

Análise do ponto de carga zero e espectroscopia de infravermelho de um carvão ativado proveniente de bagaço de malte

Zero charge point analysis and infrared spectroscopy of an activated carbon from malt bagasse

Análisis de punto de carga cero y espectroscopía infrarroja de un carbón activado a partir de bagazo de malta

Recebido: 21/08/2024 | Revisado: 28/08/2024 | Aceitado: 29/08/2024 | Publicado: 31/08/2024

Mariana Carvalho Barbosa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0391-9859>

Universidade Federal do Tocantins, Brasil

E-mail: maricarvalhob@gmail.com

Abraham Damian Giraldo Zuniga

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0732-1408>

Universidade Federal do Tocantins, Brasil

E-mail: abraham@uft.edu.br

Resumo

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, ou, devido a sua alta disponibilidade, estudado como material precursor de processos químicos, como a adsorção. O ponto de carga zero é um parâmetro importante a ser determinado, principalmente em carvões ativados à base de materiais pouco estudados com a finalidade de uso em processos adsorptivos, pois indica o pH do meio em que a superfície desse material terá carga neutra. A partir do pH do meio, torna-se possível saber os tipos de compostos, que podem ser aniônicos ou catiônicos que serão preferencialmente adsorvidos, devido à potencial carga superficial dos materiais. Quando o pH do meio é menor que o ponto de carga zero, o material a ser carregado positivamente e as moléculas com carga negativa serão melhores adsorvidas. Quando o pH é superior ao ponto de carga zero, a carga será negativa e a preferência será por moléculas com carga positiva. Outra análise importante é o estudo e identificação dos grupos funcionais dos materiais, assim pode-se obter a análise de espectroscopia eletrônica na região do infravermelho. Pelos espectros é possível visualizar tipos de vibrações de grupos atômicos e estruturais. Diante disso, o objetivo do presente artigo é apresentar um trabalho de avaliação do ponto de carga zero e da espectroscopia no infravermelho de um carvão obtido do material de descarte da indústria cervejeira, o bagaço de malte.

Palavras-chave: Bagaço de malte; Adsorção; pH; Ponto de carga zero; Espectroscopia.

Abstract

When improperly disposed of, malt bagasse can cause damage to the environment, due to its high pollution load. Currently, this byproduct is mainly sold for the production of animal feed, as it has high nutritional value and can also be used for human nutrition, or, due to its high availability, studied as a precursor material for chemical processes, such as adsorption. The zero charge point is an important parameter to be determined, especially in activated carbons based on materials little studied for the purpose of use in adsorption processes, as it indicates the pH of the medium in which the surface of this material will have a neutral charge. From the pH of the medium, it becomes possible to know the types of compounds, which can be anionic or cationic, that will be preferentially adsorbed, due to the potential surface charge of the materials. When the pH of the medium is lower than the point of zero charge, the material to be positively charged and the negatively charged molecules will be better adsorbed. When the pH is higher than the point of zero charge, the charge will be negative and the preference will be for molecules with a positive charge. Another important analysis is the study and identification of the functional groups of materials, thus enabling electronic spectroscopy analysis in the infrared region. Through the spectra it is possible to visualize types of vibrations of atomic and structural groups. Therefore, the objective of this article is to present a work to evaluate the zero charge point and infrared spectroscopy of a coal obtained from the waste material of the brewing industry, malt bagasse.

Keywords: Malt pomace; Adsorption; pH; Zero load point; Spectroscopy.

Resumen

Cuando se elimina de forma inadecuada, el bagazo de malta puede causar daños al medio ambiente, debido a su alta carga contaminante. Actualmente, este subproducto se comercializa principalmente para la producción de alimentos

para animales, ya que tiene un alto valor nutricional y puede utilizarse también para la alimentación humana, o, por su alta disponibilidad, estudiado como material precursor de procesos químicos, como la adsorción. El punto de carga cero es un parámetro importante a determinar, especialmente en carbones activados basados en materiales poco estudiados para su uso en procesos de adsorción, ya que indica el pH del medio en el que la superficie de este material tendrá carga neutra. A partir del pH del medio, es posible conocer los tipos de compuestos, que pueden ser aniónicos o catiónicos, que serán preferentemente adsorbidos, debido a la potencial carga superficial de los materiales. Cuando el pH del medio es inferior al punto de carga cero, el material que se cargará positivamente y las moléculas cargadas negativamente se adsorberán mejor. Cuando el pH es superior al punto de carga cero, la carga será negativa y se preferirán moléculas con carga positiva. Otro análisis importante es el estudio e identificación de los grupos funcionales de materiales, permitiendo así el análisis de espectroscopia electrónica en la región infrarroja. A través de los espectros es posible visualizar tipos de vibraciones de grupos atómicos y estructurales. Por lo anterior, el objetivo de este artículo es presentar un trabajo para evaluar el punto de carga cero y espectroscopía infrarroja de un carbón obtenido del material de desecho de la industria cervecera, el bagazo de malta.

Palabras clave: Orujo de malta; Adsorción; pH; Punto de carga cero; Espectroscopia.

1. Introdução

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. Os resíduos agrícolas quando descartados em locais que não são apropriados contribuem para a poluição de corpos hídricos e solos (Barros *et al.*, 2020).

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, Oda *et al.*, 2021). Os carvões tem recebido cada vez mais atenção por serem um adsorvente sustentável, e devido à crescente poluição Ambiental, essas alternativas são de extrema importância. Sendo assim, é interessante a utilização de adsorventes alternativos, provenientes de biomassas e de baixo custo. (Liu *et al.*, 2021; Lopes *et al.*, 2021).

O ponto de carga zero (pHPCZ) é definido como o valor de pH o qual a carga de superfície líquida (interna e externa) é nula. Para conseguir identificar os grupos funcionais de materiais pode-se obter a análise de espectroscopia eletrônica na região do infravermelho (Nunthaprechachan *et al.*, 2013). Pelos espectros é possível visualizar tipos de vibrações de grupos atômicos e estruturais. Diante disso, o objetivo do presente artigo é apresentar um trabalho de avaliação do ponto de carga zero e da espectroscopia no infravermelho de um carvão obtido do material de descarte da indústria cervejeira, o bagaço de malte.

2. Metodologia

2.1 Obtenção e preparo dos carvões

O carvão foi obtido através da carbonização hidrotérmica seguida de pirólise do material, de acordo com Barbosa *et al.*, 2022. Após a carbonização, o carvão ficou em um dessecador até a temperatura ambiente e, posteriormente pesado para obtenção do valor da massa adquirida (Gomes *et al.*, 2023). Para a análise de espectroscopia, realizou-se a produção de 6 carvões: impregnação com H₃PO₄, KOH e ZnCl₂. (Barbosa *et al.*, 2022).

Para as outras análises, utilizou-se o carvão impregnado com KOH. O biocarvão seco foi impregnado com os reagentes na proporção mássica de 2:1 (agente ativante / biocarvão). Após isso, adicionou-se água deionizada na proporção de

25:1 (ml de água / g de carvão). A mistura foi mantida em agitação constante por 1 hora e secada em estufa à 105°C por 24h. (Nogueira, 2020). Após seco, a mistura foi submetida à pirólise em uma temperatura de 700°C, determinada por revisão bibliográfica (Mildemberg, 2019) à taxa de aquecimento de 20°C e vazão de nitrogênio de 10l/h (Rocha et al., 2020).

2.2 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. (Putra *et al.*, 2021). A análise foi feita no Laboratório de Infravermelho do DEQ/UFV e os dados foram aprimorados utilizando-se o *software* OriginPro 9.

2.3 Análise do ponto de carga zero

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, 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 (Mendes *et al.*, 2024)

2.4 Influência do pH

Foi avaliada a influência do pH do meio na capacidade adsorptiva do carvão ativado de maior área superficial. Para tal, soluções aquosas de corante azul de metileno foram preparadas e pH inicial ajustado usando 0,1 mol/L de NaOH ou HCl, para os valores 4, 7 e 10. Posteriormente, 0,2 g do carvão ativado foi colocado em contato com 50 ml de soluções contendo 70 mg/L de azul de metileno. As misturas foram agitadas durante 8 horas. A concentração remanescente da solução será medida em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UVmini-1240) a 665 nm. A capacidade de adsorção (q_e) foi calculada de acordo com a Equação 1:

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

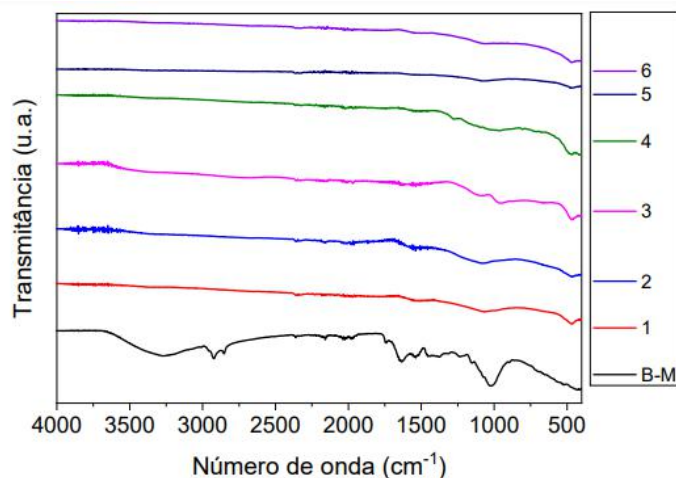
Onde: q_e é a capacidade de adsorção (mg/g); C₀ é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente (g).

3 Resultados e Discussão

3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Pelos espectros é possível visualizar tipos de vibrações de grupos atômicos e estruturais. A Figura 1 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 1 – 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
Fonte: Autoria própria.

No espectro realizado 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).

3.2 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 1 onde explicita o pH inicial e final da mistura de solução e carvão.

Tabela 1 - Resultado do experimento de Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado.

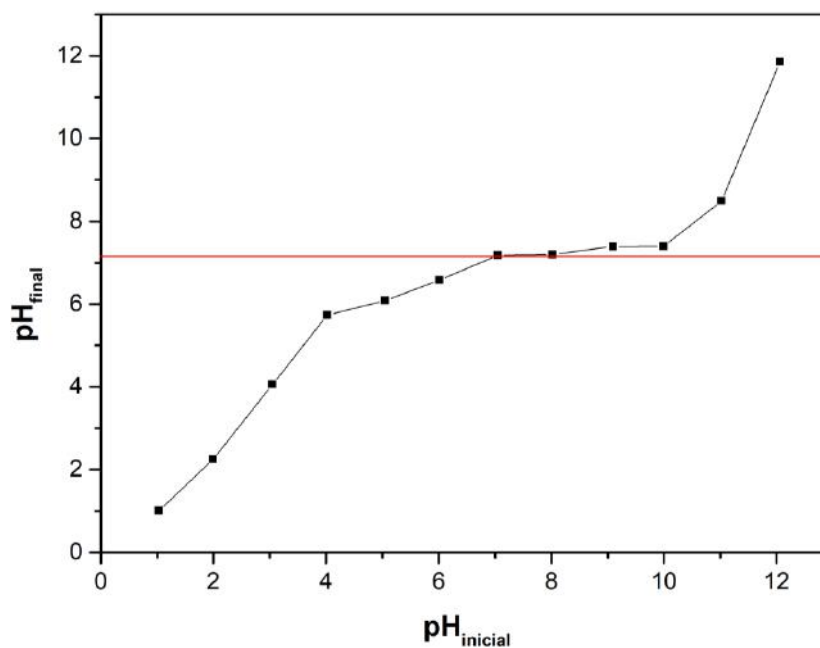
Amostra	pH inicial	pH final
1	1,03	1,01
2	1,99	2,25
3	3,05	4,06
4	4,02	5,74
5	5,05	6,09
6	6,01	6,58
7	7,05	7,18
8	8,02	7,2
9	9,09	7,39
10	9,99	7,4
11	11,0	8,49
12	12,0	11,8

Fonte: Autoria própria.

Considerando os valores de pH_{final} observados na tabela 1, 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 2 a seguir.

Figura 2 – Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado.



Fonte: Autoria própria.

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 azul de metileno são removidos do meio com maior eficiência.

3.3 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 adsorptiva 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 obtendo-se a capacidade adsorptiva e a eficiência de remoção do corante. Os resultados foram explicitados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - 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: Autoria própria.

A partir da Tabela 2 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. Conclusão

A análise do ponto de carga zero de um material é importante para compreender o comportamento elétrico desse material, no caso do carvão ativado com KOH, pode-se dizer que o ponto ficou próximo a neutralidade. Quando o pH do meio é maior que o ponto de carga zero, os grupos funcionais de superfície do adsorvente estarão desprotonados e, conseqüentemente, a superfície estará carregada negativamente, com a predominância de grupos carboxílicos. Nessa condição, a adsorção de grupos catiônicos, como o corante azul de metileno, terá um melhor parâmetro. Pode-se dizer, também, que é possível constatar a ausência e/ou grande perda da maioria dos grupos funcionais existentes no bagaço após o processo de fabricação dos carvões.

Sugerimos para trabalhos posteriores a aplicação desse carvão em outra solução de corante ou até mesmo a utilização em trabalhos de qualidade do solo, tratamento de efluentes e processos químicos industriais.

Conflito de Interesses

Os autores declaram que não há conflitos de interesse relacionados a esse estudo.

Referências

- Barbosa, M. C., da Silva Araújo, F. P., Alves, A. P. S., Mendes, A. L. G., Sousa, R. D. C. S., da Silva Faria, W. L., & Zuniga, A. D. G. (2022). Produção de carvão ativado a partir de bagaço de malte com ativação química utilizando diferentes agentes ativante. *Research, Society and Development*, 11(11), e324111133766-e324111133766.
- Barros, J. M. H. F., Correia, L. F., Marinho, A. F., Clericuzi, G. Z., & de Sousa, K. S. M. G. (2020). Utilização da casca de amendoim como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. *Brazilian Journal of Development*, 6(9), 65459-65474.
- 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>.
- 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.
- Franciski, M. A., Peres, E. C., Godinho, M., Perondi, D., Foletto, E. L., Collazzo, G. C., & Dotto, G. L. (2018). Development of CO₂ 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>
- Gil, A. C. (2002). *Como elaborar projetos de pesquisa*. Editora Atlas SA.
- Gomes, Y. C., Carvalho, F. R., dos Santos Dias, M. M., & Neves, M. T. (2023). Desfluoretação de água por adsorção em carvão ativado de osso bovino. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 9(11), 18217-18217.
- 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>
- 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, 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. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 426, p. 213585, 2021.
- 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>
- Mendes, M. V., & Alves, V. N. Avaliação do Potencial Adsorvente de Rejeitos de Mineração Frente a Íons Manganês em Diferentes Valores de pH. *Revista Processos Químicos*, 18(35), 25-32, 2024.
- Mildemberg, A. N. Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Universidade Federal do Paraná, 2019.
- Nogueira, G. D. R. (2020). Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* DC): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação. <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.249>
- Nunthaprechachan, T. S. P and Mali Hunsom. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 228 (2013): 263-271.
- Oda, T. Y. R., Rezende, A. A. P., de Sousa, R. D. C. S., & da Silva, C. L. (2021). Produção e caracterização de adsorventes derivados de lodo biológico industrial Production and characterization of adsorbents derived from industrial biological sludge. *Brazilian Journal of Development*, 7(6), 57081-57092.
- 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.
- Putra, H. E. et al. Hydrothermal Carbonization Kinetics of Lignocellulosic Municipal Solid Waste. *Journal of Ecological Engineering*, v. 22, n. 3, p. 188–198, 2021.
- Regalbutto, J. R.; Robles, J. O. *The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. University of Illinois: Chicago, 2004.
- 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>