2019). Nota-se que as histereses são mais acentuadas nos carvões ativados com H₃PO₄ (2:1) e ZnCl₂ (2:1), o que pode ser associado a um volume maior de mesoporos (BOLIGON, 2015). Essa característica contribui para as elevadas eficiências de adsorção observadas também nesses carvões.

Ao observar os carvões ativados com H₃PO₄, verifica-se a influência tanto da superfície química quanto da estrutura porosa do carvão no processo de adsorção. Apesar da superfície química de caráter ácido, o carvão ativado com H₃PO₄ na proporção mássica 2:1 promoveu uma remoção significativa do corante. Esse fato pode estar atrelado ao aumento da proporção de agente ativante/carvão, que possivelmente contribuiu para um maior desenvolvimento de poros no material.

A Figura 16 (a, b, c, d, e, f) mostra as distribuições dos poros para os carvões

ativados. É possível observar em todas as amostras a predominância de mesoporos (diâmetros entre 2 e 50 nm), o que reforça a aplicabilidade dos carvões obtidos na adsorção de moléculas maiores, como corantes.



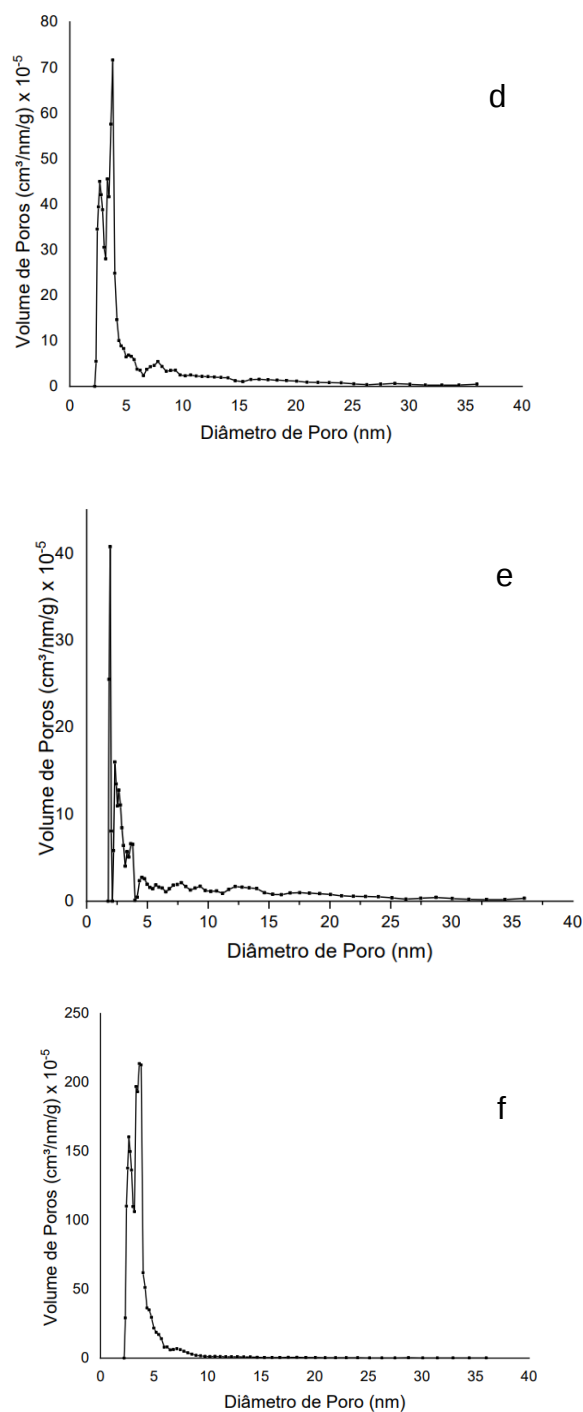


Figura 16. Distribuição do tamanho de poros dos carvões ativados

Onde: a = KOH_A; b = KOH_B; c = H_3PO_4 _A; d = H_3PO_4 _B; e = ZnCl_2 _A; f = ZnCl_2 _B

De acordo com teste F da ANOVA (Tabela 12), observa-se que os dois fatores tipo de agente ativante e proporção exerceram efeito significativo na área superficial (S_{BET}) dos carvões ativados, ao nível de 5% de probabilidade. A interação entre os fatores também foi analisada e exerceu efeito significativo sobre a área superficial dos adsorventes.

Tabela 18 – Análise de variância dos fatores “Tipo de agente ativante” e “proporção” de agente ativante para a variável resposta “Área superficial”

Fator	GL	QM	F	P*
Tipo de agente ativante	2	467496.355662	13259.105	0,000
Proporção	1	87559.464037	2483.357	0,000
Tipo de agente ativante * proporção	2	10539.728413	298.927	0,000
Erro	15	35.258515		

* Fatores com $p \leq 0,05$ são estatisticamente significantes, de acordo com o teste F da ANOVA

Como o objetivo deste trabalho foi utilizar o adsorvente com maior área superficial para os testes de adsorção com o corante azul de metileno, optou-se por utilizar o carvão ativado com KOH na proporção de 2:1 (massa de agente ativante:massa de carvão) para os estudos cinéticos e isotérmicos, bem como avaliar o efeito do pH nos testes de adsorção em batelada. O mesmo também foi o que apresentou uma maior eficiência de adsorção do corante nos testes preliminares.

Os materiais foram igualmente submetidos à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com os resultados apresentados nas Figuras 17.1 (biomassa) e 17.2 (hidrochar). Observe-se, nas imagens, que a biomassa exibe uma organização fibrosa e ordenada, característica dos materiais lignocelulósicos (DE ARAÚJO et al., 2020). Já o hidrochar revela a formação de microesferas com tamanhos irregulares e não uniformes.

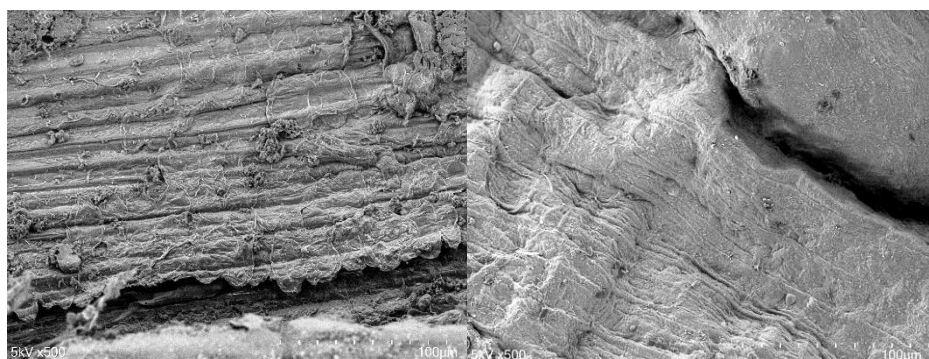


Figura 17.1. Microscopia eletrônica de varredura do Bagaço de Malte.

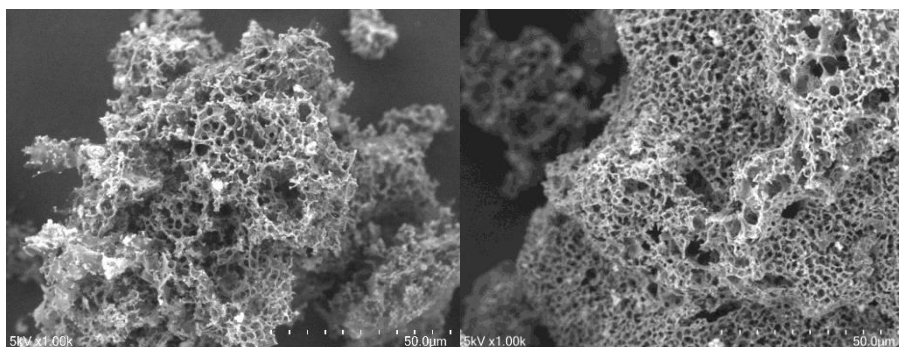


Figura 17.2. Microscopia eletrônica de varredura do Hidrochar (KOH 2:1).

4.3. Aplicação no corante azul de metileno

4.3.1. Ponto de Carga Zero

Além das características texturais, é de extrema importância analisar as propriedades químicas do carvão ativado. Assim, determinou-se o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) que consiste em um parâmetro de extrema importância para indicar o comportamento do material de acordo com o pH do meio. O ponto indica o pH do meio no qual a superfície do material terá um somatório de cargas neutro, ou seja, igual à zero, e por isso o nome. Dessa forma, torna-se possível prever os tipos de compostos que serão preferencialmente adsorvidos pelo material devido à carga de superfície.

Assim, ao realizar a metodologia proposta por Regalbuto e Robles (2004), construiu-se a tabela 19 onde explicita o pH inicial e final da mistura de solução e carvão.

Tabela 19 - Resultado do experimento de Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado

Amostra	pH _{inicial}	pH _{final}
1	1,03	1,01
2	1,99	2,25
3	3,05	4,06
4	4,02	5,74
5	5,05	6,09
6	6,01	6,58
7	7,05	7,18
8	8,02	7,2
9	9,09	7,39
10	9,99	7,4
11	11,02	8,49
12	12,06	11,86

Fonte: o autor

Considerando os valores de pH_{final} observados na tabela 2, percebe-se uma forte região

de tamponamento nas amostras 6, 7, 8 e 9. Assim calculou-se a média aritmética de mesmo e definiu-se o pH_{PCZ} igual a 7,15.

A fim de se perceber o comportamento do experimento e a região de tamponamento construiu-se o gráfico representado na figura 18 a seguir.

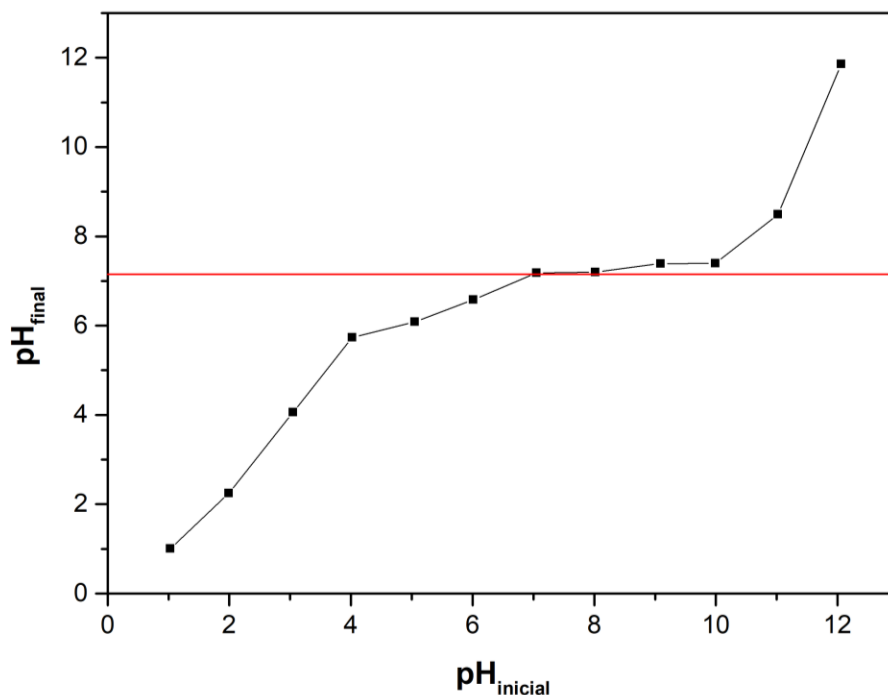


Figura 18. Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado

Fonte: o autor.

Conhecer o Ponto de Carga Zero de um carvão ativado é fundamental para aperfeiçoar o processo de adsorção, permitindo moldar as condições do meio de modo a se tornarem ideais para a adsorção para um composto específico.

Assim, em soluções com pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e preferencialmente adsorve-se um grande número de ânions de modo a balancear essas cargas. Por outro lado, quando a solução apresenta pH acima do pH_{PCZ} , a superfície, carregada negativamente, adsorve preferencialmente cargas positivas logo, corantes catiônicos tais como o azul de metileno são removidos do meio com maior eficiência.

4.3.1. Ensaio de pH

Intensificando então o estudo anterior, do pH_{PCZ} , foi realizado o ensaio de pH a fim de se investigar a influência na capacidade adsortiva do carvão ativado na remoção do corante catiônico, azul de metileno. Assim, submeteu-se as soluções de pH 4, 7,10 com mesma concentração inicial de azul de metileno inicial obtendo-se a capacidade adsortiva e a eficiência de remoção do corante. Os resultados foram explicitados na tabela 20 a seguir.

Tabela 20 - Resultado do Ensaio de pH realizado partindo-se de aproximadamente $C_0=300$ mg/L de azul de metileno.

pH	q_e (mg/gcarvão)	E(%)
4	329,19	52,25
7	324,12	53,59
10	365,22	65,39

Fonte: o autor.

A partir da tabela 20 é possível se perceber que, apesar de o pH neutro apresentou uma eficiência bem próxima do que em pH 4, porém relativamente maior. Ainda pode-se observar que ambos os pontos são inferiores ao pH 10. Resultado explicado pelo pH_{PCZ} visto que o ponto se encontra na região acima da de tamponamento e, portanto, com carga negativa, apropriada para adsorver corantes catiônicos como o azul de metileno, utilizado no experimento.

4.3.2. Cinética de Adsorção

A fim de se obter o tempo necessário para atingir o equilíbrio realizou-se o experimento da cinética de adsorção. Dessa forma, foi possível observar que o tempo de equilíbrio é aproximadamente superior a 3000 segundos, ou seja, 1 hora. Nota-se que com o tempo 30min, havia-se adsorvido apenas um terço (33,3%) de q_e máximo, observado no equilíbrio.

Para os ajustes, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem para o estudo, depois de feita a integração da equação diferencial deles. Embora seja muito usual utilizar-se de uma linearização das equações do modelo após a integração, a fim de simplificar os cálculos para se obter os parâmetros das equações referentes aos mesmos, o processo de linearização altera as variáveis independentes- dependentes, podendo carregar nesse processo a propagação de erros na estimativa dos parâmetros (WANG e GUO, 2020). Dessa forma, as regressões foram realizadas na sua forma não linear, com o auxílio do software Origin Pro 6, visto que de maneira não linear as estimativas podem ser

consideradas mais consistentes e precisas para os parâmetros do modelo. (EL-KHAIARY, MALASH e HO, 2010).

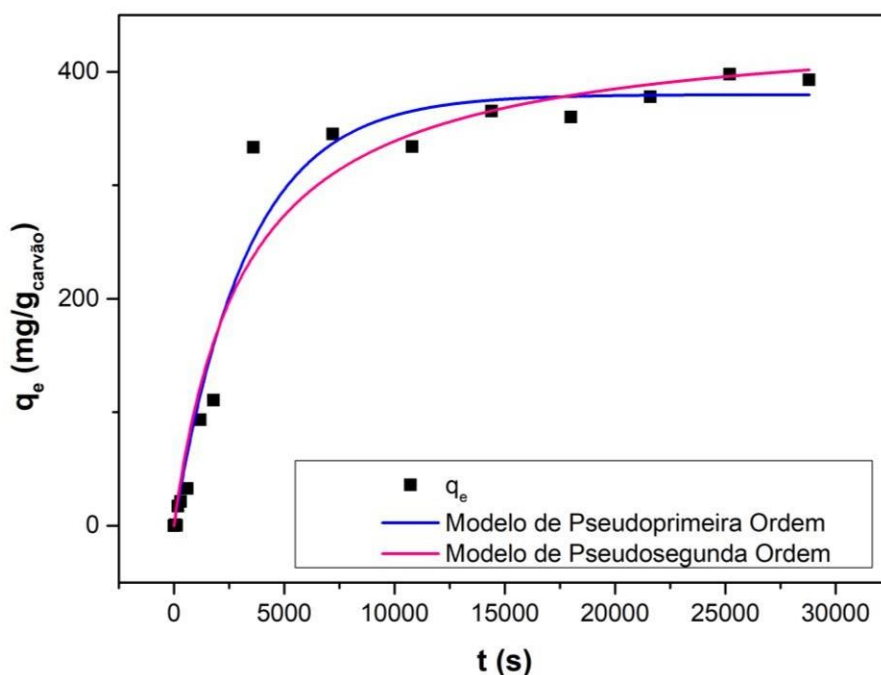


Figura 19. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais obtidos para adsorção do azul de metileno com o carvão ativado.

Fonte: o autor.

A figura 19 ilustra os dados experimentais obtidos, juntamente com os ajustes do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os parâmetros de cada modelo foram registrados na tabela 4 a seguir. Pode-se perceber pelos resultados obtidos que o modelo que mais se ajustou, de acordo com o R^2 foi o de pseudo-primeira ordem, apesar de o parâmetro para ambas as modelos serem muito próximos. Observando o gráfico, uma possível suposição a respeito de os dois modelos terem bons ajustes foi que a pseudo-primeira ordem descreveu bem o estágio inicial e intermediário do experimento, porém para o estágio final, ou seja, tempos mais elevados, foi possível observar um bom ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 21- Variáveis resultantes das regressões não lineares aplicadas ao ensaio de cinética de adsorção.

Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda ordem	
q_e	379,90	q_e	445,65
k_1	$3,02 \cdot 10^{-4}$	k_2	$7,01 \cdot 10^{-7}$
R^2	0,9695	R^2	0,9600

Fonte: o autor

4.3.3. Isotermas

Os modelos de isoterma Langmuir, Freundlich e linear foram ajustados aos dados experimentais de adsorção, cujos adsorventes foram os três produtos de cada uma das etapas da produção do carvão: bagaço de malte seco, hidrocarvão e carvão ativado. Assim, estabelece-se uma relação de q_e e C_e (concentrações finais no equilíbrio) a fim de se obter o melhor ajuste, sendo o valor de R^2 o principal parâmetro para tal análise.

4.3.3.1. Isoterma do Bagaço de Malte Seco

A isoterma do bagaço de malte seco foi realizada na temperatura ambiente de modo que os pontos experimentais foram registrados na tabela 22 a seguir.

Tabela 22 - Dados experimentais da isoterma do bagaço de malte seco.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g _{carvão})	Eficiência de Remoção
12,5	2,98	7,18	23,87%
15	3,30	8,85	77,99%
25	6,27	13,45	74,92%
50	12,09	29,10	75,81%
75	26,28	38,59	64,97%
100	44,77	42,77	55,23%
150	65,12	66,12	56,58%
250	157,42	68,70	37,03%
300	252,75	36,99	15,75%
400	335,41	47,40	16,15%
500	460,68	30,84	7,86%
600	539,56	46,85	10,07%
750	694,68	43,51	7,38%

Fonte: o autor.

Assim, ajustando as concentrações de equilíbrio registrando-as em um gráfico explícito na figura 10, juntamente as curvas descritas de acordo com as melhores regressões não-lineares correspondentes aos modelos de Langmuir, Freundlich, e Linear, construído no software Origin Pro 6.

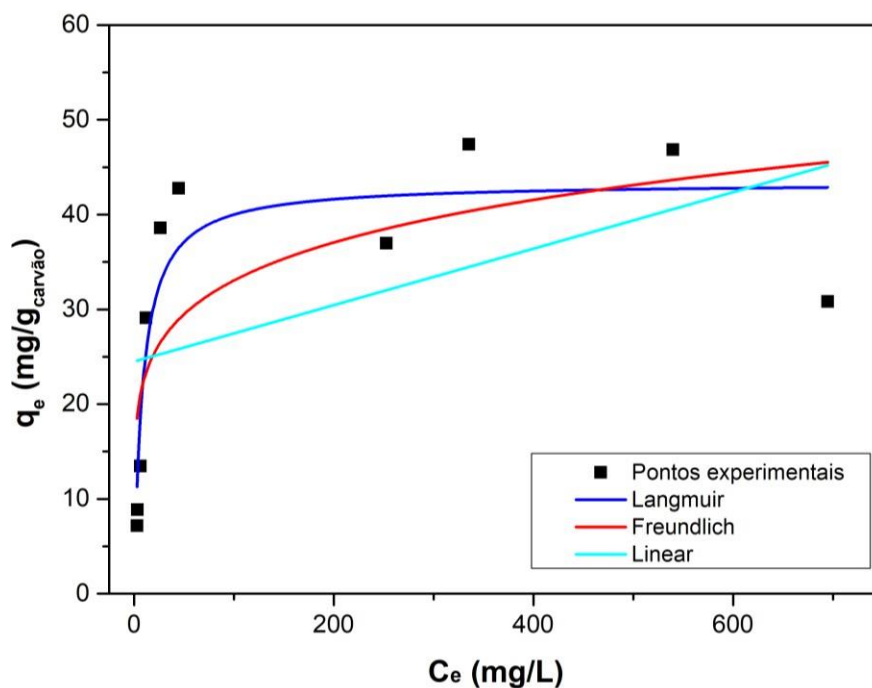


Figura 20. Isotherma de adsorção do bagaço de malte seco.

Fonte: o autor

Tabela 23 – Equações dos modelos de isotermas ajustadas obtidas para o bagaço de malte seco.

	Langmuir	Freundlich	Linear
Equação	$q = \frac{43,39 \cdot 0,12 \cdot C_e}{1 + 0,12 \cdot C_e}$	$q = 15,43 \cdot C_e^{\frac{1}{6,05}}$	$q = 0,03 \cdot C_e + 24,48$
R²	0,8131	0,5044	0,1512

Fonte: o autor.

4.3.3.2. Carvão Neutro

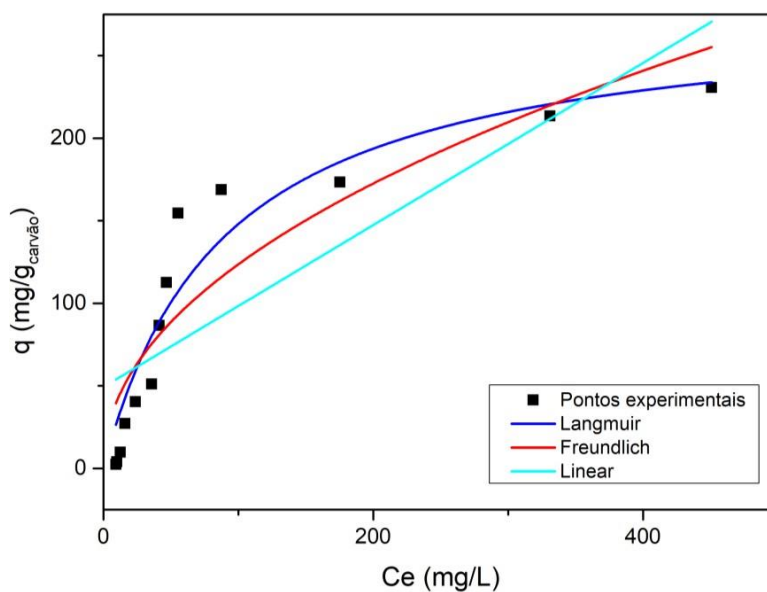
Repetindo-se o mesmo processo, porém com o adsorvente carvão neutro, construiu-se a tabela 24 com os resultados experimentais da isoterma.

Tabela 24: Dados experimentais da isoterma do carvão neutro.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/gcarvão)	Eficiência de Remoção
12,5	9,33	2,49	74,61%
15	9,96	4,03	66,40%
25	12,47	9,78	49,87%
50	15,87	27,25	31,74%
75	23,68	40,37	31,58%
100	35,83	51,03	35,83%
150	41,37	86,65	27,58%
200	46,73	112,60	23,36%
250	55,38	154,62	22,15%
300	87,39	168,91	29,13%
400	175,30	173,51	43,82%
500	275,09	174,69	55,02%
600	330,94	213,54	55,16%
750	450,86	230,77	60,11%

Fonte: o autor.

A figura 20 contém o gráfico formado pelos pontos experimentais de concentrações no equilíbrio para a isoterma do carvão neutro juntamente com os traços das equações ajustadas de acordo com cada modelo mencionado. A equação resultante em cada um dos ajustes encontra-se na tabela 25 a seguir, onde se observa o melhor ajuste dado pela isoterma de Langmuir, cujo R^2 foi maior do que 0,9.

**Figura 21.** Isotherma de adsorção do carvão neutro

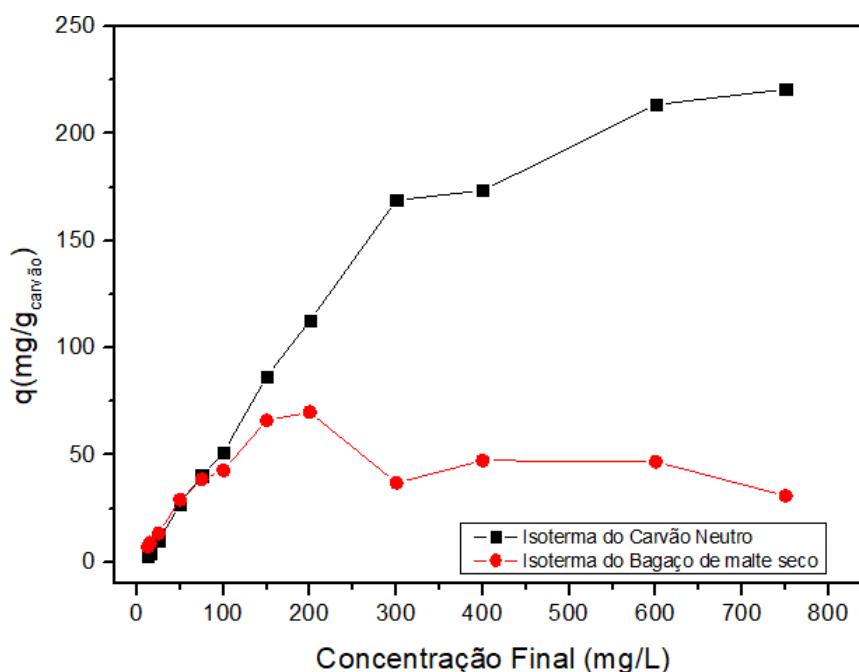
Fonte: o autor.

Tabela 25 – Equações dos modelos de isotermas ajustadas obtidas para o carvão neutro.

	Langmuir	Freundlich	Linear
Equação	$q = \frac{280,15.0,01.C_e}{1 + 0,01.C_e}$	$q = 13,47.C_e^{\frac{1}{2,08}}$	$q = 0,49.C_e + 16,75$
R²	0,9088	0,8162	0,6553

Fonte: o autor.

Devido às isotermas do bagaço de malte seco e do hidrocarvão foram obtidas partindo de mesmos parâmetros iniciais de concentração, foi possível a construção do seguinte gráfico onde é possível comparar os dados experimentais as duas isotermas de adsorção de maneira mais profunda. Assim, com o gráfico exposto na figura 21 trás a junção desses pontos. Através dele é possível observar que inicialmente os pontos apresentaram tendências muito parecidas, porém a partir da concentração de 150 mg/L o bagaço de malte seco atinge seu $q_{\text{máx}}$ e com isso, o gráfico tende a se tornar constante. Também permite verificar a elevação do $q_{\text{máx}}$ devido ao aumento da área superficial do material decorrente do processo de carbonização hidrotérmica.

**Figura 22.** Dados experimentais das dos ensaios de isoterma de bagaço de malte seco e carvão neutro.

Fonte: o autor.

4.3.24.3. Carvão Ativado

O carvão ativado, comparado aos demais produtos das outras etapas do processo de produção teve um aumento significativo de sua área de forma que, conseqüentemente ocasionaria uma maior capacidade de adsorção. Dessa forma, foi necessário aumentar a concentração de corante no meio para obter dados significativos, visto que as condições iniciais das duas isotermas construídas anteriormente seriam inconclusivas, pois o carvão reteria quase todo corante do meio na maioria dos pontos. Assim, aumentando-se as concentrações iniciais realizou-se o experimento da isoterma para o carvão ativado de modo que os dados obtidos foram registrados na tabela 9 a seguir.

Tabela 26: Dados experimentais da isoterma do carvão ativado.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g _{carvão})	Eficiência de Remoção
50	0,54	98,93	98,93%
75	0,56	148,29	99,25%
100	0,56	198,48	99,44%
150	0,65	298,11	99,57%
200	1,61	392,85	99,20%
300	109,70	378,32	63,43%
400	195,09	403,37	51,23%
500	314,99	364,18	37,00%
600	389,29	415,61	35,12%
700	551,25	291,09	21,25%
800	605,97	384,22	24,25%
900	711,09	356,43	20,99%
1000	875,71	247,10	12,43%
1250	1096,32	306,74	12,29%

Fonte: o autor.

É possível observar que até o quinto ponto do experimento a eficiência de remoção foi de praticamente 100% de retirada do corante do meio aquoso, dessa forma, para a construção do gráfico foi descartados alguns desses pontos, a fim de se obter um ajuste mais adequado e minimizar os erros. Desse modo, a figura 22 contém o gráfico formado pelos pontos experimentais de concentrações no equilíbrio para a isoterma do carvão ativado e seus respectivos traços das equações de cada ajuste.

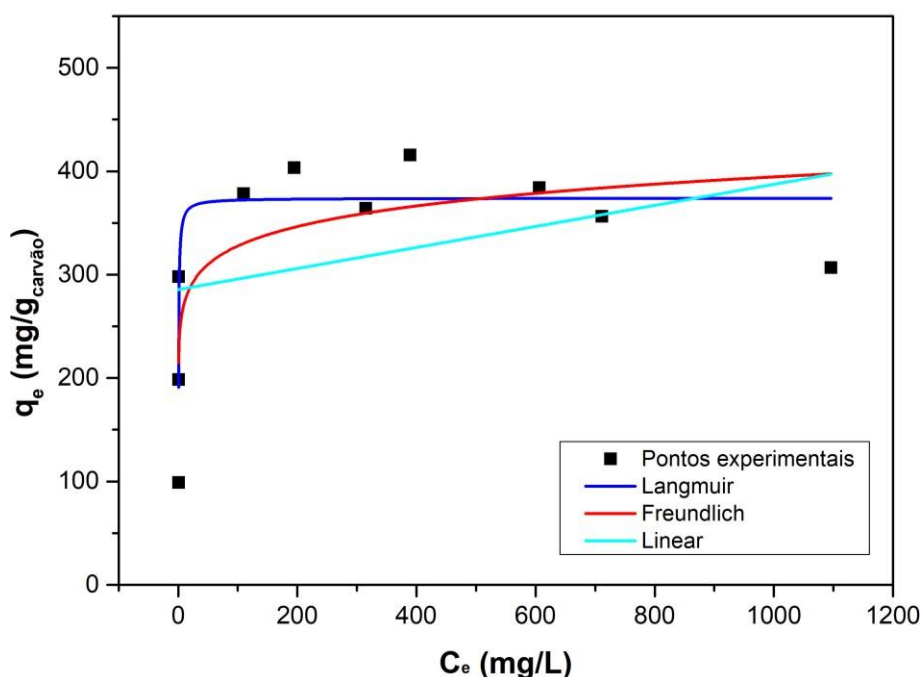


Figura 23. Isotherma de adsorção do carvão ativado. Fonte: o autor.

As equações ajustadas para cada modelo foram registradas na tabela 27. Para o carvão ativado o modelo de melhor ajuste manteve-se o de Langmuir, assim como os registrados nas isotermas do bagaço seco e de carvão neutro, registrando um R^2 próximo de 0,7.

Tabela 27 – Equações dos modelos de isotermas ajustadas obtidas para o carvão ativado.

	Langmuir	Freundlich	Linear
Equação	$q_e = \frac{373,99.1,94.C_e}{1 + 1,94.C_e}$	$q_e = 225,99.C_e^{\frac{1}{12,39}}$	$q_e = 0,10.C_e + 285,61$
R^2	0,7004	0,8162	0,0286

Fonte: o autor.

Na figura 24 foram apresentadas as fotos de antes e depois do procedimento experimental, ponto a ponto do resultado da isoterma de adsorção do carvão ativado de modo que, na imagem superior registrou-se o momento após a mistura do carvão com as soluções de azul nas suas respectivas concentrações iniciais e na inferior, capturou-se o momento após a retirada da mesa agitadora e leitura no espectro.



Figura 24. Fotos do antes e depois dos pontos experimentais da isoterma do carvão ativado. Fonte: o autor.

4.3.3.3. Evolução de $q_{\text{máx}}$ do modelo de Langmuir

Comparando-se os resultados das equações resultantes do modelo de Langmuir, um importante parâmetro desse modelo é o $q_{\text{máx}}$ (capacidade máxima de adsorção), assim, para os três materiais analisados construiu-se a tabela 28.

Tabela 28 – Comparativos dos parâmetros resultantes das regressões do modelo de Langmuir.

	$q_{\text{máx}}$ (mg/gcarvão)
Bagaço de malte seco	43,39
Carvão Neutro	280,15
Carvão Ativado	373,99

Fonte: o autor.

Assim, percebe-se que ao avançar nas etapas do processo de carvão ativado aumenta-se a capacidade máxima de adsorção, como esperado nos resultados demonstrados nesse trabalho, é o caso da área superficial BET cujo aumento da área foi bastante significativo comparando-se o carvão ativado com o bagaço de malte seco.

5. CONCLUSÃO

A caracterização do bagaço de malte demonstrou que se trata de um material adequado para o processo de conversão termoquímica, visto que apresentou baixo teor de cinzas e elevado teor de carbono fixo. Os parâmetros tempo e temperatura tiveram influência significativa na otimização da produção dos carvões via carbonização hidrotérmica tendo a eficiência de adsorção como variável resposta e o tempo reacional de 4 horas a 175 °C a melhor condição dentre as estudadas.

Na produção dos carvões ativados observou-se a forte influência do aumento da proporção do agente ativante. Os resultados mostram que os adsorventes produzidos possuem elevada área superficial e com predominância de mesoporos, sendo um material adequado para a adsorção de corantes como o azul de metileno. Os ensaios de adsorção realizados utilizando o método espectrofotométrico demonstraram resultados satisfatórios para utilização dos carvões ativados como material adsorvente quando comparados a um carvão ativado comercial.

As análises realizadas nesse estudo permitiram observar em cada uma das etapas de produção do carvão um aumento gradativo da área superficial BET, assim como o aumento da capacidade adsorptiva máxima demonstrado pelas isotermas de adsorção ($q_{máx}$), salientando a importância de cada uma dessas etapas. A síntese hidrotérmica desempenhou-se como um primeiro preparo do material para as posteriores etapas. Já a impregnação do carvão neutro com hidróxido de potássio demonstrou-se uma etapa crucial para todo o processo, pois elevou significativamente a quantidade de sítios ativos desse material, bem como aumentou o potencial de aumento da porosidade e área superficial do carvão que acontece na etapa posterior, a pirólise, dessa forma, tendo bons resultados com um curto período de fluxo de nitrogênio, de uma hora. Além disso, o tempo de equilíbrio demonstrado pelo ensaio de cinética de adsorção foi relativamente baixo de modo que, com aproximadamente uma hora, foi possível observar o equilíbrio do sistema.

O carvão ativado com KOH na proporção mássica 2:1 alcançou a maior eficiência na remoção do azul de metileno por apresentar a maior área superficial e superfície química de caráter básico. Desse modo, conclui-se que o bagaço de malte possui grande potencial como material precursor na produção de adsorventes alternativos, de forma mais econômica, eficiente e em concordância com questões da conservação do meio ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFREDO, A. P. C. et al. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, 2015.

ANDRADE, R. C de. **Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de material alternativo lignocelulósico**. Orientador: Cláudio Teodoro de Carvalho. 2014. 63f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Grande Dourados, Mato Grosso do Sul, 2014.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3172-89**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, West Conshohocken, PA, 2002.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1534-93**: Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, West Conshohocken, PA, 1998a.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E872-82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, West Conshohocken, PA, 1998c.

AYARI, Faouzi et al. Sol-gel derived mesoporous Cr/Al₂O₃ catalysts for SCR of NO by ammonia. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 3, p. 265-274, 2010.

AYGUN, 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 Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2-3, pp. 189-195, Dec.2003.

BANDOSZ, T. J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. **Nova Iorque: Elsevier**, 2006. 571 p. Available at: <https://www.elsevier.com/books/activated-carbon-surfaces-in-environmental-remediation/bandosz/978-0-12-370536-5>.

BARBOSA, M. C. .; ARAÚJO, F. P. da S. .; ALVES, A. P. S. .; MENDES, A. L. G. .; BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from **Nitrogen Isotherms**. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BATISTA, E. L. A., **Cerveja Artesanal: Uma revisão sobre o seu processo de produção e seu potencial antioxidante**. Orientador: Marcos de Souza Gomes. 2021. 28f. TCC (Graduação)

– Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas, 2021.

BELHACHEMI, M.; ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. p. 111–117, 2011.

BHARTI, V. et al. Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. **Environmental Research**, v. 171, p. 356–364, 2019.

BIRSAN, R. I. et al. Recovery of Polyphenols from Brewer ' s Spent Grains. **Antioxidants**, v. 8, n. 9, p. 380, 2019.

BERGAMINI, M. F.; KALINKE, C. *Biochar* quimicamente ativado: um inusitado material para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Ligados pela Química – DQ/UFPR**, 2020.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. Orientadora: Isabel Craveiro Moreira. 2010. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Londrina-PR, 2010.

BOREL, L. D. M. S. et al. An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, p. 105698, 2020.

BOSS, A. F. N. et al. Dielectric characterization of white birch – activated biochar composites : A sustainable alternative to radar-absorbing materials. *Journal of Composite Materials*, v. 54, n. 9, p. 1233–1244, 2019.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

BRUM, Sarah Silva et al. Preparation and characterization of activated carbon produced from coffee waste. **Química Nova**, v. 31, p. 1048-1052, 2008.

CANCELLIERE, R. et al. Biochar from Brewers ' Spent Grain : A Green and Low-Cost Smart Material to Modify Screen-Printed Electrodes. **Biosensors**, v. 9, n. 4, p. 139, 2019.

CERVBRASIL - Associação Brasileira da Indústria da Cerveja. Disponível em: <http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/mercado-ervejeiro/>. Acesso em: 11 de jan. de 2023.

CORREA, C. R. et al. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of

biomass structural components and inorganic compounds on the char properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 140, n. March, p. 137–147, 2019.

COSTENARO, R. et. al. **Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos.** 2010.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems.** 2^a ed. Nova Iorque: Cambridge University, 1997.

DE ARAÚJO, T. P. et al. Activated hydrochar produced from brewer ' s spent grain and its application in the removal of acetaminophen. **Bioresource Technology**, v. 310, n. April, 123399, 2020.

DE COSTA, Patrícia D.; FURMANSKI, Luana M.; DOMINGUINI, Lucas. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DE MEDEIROS, VITOR CATALDO ANDRADE. [en] **Hydrothermal liquefaction of malt bagasse biomass for bio-oil and biochar production.** 2019. Tese de Doutorado. Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

DOTTO, G. L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana.** Orientador: Luiz Antônio de Almeida Pinto. 2010. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. Rio Grande-RS, 2010.

DU, L. et al. Towards the Properties of Different Biomass-Derived Proteins via Various Extraction Methods. **Molecules**, v. 25, n. 3, p. 488, 2020.

EL-KHAIARY, M.I.; MALASH, G. F.; HO, Y. S. On the use of linearized pseudo- second-order kinetic equations for modeling adsorption systems, **Desalination**. 257 (2010) 93–101.

EWU, D. D.; BOAKYE, P.; WOO, S. H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. *Bioresource Technology*, v. 224, p. 206–213, 2017

FANG, J. et al. Chemical activation of hickory and peanut hull hydrochars for removal of lead and methylene blue from aqueous solutions. *Chemical Speciation & Bioavailability*, v. 29, n. 1, p. 197–204, 2017.

FANG, J. et al. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 57, p. 15–21,

2018.

FERREIRA, A. M. et al. Biosourced Disposable Trays Made of Brewer ' s Spent Grain and Potato Starch. **Polymers**, v. 11, p. 923, 2019.

FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 2004.

FLORENCE, N.; NAOREM, H. Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent : A spectroscopic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 255–258, 2014.

FRANCISKI, M. A. et al. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 2018.

FRANCISKI, M. A. et al. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 1 ago. 2018.

FRANCISKIEVICZ, A. C; NICOLIN, D. J.; SOUZA, F. Reaproveitamento do bagaço de malte na biossorção do corante têxtil neolan preto WA. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 16, n. 41 2020.

FU, J. et al. Study on the evolution pattern of the chemical structure of Fenton pretreated lignin during hydrothermal carbonization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107184, 1 abr. 2022.

GAO, Y.; YUEN, Q.; XU, S.; GAO, B. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared y activation with different alkali salts. **Materials Letters**, v. 146, 34–36, 2015.

GIORDANNI, P. R. Utilização de eletrodos de sacrifício de ferro na eletrofloculação do efluente de indústria cosmética: avaliação da eficiência de tratamento. **Cerro Largo**, 2017.

GONÇALVES, G. C.; FRANZ, R.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T.; FIAMETTI, K. G.; SILVA, G. M. C.; "Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão", p. 8228-8236 . In: **Anais do XX Congresso**

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. CORANTES TÊXTEIS. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v.23, n.1, 2000, pp.71-78.

HAMED, M. M.; AHMED, I. M.; METWALLY, S. S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 2370–2377, 2014.

HAYASHI, Y. Pot economy and one-pot synthesis. **Chemical Science**, v. 7, n. 2, p. 866–880, 2016.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999. Disponível em: . Acesso em: 25 de outubro de 2023.

HO, Y.S.; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015

HOSTERT, Leandro. **Caracterização de mecanismos de adsorção/MXOY-Nb₂O₅ (M= Ce, La e Al) pela técnica de adsorção/dessorção de N₂**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

HUGHES, G. Cerveja feita em casa: tudo sobre os ingredientes, os equipamentos e as técnicas para produzir a bebida em vários estilos. São Paulo: **Publifolha**, 2014

ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-1113-20927-174593

JUCHEN, P. T. et al. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7111–7118, 1 dez. 2018.

JUNIOR, A. AD.; VIEIRA, A. G.; FERREIRA, T. P. Processo de Produção de Cerveja. **Revista Processos Químicos**, v. 3, n. 6, p. 61-71, 1 jul. 2009.

KHAN, N.; MOHAN, S.; DINESHA, P. Regimes of hydrochar yield from hydrothermal degradation of various lignocellulosic biomass: **A review**. 2020.

KINNEY, T. J. et al. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, p. 34–43, 2012.

L.M.M. Machado, S.F. Lütke, D. Perondi, M. Godinho, M.L.S. Oliveira, G.C. Collazzo, G.L. Dotto

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LEAL, Paulo. V. B; GREGÓRIO, Airton M; OTONI, Emiret; SILVA, Paulo R. da; KRAUSER, Maíke de O; HOLZBACH, Juliana C. Estudo da Adsorção do Corante Azul de Metileno em Resíduos de Babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. Gurupi, v. 3, n.4, p. 166-171, Nov. 2012.

LIBRA, J. A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.

LIU, Z. et al. Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review *. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115910, 2021.

LOPES C. W., et. al. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva**, Erechim. v.37, n.139, p.27-35, set. 2013..

LOPES C. W., et. al. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva**, Erechim. v.37, n.139, p.27-35, set. 2013. Disponível em:<https://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/139_360.pdf>. Acesso em: 30 de maiode 2023.

LOPES, G. K. P. et al. Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 103001, 1 mar. 2021.

LOPES, P. H. L. *et al.* Preparação e caracterização de materiais carbonáceos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da celulose. **Encontros Universitários da UFC**. v. 1. n.1, 2016.

LOPES, R. P. L; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, 2 set. 2020.

LOPES, R. P.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, p. 213585, 2021.

MACHADO, L. et al. Produção de char a partir da pirólise de um sub-produto da indústria cervejeira. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 10, n. 2, mar. 2020.

MACHADO, L. M. M. et al. Treatment of effluents containing 2-chlorophenol by adsorption onto chemically and physically activated biochars. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, 1 dez. 2020.

MACHADO, Lauren MM et al. Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. **Waste Management**, v. 113, p. 96-104, 2020.

MAIA, C. M. B. de F. **Produção de biocarvões por pirólise lenta: potencial agrícola e ambiental**. 2013.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ANUÁRIO DA CERVEJA 2020.

MAPA. Anuário da Cerveja 2020. [s.l: s.n.]

MARCELINO, Nayara Valéria Assis; CUBA, Renata Medici Frayne; TERAN, Francisco JAVIER CUBA. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, p. 669-681, 2021.

MARIUZZA, D. et al. Impact of Co-Hydrothermal carbonization of animal and agricultural waste on hydrochars' soil amendment and solid fuel properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 157, p. 106329, 1 fev. 2022.

MARSARIOLI, M. **Identificação e avaliação de geração de resíduos em processo de produção de cerveja em microcervejaria e proposição de reutilização**. Orientadora: Simone Stülp. 2019. 70f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Sistemas Ambientais Sustentáveis, Universidade do Vale do Taquari - Univates, Lajeado, 2019.

MASOUMI, S. et al. Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 939, 2 ago. 2021.

MASSARDI, M. M.; MASSINI, R. M. M.; SILVA, D. DE J. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 1, p. 0083–0091, 27 fev. 2020.

MASSARDI, M. M.; MASSINI, R. M. M.; SILVA, D. DE J. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 1, p. 0083–0091, 27 fev. 2020. Disponível em:.. Acesso em: 03 de nov. de 2022.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M. de; SERVULO, E. F. C. Caracterização de resíduos cervejeiros. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015. p. 3805-3812.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M. de; SERVULO, E. F. C. Caracterização de
McCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica: Edigrafos, S.A. Spain, 1998.

MENEGHINI, A. et al. Tratamento numérico e ensaios experimentais da remoção de fenol em reator batelada e coluna de leito fixo utilizando carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 4, p. 603–612, 11 ago. 2021.

MESSERSCHMIDT, P.H.Z. **Sistematização de conhecimentos para o projeto de fermentadores de cerveja**. 2015.78p. Monografia (Graduação) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MILDEMBERG, A. N. Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno. 2019.

MILDEMBERG, A. N. Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno. 2019.

MORAIS, R. M. et.al. Produção e desempenho de carvão ativado fisicamente a partir de *Bambusa vulgaris*. 2019.

MORAES, S. L. DE et al. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 4, p. 58–73, 2017.

MUSSATTO, S. I. Brewer's spent grain: A valuable feedstock for industrial applications. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 7, p. 1264–1275, 2014

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2020.

NASCIMENTO, R. F.; MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G S C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASRULLAH, Asma et al. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 1190-1200, 2019.

NOGUEIRA, G. D. R. Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (malpighia emarginata d.c.): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação.

NOGUEIRA, G. D. R. Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (malpighia emarginata d.c.): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação. Disponível em:< <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/28921/1/CarbonizacaoHidrotermicaResiduos.pdf>>. 2020. Acesso em: 25 de outubro de 2022.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 263–271, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.067>.

ODA, T. Y. R.; REZENDE, A. A. P.; SOUSA, R. C. S.; SILVA, C. M.; PEREIRA, A. C.

ODA, Tatiana Yuri Ramos et al. Carvão derivado de lodo de fábrica de celulose ativado com fonte alternativa de produtos químicos e sua aplicação no tratamento de efluentes – uma abordagem para valorização de subprodutos. **Revista de Gestão Ambiental**, v. 298, p. 113477, 2021.

OLIVEIRA, V. M. **Estudo da porosidade de pelotas de minério de ferro para altos-fornos através de adsorção física**. Orientador: Wander Luiz Vasconcelos. 2010. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Belo Horizonte - MG, 2010.

OLIVEIRA, G. F. **Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu**. Orientador: Cláudio Teodoro de Carvalho, 2016. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Dourados – MG, 2016.

PALMER, J.J. **How to brew: everything you need to know to brew beer right the first time**. 3rd ed. Boulder: Brewers Publications, 2006. 330p.

PARSHETTI, G. K.; HOEKMAN, S. K.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 683–689, 2013.

PEGO, M. F. F. **Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona**. Orientadora: Maria Lucia Bianchi. 2016. 77f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2016.

PIMENTA, L. B. et al. A história e o processo da produção da cerveja: uma revisão. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 37, n. 3, p. 26715, 2020.

PIMENTA, L. B. et al. **A história e o processo da produção da cerveja: uma revisão**. Cadernos de Ciência & Tecnologia, v. 37, n. 3, p. 26715, 2020.

RECH, K. P. M; ZORZAN, V. **Aproveitamento de resíduos da indústria cervejeira na elaboração de cupcake**. 2017.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois: Chicago, 2004.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. Orientador: Rafael Cardoso Seiceira. 2013. Monografia (Especialista) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas. Rio de Janeiro-RJ, 2013.

resíduos cervejeiros. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015. p. 3805-3812. Disponível em: . Acesso em: 01 de novembro. de 2022.

ROCHA, D. N. et al. Improving biofuel production by thermochemical conversion of defatted *Scenedesmus obliquus* biomass. *Journal of Cleaner Production*, 275, 124090, 2020. >. Acesso em: 20 de jul. de 2022.

SANDERSON, K.; ORIENTE, A.; BOLDO, E.M. Controle estatístico da etapa fermentativa no processo de produção da cerveja. *Biochemistry and Biotechnology Reports*, v.3, p.73-84, 2010.

SILVA, M.I. da; SILVA, G.R. da; ALVES, J.E. de A.; MARTINS, J.N. Caracterização

SOMBRA, K. E. S. et al. BIOCHAR: RESGATE DE UMA IMPORTANTE FERRAMENTA

NO MANEJO DE SOLOS. In: Extensão Rural em Foco: Apoio à Agricultura Familiar, Empreendedorismo e Inovação v.1. [s.l: s.n.]. p. 136–145.

SOUSA, R. de C. S. .; FARIA, W. L. da S. .; ZUNIGA, A. D. G. . Produção de carvão ativado a partir de bagaço de malte com ativação química utilizando diferentes agentes ativante. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 11, n. 11, p. e324111133766, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i11.33766.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

TOZETTO, L. M. **Produção e caracterização de cerveja artesanal adicionada de gengibre (*Zingiber officinale*)**. Orientadora: Maria Helene Giovanetti Canteri. 2017. 80f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

TRAZZI, Paulo André et al. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 875-887, 2018.

VERDE, A. A. et al. Destino sustentável de resíduos de cervejaria artesanal: um estudo de casa em uma granja de suínos. **Revista Valore**, v. 4, p. 84-93, nov. 2019.

VIANA, M. M. Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

VIERA, V. B.; PIOVESAN, N. Avanços e desafios de nutrição 4. 2019. **Waste Manag.**, 113 (2020), pp. 96-104, [10.1016/j.wasman.2020.05.038](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.038)

VIERA, V. B.; PIOVESAN, N. Avanços e desafios de nutrição 4. 2019. Disponível em: < <https://www.atenaeditora.com.br/post-artigo/13325>>. Acesso em: 03 de nov. de 2022.

W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. de A. (Coord.). **Biotecnologia na produção de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. Cap.4, p.91-144. (Biotecnologia Industrial, v.4).

WANG, J.; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, J. Hazard. Mater. 390 (2020) 122.

APENDICE A**8.1 Curva de Calibração de Azul de Metileno no espectrofotômetro**

Foram preparadas soluções de azul de metileno em diferentes concentrações conhecidas e realizou-se a leitura das absorbâncias no comprimento de onda de 665 nm no espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UVmini-1240).

Fonte: Elaboração própria.

A curva de calibração é apresentada no gráfico da Figura 24.

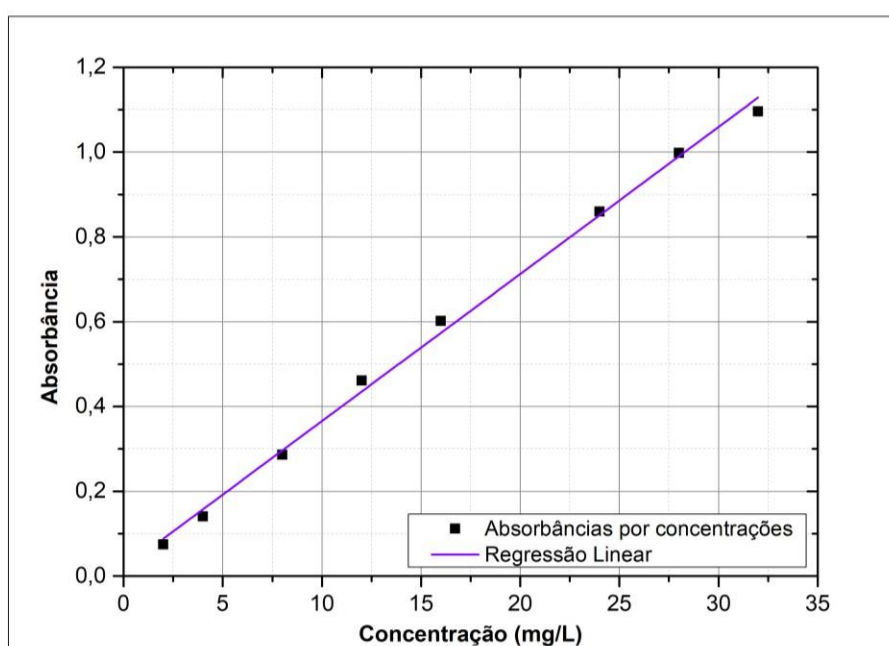


Figura 24- Curva de calibração para o azul de metileno. Fonte: Elaboração Própria.

A curva de calibração foi obtida ajustando-se os dados da tabela 12 em uma regressão alinear, que resulta na equação 9, cujo coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,99649, registrando uma boa correção entre as medidas.

$$Abs = 0,03469.C - 0,01852 \quad (9)$$

7. ANEXOS

7.1. Curva de calibração para o espectrofotômetro

A curva de calibração foi obtida a partir de leituras de absorbância, no comprimento de onda de 665nm, das soluções de azul de metileno com concentrações conhecidas. Os valores de absorbância para cada concentração são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Absorbância do azul de metileno em diferentes concentrações

Concentração (mg/L)	Absorbância (nm)
1	0,013
2	0,029
4	0,057
5	0,082
8	0,128
10	0,161
12	0,204
15	0,267
20	0,352
40	0,696

A partir dos dados da Tabela 13, construiu-se a curva de calibração para o azul de metileno. O coeficiente de determinação (R^2) para o ajuste linear foi de 0,999. O ajuste obtido é dado pela Eq. 10.

$$Abs = 0,0177C \left(\frac{mg}{L} \right) - 0,0081 \quad (10)$$

A curva de calibração é apresentada na Figura 15

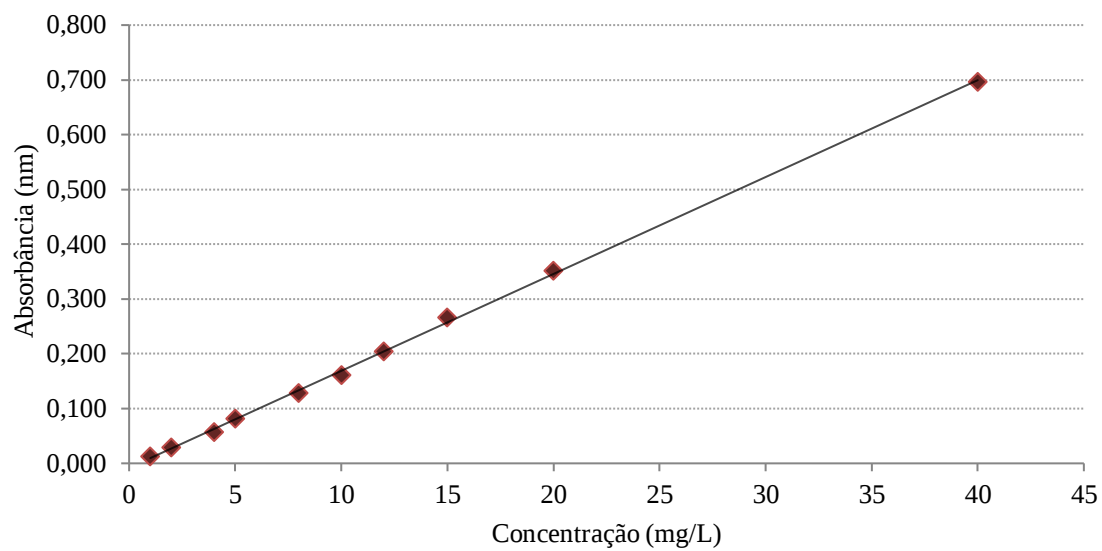


Figura 25. Curva de calibração para o azul de metileno em 665 nm.