

## **Produção de carvão ativado a partir de bagaço de malte com ativação química utilizando diferentes agentes ativante**

Production of activated carbon from malt bagasse with chemical activation using different activating agents

Producción de carbón activado a partir de bagazo de malta con activación química utilizando diferentes activantes

Recebido: 05/08/2022 | Revisado: 14/08/2022 | Aceito: 15/08/2022 | Publicado: 24/08/2022

### **Mariana Carvalho Barbosa**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0391-9859>  
Universidade Federal do Tocantins, Brasil  
E-mail: [maricarvalhob@gmail.com](mailto:maricarvalhob@gmail.com)

### **Fernanda Pereira da Silva Araújo**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2906-7594>  
Universidade Federal de Viçosa, Brasil  
E-mail: [fernanda.p.araujo@ufv.br](mailto:fernanda.p.araujo@ufv.br)

### **Angélica Priscila Santos Alves**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0183-7860>  
Universidade Federal de Viçosa, Brasil  
E-mail: [angelica.alves@ufv.br](mailto:angelica.alves@ufv.br)

### **Ana Luísa Gonçalves Mendes**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2656-080X>  
Universidade Federal de Viçosa, Brasil  
E-mail: [ana.mendes3@ufv.br](mailto:ana.mendes3@ufv.br)

### **Rita de Cássia Superbi Sousa**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9029-939X>  
Universidade Federal de Viçosa, Brasil  
E-mail: [rita.sousa@ufv.br](mailto:rita.sousa@ufv.br)

### **Wagner Luís da Silva Faria**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0996-5779>  
Universidade Federal de Viçosa, Brasil  
E-mail: [wagner.faria@ufv.br](mailto:wagner.faria@ufv.br)

### **Abraham Damian Giraldo Zuniga**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0732-1408>  
Universidade Federal do Tocantins, Brasil  
E-mail: [abraham@uft.edu.br](mailto:abraham@uft.edu.br)

### **Resumo**

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, alcançando aproximadamente 14 bilhões de litros por ano. Se por um lado a 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 teve como objetivo em investigar o aproveitamento do bagaço de malte por meio da produção de carvão via síntese hidrotérmica com posterior ativação química por pirólise. Primeiramente, 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, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e ZnCl<sub>2</sub>) em duas proporções mássicas (1:1 e 2:1) para produção dos carvões ativados. As diferentes condições foram avaliadas em termos de área superficial (S<sub>BET</sub>) e eficiência de adsorção. A ativação química foi capaz de aumentar a área superficial dos carvões em aproximadamente 200 vezes. O carvão ativado com KOH apresentou melhor desempenho na remoção do corante, alcançando uma eficiência de 95,39% nas condições submetidas. O aumento na proporção do agente ativante levou a maiores eficiências na adsorção, visto que aumentou a área superficial dos carvões ativados. Todos os carvões apresentaram predominância de mesoporos, confirmada pelas isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e pela distribuição de tamanho dos poros.

**Palavras-chave:** Carbonização hidrotérmica; Adsorção; Carvão ativado; Resíduos; Corantes.

### Abstract

Brazil is the third largest beer producer in the world, reaching approximately 14 billion liters per year. If, on the one hand, the 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 aimed to investigate the use of malt bagasse through the production of coal via hydrothermal synthesis with subsequent chemical activation by pyrolysis. First, 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 methylene blue dye in aqueous solution. Subsequently, three activating agents (KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub>) were used in two mass proportions (1:1 and 2:1) for the production of activated carbons. The different conditions 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. Activated carbon with KOH showed better performance in removing the dye, reaching an efficiency of 95.39% under the conditions submitted. The increase in the proportion of activating agent led to greater adsorption efficiencies, as it increased the surface area of activated carbons. All coals showed a predominance of mesopores, confirmed by N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms and pore size distribution.

**Keywords:** Hydrothermal carbonization; Adsorption; Activated carbon; Waste; Dyes.

### Resumen

Brasil es el tercer mayor productor de cerveza del mundo, alcanzando aproximadamente 14 mil millones de litros por año. Si, por un lado, la expansión del sector cervecero en el país produce un aumento significativo en el PIB brasileño, también provoca impactos ambientales inherentes al proceso, ya que se producen diferentes residuos durante la producción y el principal es el bagazo de malta. Este trabajo tuvo como objetivo investigar el aprovechamiento del bagazo de malta a través de la producción de carbón mediante síntesis hidrotermal con posterior activación química por pirólisis. En primer lugar, se evaluaron los parámetros tiempo (4, 14 y 24 h) y temperatura (150, 175, 225 y 250 °C) de carbonización hidrotermal, teniendo como respuesta la eficiencia de remoción del colorante azul de metileno en solución acuosa. Posteriormente, se utilizaron tres agentes activadores (KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y ZnCl<sub>2</sub>) en dos proporciones másicas (1:1 y 2:1) para la producción de carbones activados. Las diferentes condiciones se evaluaron en términos de área superficial (SBET) y eficiencia de adsorción. La activación química pudo aumentar el área superficial de los carbones en aproximadamente 200 veces. El carbón activado con KOH mostró un mejor desempeño en la remoción del colorante, alcanzando una eficiencia del 95,39% en las condiciones presentadas. El aumento de la proporción de agente activador condujo a mayores eficiencias de adsorción, ya que aumentó el área superficial de los carbones activados. Todos los carbones mostraron un predominio de mesoporos, confirmado por las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> y la distribución del tamaño de los poros.

**Palabras clave:** Carbonización hidrotermal; Adsorción; Carbón activado; Desperdicio; Tintes.

## 1. Introdução

O Brasil está entre os três maiores fabricantes de cerveja do mundo, com 1383 cervejarias distribuídas em todo o território nacional, segundo dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2020). 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, que por sua vez, geram uma quantidade considerável de resíduos sólidos, causando impacto direto ao meio ambiente. Nas etapas iniciais do processo, o malte é transformado em “mosto pronto” para fermentação. Após essa etapa, tem-se a filtração do mosto, na qual se retira a fração sólida de resíduo, denominada bagaço de malte de cevada (Franciski et al., 2018).

Para cada 100 litros de cerveja são gerados cerca de 20 kg de bagaço de malte em base úmida. 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.

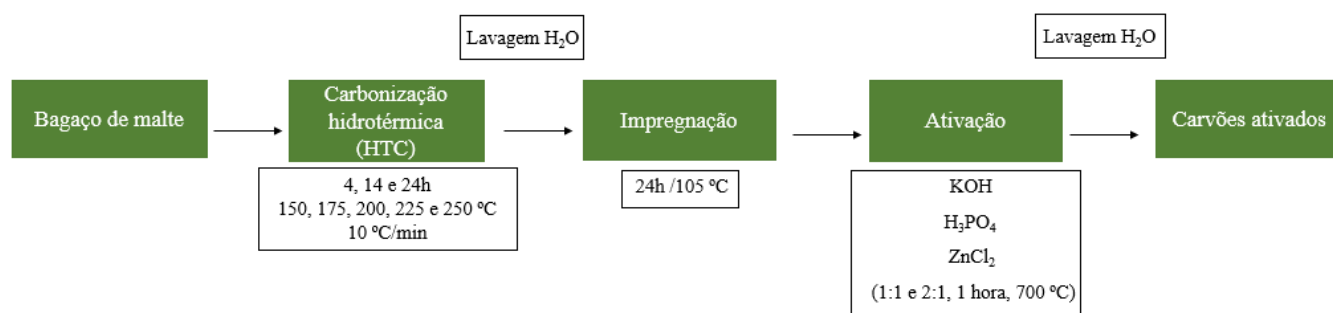
A produção de carvões ativados a partir de resíduos de biomassa vem sendo amplamente estudada e o bagaço de malte é considerado um potencial precursor, visto que é composto principalmente por celulose e hemicelulose, além de lignina e proteínas (Lopes et al., 2021). O carvão ativado é comumente empregado 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 (Wong et al., 2018; Machado et al., 2020). O foco das pesquisas têm sido estudar o desenvolvimento de novas técnicas de ativação usando agentes ativantes apropriados para materiais específicos (Bhatnagar et al., 2013). Diante disso, este trabalho avaliou a produção de um carvão a partir de bagaço de malte pelo método de carbonização hidrotérmica com posterior ativação por pirólise utilizando diferentes agentes ativantes.

## 2. Metodologia

### 2.1 Etapas de produção dos materiais

Na Figura 1 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 1.** Fluxograma das etapas de produção do carvão ativado.



Fonte: Autores (2022).

### 2.2 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 (UFV). O bagaço de malte utilizado é proveniente do *blend* dos maltes Pilsen e Carapils, da Cooperativa Agroindustrial Agrária. O bagaço obtido foi seco em estufa por 24 horas a 105°C. 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.

### 2.3 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. Em duplicata, fixou-se a proporção de 5g de biomassa para 60 mL de água deionizada (Jackowski et al., 2020). As autoclaves, em atmosfera inerte, 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 2.4. Após cada ensaio, os hidrocarvões foram lavados. 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 minutos 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.

## 2.4 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).

**Tabela 1.** Intervalo experimental e níveis das variáveis independentes.

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

Fonte: Autores (2022).

Os intervalos experimentais escolhidos para cada variável foram determinados de acordo com a literatura (Lopes & Astruc, 2020). A Tabela 1 mostra o intervalo experimental e os níveis das variáveis independentes.

**Tabela 2.** Matriz do Planejamento de *Doerhlet* para a carbonização hidrotérmica.

Ensaio	Codificado		Decodificado	
	x	y	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

Fonte: Autores (2022).

A matriz do planejamento é apresentada na Tabela 2, onde foi discriminado as variáveis codificadas e não codificadas de todo o planejamento. Para o tratamento dos dados foi utilizado o *Software Statistica* versão 8.0. Os resultados foram analisados com base na eficiência de adsorção, variável resposta adotada no experimento.

## 2.5 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. Essas condições foram obtidas através de testes preliminares.

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 eficiência de adsorção dos hidrocarvões produzidos foi calculada pela Eq. 1.

$$Eficiência (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (1)$$

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.

## 2.6 Ativação química do hidrocarvão

Para a etapa de ativação, a temperatura de 175°C e tempo reacional de 4 horas foram fixadas. Essas condições foram escolhidas a partir dos resultados observados nas etapas anteriores, pois o hidrocarvão produzido nessas condições foi, dentre os analisados, aquele que apresentou a maior eficiência na remoção do corante azul de metileno.

**Tabela 3.** Agentes ativantes selecionados para etapa de ativação.

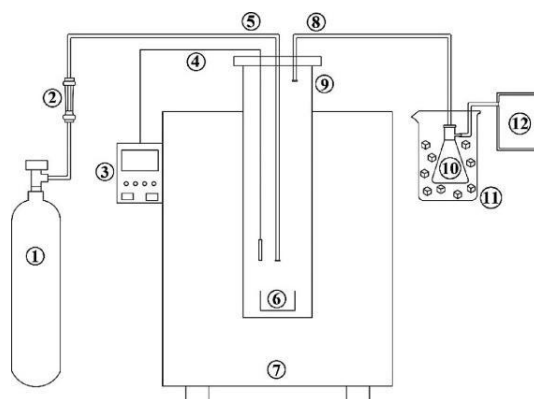
Agente ativante	Proporção mássica (massa ativante/massa hidrocarvão)
KOH	1:1
	2:1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1
	2:1
ZnCl <sub>2</sub>	1:1
	2:1

Fonte: Autores (2022).

O hidrocarvão obtido foi impregnado com os diferentes agentes ativantes nas proporções mássicas indicadas na Tabela 3 e água deionizada na proporção 25:1.

A mistura foi mantida em agitação constante por 1h e seca em estufa a 105°C durante 24h. Após a secagem, os hidrocarvões foram levados para a etapa de ativação por 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 2 (Rocha *et al.*, 2020). A etapa de pirólise foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV.

**Figura 2.** Esquema do reator utilizado para a pirólise.



(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. Fonte: Rocha *et al.* (2020).

A pirólise foi realizada a uma temperatura de 700°C, 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.

### 2.7 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 desgaseificadas 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). A distribuição do tamanho de poros e do volume de poros foram calculados pelo método DFT (*Density Functional Theory*). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFV.

### 2.8 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.

**Tabela 4.** 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
$H_3PO_4$ _A	3	$a_2$	$b_1$	20,07
$H_3PO_4$ _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

$a_1 = KOH$ ;  $a_2 = H_3PO_4$ ;  $a_3 = ZnCl_2$ ;  $b_1 = 1:1$  (ativante: hidrocarvão);  $b_2 = 2:1$  (ativante: hidrocarvão). Fonte: Autores (2022).

O planejamento seguiu uma matriz 3x2 (três agentes ativadores e duas proporções mássicas) para analisar a influência das variáveis (agentes ativantes e proporção) na produção dos carvões ativados (Tabela 4).

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Rendimento e eficiência de adsorção dos carvões obtidos na 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 seco, e pode ser dado pela Eq. 2.

$$\eta = \frac{m_c}{m_{bm}} * 100 \quad (2)$$

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

O rendimento médio obtido variou de 17,21% para a amostra 2 a 49,41% para a amostra 3 (Tabela 5).

**Tabela 5.** Rendimento e eficiência de adsorção dos hidrocarvões.

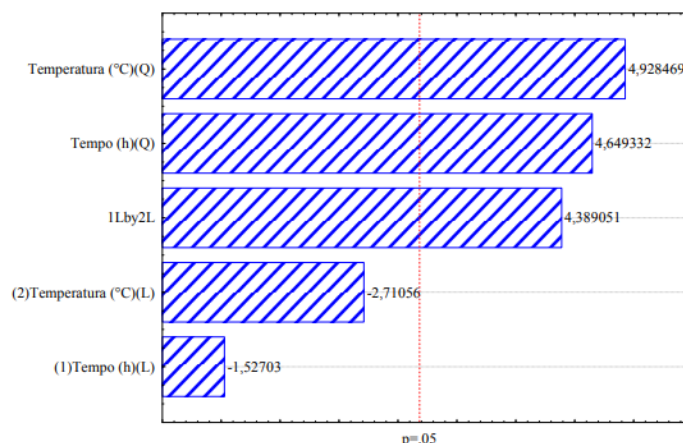
Ensaio	Rendimento (%)	Eficiência de adsorção (%)
1	31,62	44,10
2	17,21	62,52
3	49,41	68,46
4	44,08	71,53
5	40,82	47,17
6	48,79	39,80
7	46,89	32,02
8	45,93	31,87
9	47,18	32,56

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). Fonte: Autores (2022).

É possível constatar a influência das variáveis de processo estudadas (tempo de carbonização e temperatura) segundo a Tabela 5. 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, Kim & Kwon, 2017).

A partir dos resultados apresentados no diagrama de Pareto (Figura 3) 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, 2019).

**Figura 3.** Diagrama de Pareto para a variável eficiência de adsorção nas condições da carbonização hidrotérmica.



Fonte: Autores (2022).

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.

Os dados obtidos pela análise de variância (ANOVA) considerando um nível de confiança de 95% foram sumarizados na Tabela 6.

**Tabela 6.** ANOVA para o Planejamento *Doerhlet* para a carbonização hidrotérmica.

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

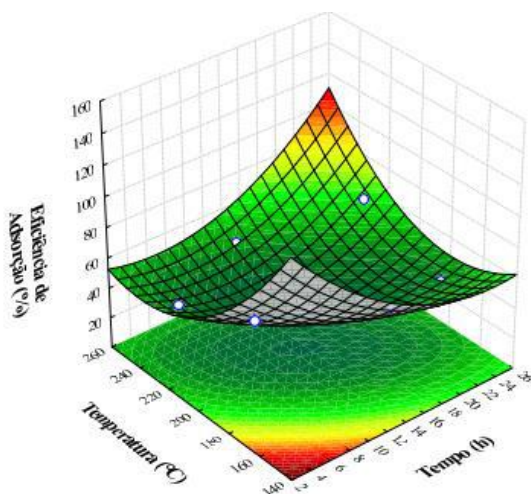
\* Fatores com  $p \leq 0,05$  são estatisticamente significantes, de acordo com o teste F da ANOVA. Fonte: Autores (2022).

Os valores de  $p < 0,05$ , destacados em negrito, corroboram a influência das variáveis tempo e temperatura no processo de carbonização hidrotérmica.

A superfície de resposta gerada correspondente ao modelo ajustado (Figura 4) representa o comportamento das variáveis estudadas e sua influência na eficiência de adsorção.



**Figura 4.** Superfície de resposta para a eficiência de adsorção em relação à temperatura e ao tempo empregado na carbonização hidrotérmica.



Fonte: Autores (2022).

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.

Diante da avaliação estatística dos dados de remoção do corante obteve-se um modelo matemático, em função das variáveis codificadas, para estimativa da eficiência de adsorção do azul de metileno em função das variáveis significativas, com um R<sup>2</sup> igual 0,95727.

$$E (\%) = z = 622,8224 - 14,6058 * x + 1,70725 * x^2 - 4,6877 * y + 0,009652 * y^2 + 0,4707 * x * y + 0 \quad (3)$$

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, 2019).

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 (Andrade & Pego, 2015, 2019).

As eficiências de adsorção dos carvões ativados em conjunto com as propriedades texturais obtidas pela análise BET são mostradas na Tabela 7.

**Tabela 7.** Eficiências de adsorção para o corante azul de metileno e propriedades texturais dos carvões ativados.

Amostra	Eficiência de adsorção (%)	Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _A	43,21	20,07	0,0182	3,63
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _B	77,24	159,3	0,1335	3,35
ZnCl <sub>2</sub> _A	60,97	260,0	0,1672	2,57
ZnCl <sub>2</sub> _B	89,10	444,7	0,3578	3,22
Carvão ativado comercial	74,63	-	-	-

A = proporção 1:1; B = proporção 2:1. Fonte: Autores (2022).

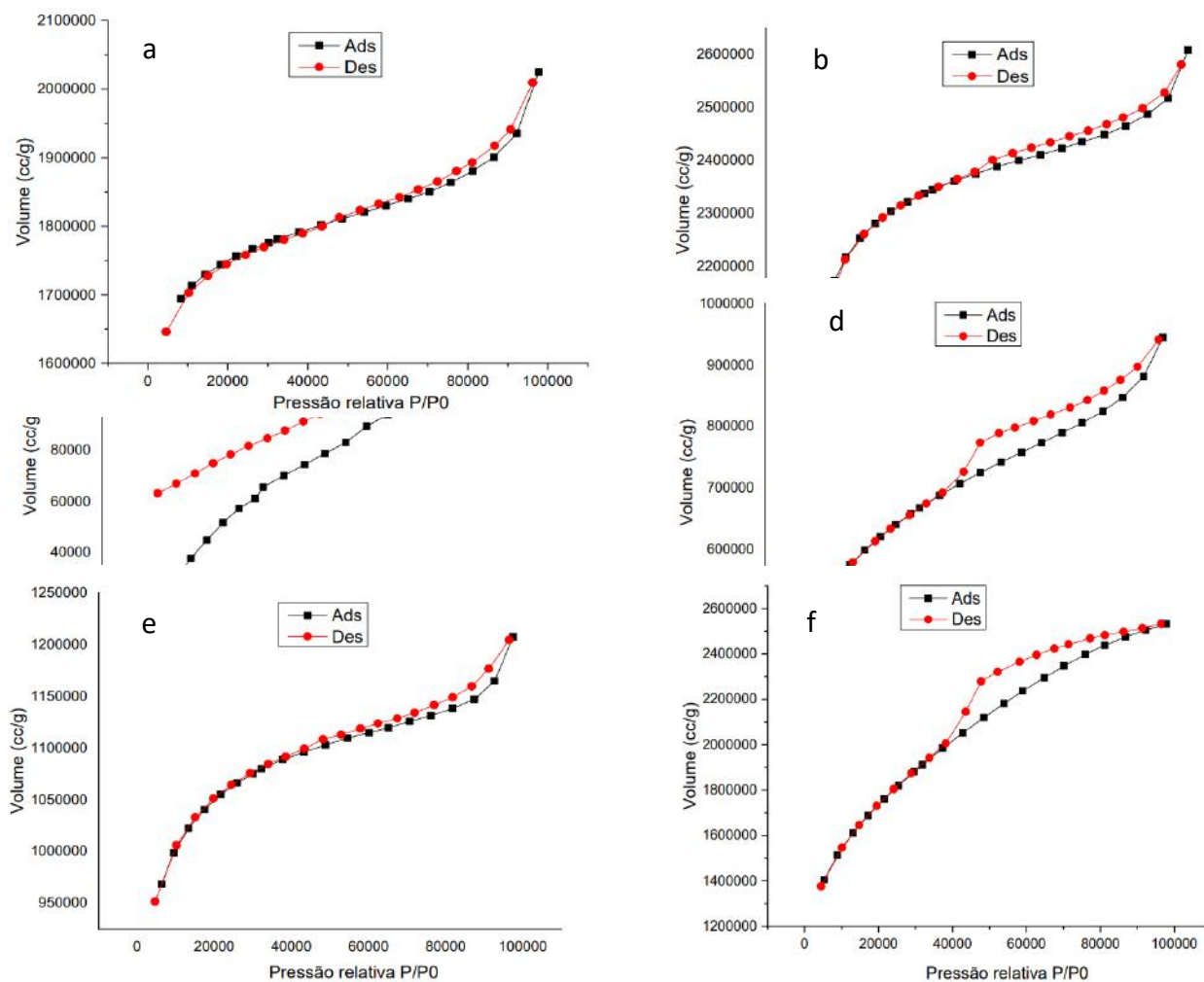
Nota-se que as amostras que apresentaram maior área superficial ( $S_{BET}$ ) alcançaram as maiores eficiências de adsorção. Além disso, verificou-se um aumento na área superficial dos carvões à medida que a proporção de agente ativante aumentou.

O carvão escolhido para etapa de ativação apresentou  $S_{BET}$  inicial igual a 3,1 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Franciski et al. (2018) ativaram carvão a base de bagaço de malte fisicamente por CO<sub>2</sub>, obtendo uma área superficial de 80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Nasrullah et al. (2019) estudaram as propriedades texturais de carvões obtidos da casca de mangostão utilizando o ZnCl<sub>2</sub> como agente ativante e obtiveram uma área superficial de 559,74 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Dessa forma, constata-se que a ativação química aumenta a área superficial dos carvões (Tabela 7), assim como promove o desenvolvimento de uma estrutura porosa.

O carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 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, 2017). Vale ressaltar que o material precursor utilizado (bagaço de malte) já apresentava uma eficiência de adsorção significativa, contribuindo para os resultados alcançados. A Figura 5 (a, b, c, d, e, f) apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K dos carvões ativados produzidos.

**Figura 5.** Isotermas de adsorção e dessorção dos carvões ativados.

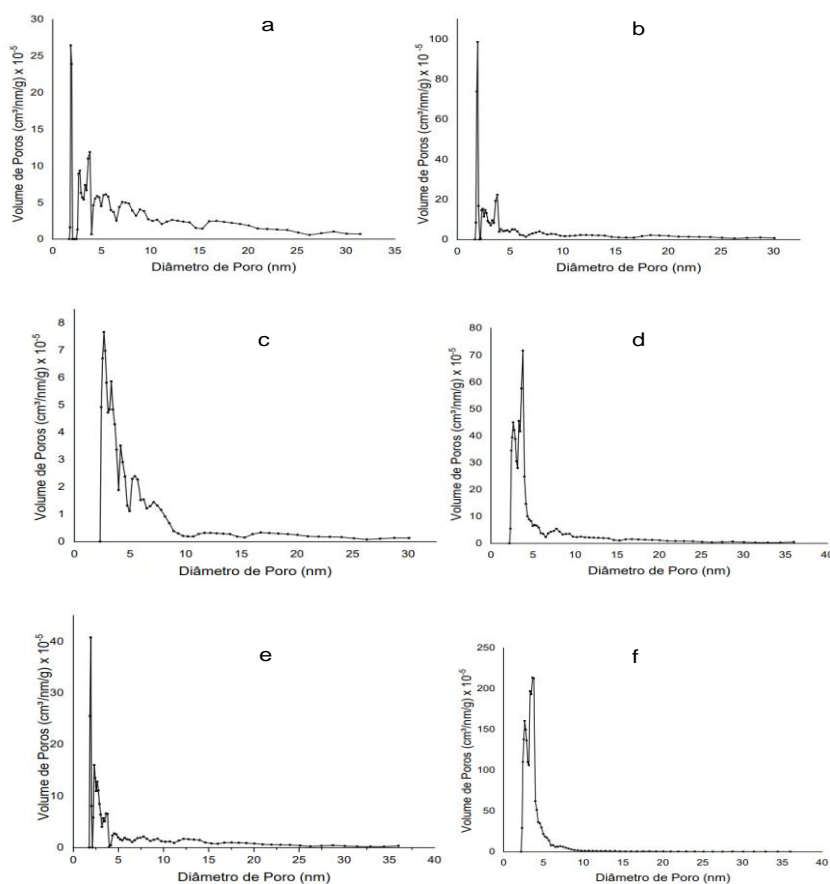


a = KOH\_A; b = KOH\_B; c = H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_A; d = H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_B; e = ZnCl<sub>2</sub>\_A; f = ZnCl<sub>2</sub>\_B. Fonte: Autores (2022).

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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2:1) e ZnCl<sub>2</sub> (2:1), o que pode ser associado a um volume maior de mesoporos. Essa característica contribuiu para as elevadas eficiências de adsorção observadas também nesses carvões.

Ao observar os carvões ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na proporção mássica 2:1 promoveu uma remoção significativa do corante. Esse fato pode estar atrelado ao aumento da proporção e agente ativante/carvão, que é o fator que mais influencia na ativação e que possivelmente contribuiu para um maior desenvolvimento de poros no material (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 2004).

**Figura 6.** Distribuição do tamanho de poros dos carvões ativado.



a = KOH\_A; b = KOH\_B; c = H3PO4\_A; d = H3PO4\_B; e = ZnCl2\_A; f = ZnCl2\_B. Fonte: Autores (2022).

A Figura 6 (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.

A Tabela 8 apresenta o teste F da ANOVA para a variável resposta área superficial ( $S_{BET}$ ).

**Tabela 8.** 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. Fonte: Autores (2022).

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.

#### 4. Conclusão

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 sendo 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.

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.

Sugere-se realizar a caracterização e a adsorção desse carvão em novas moléculas, de modo a avaliar a sua aplicabilidade.

#### Referências

- Andrade, R. C., Almeida, C. F., Suegama, P. H., Arruda, E. J., Arroyo, P. A., & Carvalho, C. T. (2015). Buriti palm stem as a potential renewable source for activated carbon production. *Environmental Technology & Innovation*, 3, 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.02.002>
- Associação Brasileira da Indústria da Cerveja- CERVBRASIL. (2020). Disponível em: [http://www.cervbrasil.org.br/novo\\_site/mercado-servejeiro/](http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/mercado-servejeiro/). Acesso em: 11/01/2022
- Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, & Sillanpää M (2013) An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219: 499-511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>.
- Franciski, M. A., Peres, E. C., Godinho, M., Perondi, D., Foletto, E. L., Collazzo, G. C., & Dotto, G. L. (2018). Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. *Waste Management*, 78, 630-638. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.040>
- Jackowski, M., Lech, M., Veetil, V. K., Arora, A., Seruga, P., Krochmalny, K., & Baranowski, M. (2020). HTC of wet residues of the brewing process: Comprehensive characterization of produced beer, spent grain and valorized residues. *Energies*, 13 (8). <https://doi.org/10.3390/en13082058>
- Juchen, P. T., Piffer, H. H., Veit, M. T., Gonçalves, G. C., Palácio, S. M., & Zanette, J. C. (2018). Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (6), 7111-7118. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.009>
- Lee, J., Kim, K-H., & Kwon, E. E. (2017). Biochar as a Catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>
- Lopes, G. K. P., Zanella, H. G., Spessato, L., Ronix, A., Viero, P., Fonseca, J. M., Yokoyama, J. T. C., Cazetta, A. L., & Almeida, V. C. (2021). Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (3), 103001. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103001>
- Lopes, R. P., & Astruc, D. (2020). Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 426, 213585. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- Machado, L. M. M., Lütke, S. F., Perondi, D., Godinho, M., Oliveira, M. L. S., Collazzo, G. C., & Dotto, G. L. (2020). Treatment of effluents containing 2-chlorophenol by adsorption onto chemically and physically activated biochars. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104473>
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. (2022). ANUÁRIO DA CERVEJA 2020. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-crescimento-de-14-4-em-2020-numero-de-servejarias-registradas-no-brasil-passa-de-1-3-mil/anuariocerveja2.pdf>.
- Morais, R. M., Santana, G. M., Lelis, R. C. C., Paes, J. B., Schueler, M. V. E., & Morbeck, F. L. (2019). Produção e desempenho de carvão ativado fisicamente a partir de *Bambusa vulgaris*. *Brazilian Journal of Forestry Research*, 39 (1). <https://doi.org/10.4336/2019.pfb.39e201801668>
- Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A. H., Khan, A. S., Danish, M., Isa, M. H., & Naeem, A. (2019). 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*, 211, 1190-1200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094>
- Oliveira, G. F., Andrade, R. C., Trindade, M. A. G., Andrade, H. M. C., & Carvalho, C. T. (2017). Thermogravimetric and spectroscopic study (TG-DTA/FT-IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu. *Química Nova*, 40 (3). <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160191>

Pego, M. F. F., Bianchi, M. L., Carvalho, J. A., & Veiga, T. R. L. A. (2019). Surface modification of activated carbon by corona treatment. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 91(1). 10.1590/0001-3765201920170947

Reinehr, R. C. R., Giordanni, P. R., Alves, A. A. de A., Klen, M. R. F., & Tones, A. R. M. (2019). Application of the statistical experimental design to optimize the electrocoagulation technology in the treatment of cosmetic industry wastewater. *Journal Desalination and Water Treatment*, 138, 27-35. 10.5004/dwt.2019.23282

Rocha, D. N., Barbosa, E. G., Renato, N. S., Varejão, E. V. V., Silva, U. P., Araujo, M. E. V., & Martins, M. A. (2020). Improving biofuel production by thermochemical conversion of defatted *Scenedesmus obliquus* biomass. *Journal of Cleaner Production*, 275, 124090. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124090>

Rodríguez-Reinoso, F.; & Molina-Sabio, M. (2004). El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. *Madrid: Ediciones*, p. 37–52.

Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B., & Gomes, A. S. (2001). Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, 24 (6). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>

Wong S, Ngadi N, Inuwa I M, & Hassan O. (2018) Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Production*, 175: 361-375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>