

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Lauren Marcilene Maciel Machado

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS CERVEJEIROS PARA A PRODUÇÃO DE
ADSORVENTES**

Santa Maria, RS
2020

Lauren Marcilene Maciel Machado

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS CERVEJEIROS PARA A PRODUÇÃO DE
ADSORVENTES**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Coorientadora: Dra. Daniele Perondi

Santa Maria, RS
2020

Maciel Machado, Lauren Marcilene
PIRÓLISE DE RESÍDUOS CERVEJEIROS PARA A PRODUÇÃO DE
ADSORVENTES / Lauren Marcilene Maciel Machado.- 2020.
101 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientadora: Daniele Perondi
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2020

1. Bagaço de malte 2. Pirólise 3. Biochar 4. Adsorção 5.
2-clorofenol I. Dotto, Guilherme Luiz II. Perondi,
Daniele III. Título.

Lauren Marcilene Maciel Machado

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS CERVEJEIROS PARA A PRODUÇÃO DE
ADSORVENTES**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **mestre em Engenharia Química**

Aprovado em 13 de fevereiro de 2020:

Prof. Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Prof^a. Daniele Perondi, Dra. (UCS)
(Coorientadora)

Prof^a. Gabriela Carvalho Collazzo, Dra. (UFSM)

Prof^a. Luciana Machado Rodrigues, Dra. (UNIPAMPA)

Santa Maria, RS
2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus e aos meus pais Nina e Gilnei, por me encorajarem em cada passo dado, por acreditarem na pessoa que me tornei e acima de tudo por terem me ensinado a não desistir dos meus objetivos.

Agradeço ao orientador prof. Guilherme Dotto por ter aberto uma porta que parecia estar se fechando, pelos incentivos e resultados obtidos ao longo deste curto período de convivência, grata pelas palavras de incentivo e pela credibilidade no trabalho e, a coorientadora Daniele Perondi, a qual sou eternamente grata, mesmo a quilômetros de distância sempre se fazendo presente, com suas assistências via WhatsApp, ligações e da forma que fosse necessário, grata por auxiliar no que parecia ser um vendaval se tornar uma calmaria.

Agradeço ao meu namorado/cônjuge pelo apoio e incentivo de todos estes anos, por ser um maridão parceiro, amigo e compreensível, mesmo naqueles momentos em que a turbulência se faz presente, em especial agradeço a Fiona nossa filha de quatro patas pelo companheirismo e compreensão aos diálogos. Grata aos familiares que mesmo longe torceram para que este momento chegasse.

Agradeço as amigas que me acolheram, apoiaram e incentivaram Diana, Fabíola, Joelis, Marciele, Letícia e Susanne, cujo compartilharam dos momentos de felicidade e desânimo. Em especial agradeço a mana Virgínia por estar sempre ao meu lado.

Agradeço a doutoranda Sabrina Lütke por colaborar no desenvolvimento dos resultados da pesquisa, pelas companhias de sábado à tarde no laboratório, pelas explicações e ilustrações e claro, pela IC compartilhada Julia Kuntz, a qual sou grata pela dedicação e contribuição para divulgação dos resultados.

Agradeço aos integrantes da sala 5, a mais top do departamento da Engenharia Química por compartilharem aqueles momentos entre uma pausa e outra para um café, chimarrão, uma risada, contar histórias e até mesmo as aventuras de domingo em trilhas conhecidas/desconhecidas.

Agradeço a prof. Gabriela Carvalho Colazzo pelos incansáveis conselhos motivacionais, por contribuir com meu crescimento pessoal e profissional, e também agradecer a prof. Luciana Machado Rodrigues por ter aceitado fazer parte da banca de avaliação deste trabalho e por mais uma vez estar presente em um momento tão especial, como foi na defesa de conclusão de curso.

Agradeço ao secretário Marcos do departamento de Engenharia Química pela eficiência desenvolvida, as técnicas Mari e Margi e aos demais funcionários do PPGEQ, assim como a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

PIRÓLISE DE RESÍDUOS CERVEJEIROS PARA A PRODUÇÃO DE ADSORVENTES

AUTORA: Lauren Marcilene Maciel Machado

ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

COORDINADORA: Daniele Perondi

A contaminação de águas por compostos orgânicos pode causar danos ao meio ambiente e ao ser humano. A adsorção é um processo promissor para a remoção desses poluentes. Além disso, os adsorventes utilizados podem ser regenerados. Resíduos agrícolas são uma ótima alternativa como precursores na produção de adsorventes, como é o caso do bagaço de malte, resíduo gerado durante a produção cervejeira. Os resíduos presentes tanto no campo, como nas áreas industriais apresentam grande volume de descarte e baixa aplicação. A conversão termoquímica por pirólise é uma das alternativas utilizadas para a valorização desse resíduo. Em busca de soluções alternativas, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de um subproduto da indústria cervejeira através da reação de pirólise, e aplicar a fração sólida obtida na remoção de efluentes contendo contaminantes emergentes. O tratamento destes contaminantes, como os clorofenóis, através do processo de adsorção é mais eficaz quando se utilizam biochars produzidos por rotas alternativas (utilização de resíduos sem custo e com grande disponibilidade), como por exemplo, o bagaço de malte. O bagaço de malte inicialmente foi pirolisado sob diferentes condições experimentais de temperatura e tempo de isoterma. Para tal, um planejamento fatorial do tipo 2^k foi utilizado. A condição ótima experimental considerando o maior rendimento de biochar, associado a maior área superficial específica foi ativada e posteriormente os *biochars* foram utilizados para adsorção. As condições ótimas de pirólise resultaram na temperatura de 500 °C e tempo de isoterma de 10 min. Nesta condição, os rendimentos de *biochar* e óleo pirolítico foram 29,7 e 33,89 % m m⁻¹, respectivamente. O *biochar* apresentou caráter mesoporoso com área superficial específica de 6,5 m² g⁻¹ e o óleo pirolítico obtido é composto majoritariamente por compostos aromáticos oxigenados, sendo o ácido palmítico o produto com maior participação (27,3%). Posterior a etapa de investigação da reação de pirólise, produziram-se as ativações dos *biochars*, caracterizados como mesoporosos. A ativação física com (CO₂) e química (ZnCl₂), revelaram áreas superficiais de 161 m² g⁻¹ e 545 m² g⁻¹, respectivamente. Para ambos os *biochars* ativados, a adsorção do 2-clorofenol foi favorecida sob condições ácidas, com a maior capacidade de adsorção obtida para o *biochar* ativado com ZnCl₂. A cinética e as isotermas foram representadas pelos modelos de pseudo-segunda ordem e Freundlich, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção do biochar ativado com ZnCl₂ foi de 150 mg g⁻¹. O processo foi espontâneo e endotérmico. A regeneração do biochar com ZnCl₂ foi de 52,7 mg g⁻¹, por 5 ciclos. O biochar ativado com ZnCl₂ exibiu uma eficiência de 98% no tratamento de efluentes industriais contendo 2-clorofenol. Em resumo, este trabalho demonstrou que um resíduo disponível e problemático, o bagaço de malte, pode ser convertido simultaneamente em um biochar mesoporoso, em um óleo pirolítico rico em ácido palmítico e ainda em um biochar ativado com alto potencial de utilização para o tratamento de efluentes contendo 2-clorofenol.

Palavras-chave: Bagaço de malte de cevada. Pirólise. *Biochar*. Adsorção. 2-Clorofenol.

ABSTRACT

PYROLYSIS OF BREWERY WASTES FOR ADSORBENTS PRODUCTION

AUTHOR: Lauren Marcilene Maciel Machado

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

CO ADVISOR: Daniele Perondi

Contamination of water by organic compounds can cause damage to the environment and to humans. Adsorption is a promising process for removing these pollutants. In addition, the adsorbents used can be regenerated. Agricultural residues are a great alternative as routes for the production of adsorbents, as is the case with barley malt bagasse, residue generated during beer production. The residues present both in the farming and in the industrial areas present a high volume of disposal and low application. Thermo-chemical conversion by pyrolysis is one of the alternatives used for the recovery of this residue. In search of alternative solutions the objective of this work was to evaluate the potential of a by-product of the brewing industry through the pyrolysis reaction, and to apply the solid fraction obtained in the removal of effluents containing emerging contaminants. The treatment of these contaminants, such as chlorophenols, through the adsorption process is more effective when using biochars produced by alternative routes (use of waste at no cost and with great availability), such as malt bagasse. The malt bagasse was initially pyrolyzed under different experimental conditions of temperature and isotherm time. For this, a 2^k factorial design was used. The experimental optimum condition considering the higher yield of biochar, associated with a greater specific surface area was activated and later the biochars were used for adsorption. The optimal pyrolysis conditions resulted in a temperature of 500 °C and an isotherm time of 10 min. In this condition, the yields of biochar and pyrolytic oil were 29.7 and 33.89 % $m\ m^{-1}$, respectively. The biochar had a mesoporous character with a specific surface area of 6.5 $m^2\ g^{-1}$ and the pyrolytic oil obtained is composed mainly of aromatic oxygenated compounds, with palmitic acid being the product with the largest share (27.3%). After the investigation phase of the pyrolysis reaction, biochar activations, characterized as mesoporous, physical activation with (CO_2) and chemistry ($ZnCl_2$), revealed surface areas of 161 $m^2\ g^{-1}$ and 545 $m^2\ g^{-1}$, respectively. For both activated biochars, the adsorption of 2-chlorophenol was favored under acidic conditions, with the highest adsorption capacity obtained for the biochar activated with $ZnCl_2$. The kinetics and isotherms were represented by the pseudo-second order and Freundlich models, respectively. The maximum adsorption capacity of the $ZnCl_2$ activated biochar was 150 $mg\ g^{-1}$. The process was spontaneous and endothermic. The regeneration of the biochar with $ZnCl_2$ was 52.7 $mg\ g^{-1}$, for 5 cycles. The $ZnCl_2$ activated biochar exhibited 98% efficiency in the treatment of industrial effluents containing 2-chlorophenol. In summary, this work demonstrated that an available and problematic residue, the malt bagasse, can be simultaneously converted into a mesoporous biochar, into a pyrolytic oil rich in palmitic acid and also into an activated biochar with high potential for the treatment of effluents containing 2-chlorophenol.

Keywords: Malt bagasse of barley. Pyrolysis. Biochar. Adsorption. 2-Chlorophenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Repartição da energia utilizada no Brasil.	16
Figura 2 - Fontes de biomassa.	17
Figura 3 - Etapas do processo cervejeiro.....	18
Figura 4 - Mecanismo de transferência de calor de uma partícula de biomassa e seus subprodutos.....	26
Figura 5 - Tamanho dos poros presentes no carvão ativado.....	27
Figura 6 - Esquema do processo de adsorção.....	29
Figura 7 - Caminhos para o processo de adsorção.	30
Figura 8 - Esquema ilustrativo da formação de camadas de adsorvente, conforme adsorção química e/ou física.....	32
Figura 9 - Tipos de isoterma de adsorção.....	34
Figura 10 - Estrutura química do 2-clorofenol.	38

ARTIGO 1

Figure 1- Operational details of the malt bagasse pyrolysis procedure and thermochemical conversion products.	42
Figure 2 - (a) TGA and DTG thermograms, (b) FTIR spectra and (c) scanning electron micrograph (magnification of 2000×) of malt bagasse.....	46
Figure 3 - Pareto diagrams for the responses (a) volatile matter, (b) ash and (c) fixed carbon of the biochars.	49
Figure 4 - Pareto diagrams for the responses (a) specific surface area, (b) pore volume and (c) biochar yield.	51
Figure 5 - (a) TGA and DTG thermograms; (b) FTIR spectra; (c) XRD diffractograms; (d) Scanning electron micrograph (magnification 2000 ×) for the biochar produced at 500°C and 10 min.	54
Figure 6 - Generation of the non-condensable gases produced during the malt bagasse pyrolysis at 500°C and 10 min.	56
Figure 7S - N ₂ adsorption/desorption isotherms and BJH desorption pore size distribution for the biochar produced at 500°C and 10 min.	59

ARTIGO 2

Fig. 1 - Procedure for biochar activation (ZnCl ₂ and CO ₂) and adsorption process.	66
Fig. 2 - Characterization of activated biochars: BET/BJH. (a) ZnCl ₂ activated biochar and (b) CO ₂ activated biochar; (c) XRD; (d) FTIR; (e) ZnCl ₂ activated biochar SEM and (f) CO ₂ activated biochar SEM.....	71
Fig. 3 - pHPZC (a) and pH effect on 2-chlorophenol adsorption (b).	73
Fig. 4 - Kinetic curves of 2-chlorophenol adsorption on ZnCl ₂ activated biochar (298 K, pH = 6.0).	75
Fig. 5 - Equilibrium isotherm curves of 2-chlorophenol adsorption on ZnCl ₂ activated biochar (pH = 6.0).....	77
Fig. 6 - Adsorption capacity of ZnCl ₂ -activated biochar after consecutive adsorption/desorption cycles.	79

Fig. 7 - Visible spectra of simulated effluent before and after adsorption using ZnCl₂-activated biochar.....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Crescimento dos registros de cervejarias no Brasil.	19
Tabela 2. Variáveis comparativas dos processos termoquímicos.....	23
Tabela 3. Classificação dos tipos de pirólise e principais parâmetros operacionais.	25
Tabela 4. Modelos cinéticos.	33
Tabela 5. Isotermas de equilíbrio.	35
Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos.....	36

ARTIGO 1

Table 1 - Characteristics of malt bagasse.	44
Table 2 - Characterization of biochars produced under different pyrolysis conditions.	48
Table 3 - Main compounds identified in the bio-oil obtained from the pyrolysis of malt bagasse at 500 °C and 10 min.....	55
Table 4S. Characterization techniques used for the analyses of malt bagasse and pyrolysis products.....	58

ARTIGO 2

Table 1 - Chemical composition of simulated effluent.	69
Table 2 - Kinetic parameters for 2-chlorophenol adsorption on ZnCl ₂ activated biochar.....	76
Table 3 - Equilibrium isotherms parameters for 2-chlorophenol adsorption onto ZnCl ₂ activated biochar.	78
Table 4 - Thermodynamic parameters estimated for the adsorption of 2-chlorophenol onto ZnCl ₂ activated biochar.	78
Table 1S - Characterization techniques used in this work.....	81
Table 2S - Models adjusted for kinetics, equilibrium isotherm and thermodynamic parameters.....	82

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ARE, erro médio relativo
BET, do inglês, *Brunauer, Emmett e Teller*
BJH, do inglês, *Barret-Joyner-Halanda*
CE's, contaminantes emergentes
CHNSO, análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio)
CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP's, contaminantes clorofenóis
DRX, difração de raio X
BEN, balanço energético Nacional
FAO, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*
FID, do inglês, *Flame Ionization Detector*
FTIR, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
GC, cromatografia gasosa
GCMS, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HHV, poder calorífico superior
IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV, microscopia eletrônica de varredura
 R^2_{adj} , coeficiente de determinação ajustado
 R^2 , coeficiente de determinação
OMS, Organização Mundial da Saúde
OIE, oferta interna de energia
TCD, do inglês, *Thermal Conductivity Detector*
TGA, do inglês, *Thermogravimetric Analysis*
UE, União Européia

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
C_e	Concentração do adsorbato na fase aquosa no equilíbrio	[mg L ⁻¹]
k_{AV}	Constante cinética de Avrami	[min ⁻¹]
k_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem	[min ⁻¹]
k_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem	[g mg ⁻¹ min ⁻¹]
k_F	Constante de equilíbrio de Freundlich	[(mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/nf}]
K_D	Constante de equilíbrio	[-]
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	[L mg ⁻¹]
n_{AV}	Expoente fracionário de Avrami	[-]
R	Constante dos gases universal	[kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
q_e	Quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio	[mg g ⁻¹]
q_m	Capacidade máxima de adsorção	[mg g ⁻¹]
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t	[mg g ⁻¹]
q_1, q_2	Quantidade adsorvida no equilíbrio	[mg g ⁻¹]
t	Tempo	[min]
T	Temperatura	[K]
$1/n_f$	Fator de heterogeneidade	[-]
ΔG^0	Energia livre de Gibbs	[kJ mol ⁻¹]
ΔH^0	Entalpia de adsorção	[kJ mol ⁻¹]
ΔS^0	Entropia de adsorção	[kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	BIOMASSA E SUSTENTABILIDADE	15
3.1.1	A indústria cervejeira e os resíduos gerados pelo setor	17
3.1.2	Aplicação do bagaço de malte	20
3.2	CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA	23
3.2.1	Pirólise	25
3.3	TIPOS DE ATIVAÇÃO	27
3.4	ADSORÇÃO	29
3.4.1	Cinética de adsorção	32
3.4.2	Isotermas de adsorção	34
3.4.3	Termodinâmica	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	ARTIGO 1: SIMULTANEOUS PRODUCTION OF MESOPOROUS BIOCHAR AND PALMITIC ACID BY PYROLYSIS OF BREWING INDUSTRY WASTES	39
4.2	ARTIGO 2: TREATMENT OF EFFLUENTS CONTAINING 2-CHLOROPHENOL USING ADSORPTION WITH CHEMICALLY AND PHYSICALLY ACTIVATED BIOCHARS SIMULTANEOUS PRODUCTION OF MESOPOROUS BIOCHAR AND PALMITIC ACID BY PYROLYSIS OF BREWING INDUSTRY WASTES	40
5	DISCUSSÃO	86
6	CONCLUSÃO	93
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
8	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

A biomassa, que por muitas vezes é um subproduto de outros processos industriais, torna-se uma importante alternativa para a produção de carvão ativado. No geral, existem duas principais fontes de produção de carvão ativado, carvão e *biochar* produzido por resíduos agrícolas (biomassas) ou matérias lignocelulósicas (LEE et al., 2002). O carvão ativado comercialmente utiliza basicamente precursores como resíduos de petróleo, madeira, carvão, turfa e lignita, cujo são caros e não renováveis (AHMEDNA, MARSHALL e RAO, 2000; TAN, AHMAD e HAMEED, 2008). Além disto, de acordo com Bouraoui et al., (2016), 80% da demanda energética global é suprida por fontes fósseis, como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. Esta elevada parcela evidencia a dependência mundial acerca destes recursos e reitera o crescente interesse em fontes renováveis de energia (MANERA, 2019).

Dentre os resíduos orgânicos, a literatura tem reportado a utilização de diferentes biomassas, como fonte de energia renovável, tais como: casca de arroz, casca de côco, casca de avelã, espiga de milho, casca de acácia negra, cascas de frutas, resíduos de tabaco, resíduos do setor cervejeiro e, entre outros.

O bagaço de malte é o resíduo agrícola que apresenta o maior volume de geração na produção de cerveja. Associado a isto, o panorama de produção mundial do setor cervejeiro reporta que os países que mais produziram cerveja (valores expressos em milhões de hectolitros) foram China (471,6), Estados Unidos (223,5) e Brasil (138,6) (BARTH e MEIER, 2017).

O uso de subprodutos agrícolas para a produção de carvão ativado tem sido reportado por diferentes pesquisadores. Os resíduos podem ser convertidos em adsorventes por pirólise sob condições controladas, seguido ou não do processo de ativação, reduzindo desta forma o volume de resíduos agrícolas e produzindo adsorventes de baixo custo

A pirólise é caracterizada pela degradação da matéria orgânica na ausência total ou parcial de oxigênio. Através dela, são produzidas três frações (*biochar*, bio-óleo e gases não condensáveis). O *biochar* produzido a partir da reação de pirólise pode ser empregado como material adsorvente, devido as suas propriedades de área superficial específica, volume e distribuição de poros. Adicionalmente, a ativação do *biochar* pode ser conduzida a fim de modificar a estrutura do material, através de métodos de ativação, como por exemplo a ativação química ou física. Estas ativações podem proporcionar o aumento da área superficial específica, da porosidade, e também podem desenvolver a estrutura de poros internos, além de

vários grupos funcionais na superfície do material ativado, tornando-lhe mais versátil (BHATNAGAR et al., 2013).

Uma das possíveis aplicações do carvão ativado é para a remoção de clorofenóis (PC's), poluentes pertencentes a classe dos contaminantes emergentes (CE's) de origem orgânica. Trata-se de um grave problema ambiental, uma vez que estes contaminantes são persistentes no ambiente e a maioria deles são de difícil biodegradabilidade. Vários métodos de degradação dos CE's foram reportados na literatura. Entretanto, de acordo com Garba et al., (2019), o método de tratamento por adsorção foi o que melhor apresentou resultados para a remoção de clorofenóis, devido a sua alta eficiência.

Desta forma, a contribuição científica deste trabalho está na avaliação do potencial de utilização de um subproduto da indústria cervejeira através da reação de pirólise, e na aplicação da fração sólida obtida (*biochar*) para a remoção de efluentes contendo contaminantes emergentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de utilização do bagaço de malte, um subproduto da indústria cervejeira, por meio de um delineamento experimental das condições de pirólise, na aplicação da fração sólida gerada para a remoção de efluentes contendo contaminantes emergentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o bagaço de malte, através das análises: CHNSO, imediata, HHV, principais componentes (celulose, lignina e hemicelulose), TGA, FTIR e MEV;
- Realizar um planejamento experimental 2², para investigar a influência das variáveis temperatura e tempo de isoterma sobre as propriedades do *biochar* obtido a partir da pirólise do bagaço de malte e definir o ponto ótimo experimental, a partir do maior rendimento de *biochar*, associado a maior área superficial específica;
- Caracterizar as três frações obtidas no ponto ótimo experimental: a fração sólida (*biochar*), através da análise imediata, BET/BJH, FTIR, DRX, TGA e MEV; a fração líquida (bio-óleo) por GCMS e a fração gasosa (gases não-condensáveis) por GC;
- Ativar química (utilização de ZnCl₂) e fisicamente (utilização de CO₂) o *biochar* obtido a partir da condição ótima e, realizar a caracterização dos materiais obtidos através das análises de BET/BJH, FTIR, MEV e DRX;
- Avaliar o potencial adsorvente dos materiais sólidos produzidos (*biochar*, *biochar* ativado com CO₂ e *biochar* ativado com ZnCl₂) em relação a remoção de 2-clorofenol de efluentes aquosos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA E SUSTENTABILIDADE

Desde a crise do petróleo, ocorrida na década de 1970, ficou evidenciado que a utilização crescente dos combustíveis fósseis não renováveis resultaria em sérios impactos econômicos e ambientais. A partir disto, iniciou-se a busca por tecnologias e processos alternativos que substituíssem, ou ainda suprimissem parcialmente, o consumo do petróleo e seus derivados (SILVESTRE, 2016).

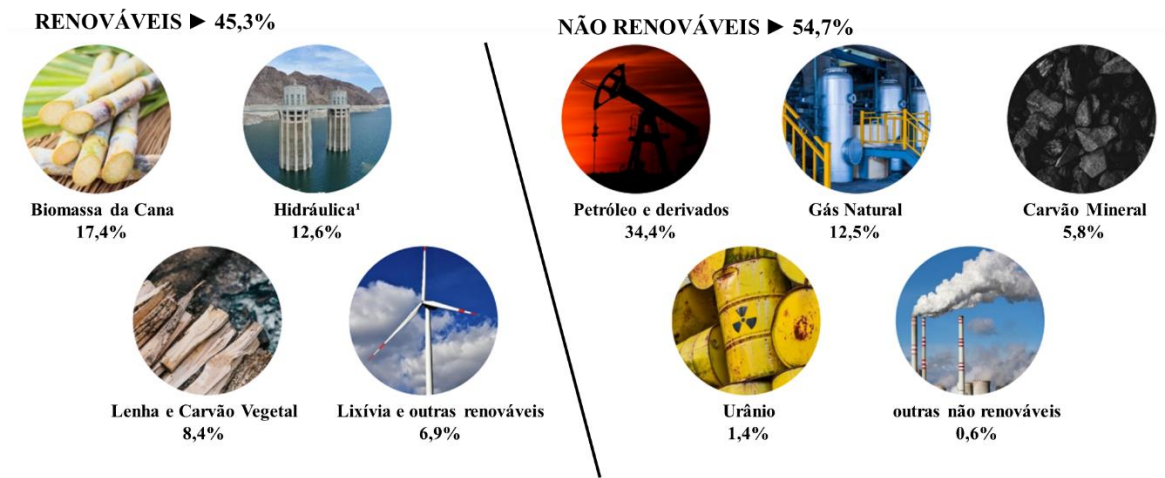
A utilização sustentável de recursos energéticos e os mecanismos de gerenciamento de resíduos, têm sido reportados com maior intensidade nos últimos anos (BALOGUN, SOTOUDEHNIKARANI e MCDONALD, 2017). Adicionalmente, o efeito causado por anos de consumo dos combustíveis fósseis vem sendo debatido. Entretanto, as adversidades causadas pela utilização dos combustíveis fósseis, podem ser amenizadas pela substituição total ou parcial por biocombustíveis, obtidos através de recursos renováveis, minimizando assim a emissão de poluentes.

A biomassa, que por muitas vezes é um subproduto de outros processos industriais, é reportada como uma rota alternativa aos combustíveis fósseis. Pode-se denominar biomassa toda a matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos (DE CONTO, 2016). Dessa forma, considera-se a biomassa como uma fonte de energia renovável, utilizada para atender uma variedade de necessidades energéticas, incluindo a geração de eletricidade, aquecimento de casas, abastecimento de veículos e fornecimento de calor para processos industriais (CARNEIRO e FERREIRA, 2012).

De acordo com Biswas et al. (2017), além de ser conhecida como um recurso renovável, sustentável e de alto potencial energético, a biomassa possui viabilidade econômica e ampla disponibilidade. Para Pandey, Prajapati e Sheth (2019), desde o início da civilização, a biomassa tem sido uma fonte de aquecimento.

O Balanço Energético Nacional (BEN) apresentou os dados da contabilização da oferta, transformação e consumo final de produtos energéticos no Brasil, tendo por base o ano de 2018. O BEN reportou que o Brasil possui uma matriz energética diferente da matriz mundial, pois utiliza mais fontes renováveis que o restante do mundo. A repartição da oferta interna de energia (OIE) está apresentada na Figura 1, e está dividida em fontes renováveis e não renováveis.

Figura 1 - Repartição da energia utilizada no Brasil.



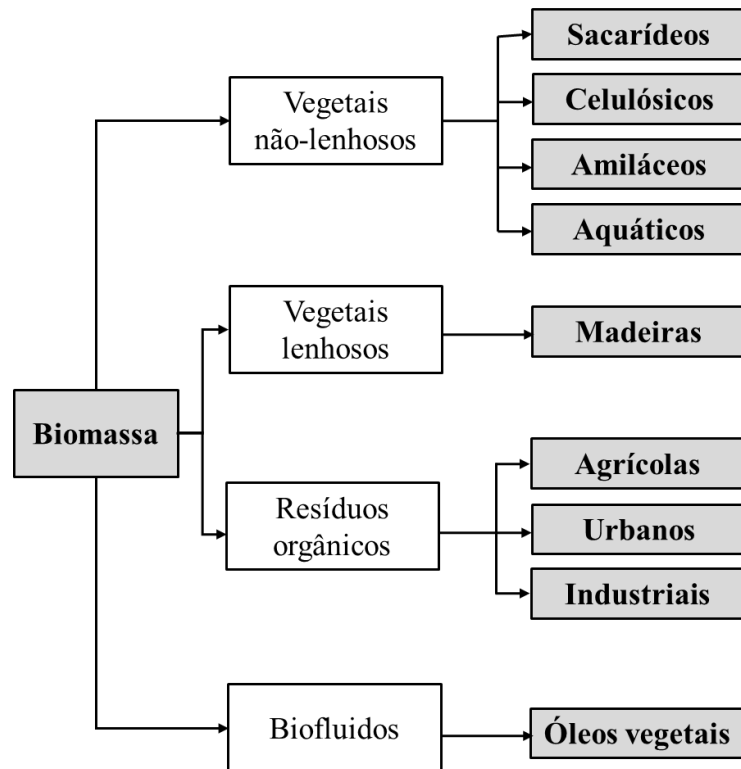
¹ Inclui importação de eletricidade oriunda de fonte hidráulica

Fonte: BEN (2019).

Pode-se verificar através da Figura 1 que, entre as energias renováveis destacam-se a biomassa de cana (17,4%), a hidráulica (12,6%), lenha e carvão vegetal (8,4%) e lixívia e outras (6,9%), que juntas representam 45,3% da matriz energética brasileira. Logo, as fontes não renováveis são representadas por: petróleo e derivados (34,4%), gás natural (12,5%), carvão mineral (5,8%), urânio (1,4%) e outras (0,6%), somando 54,7% (BEN, 2019).

A biomassa pode ser obtida a partir de vegetais não-lenhosos, de vegetais lenhosos, como a madeira e seus resíduos, e também a partir de resíduos orgânicos (agrícolas, urbanos e industriais). Além disto, a biomassa também pode ser obtida a partir de fluidos, como os óleos vegetais por exemplo (mamona e soja) (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008). Através da Figura 2, é possível verificar as principais fontes de biomassa.

Figura 2 - Fontes de biomassa.



Fonte: Adaptado de Cortez, Lora e Gómes (2008).

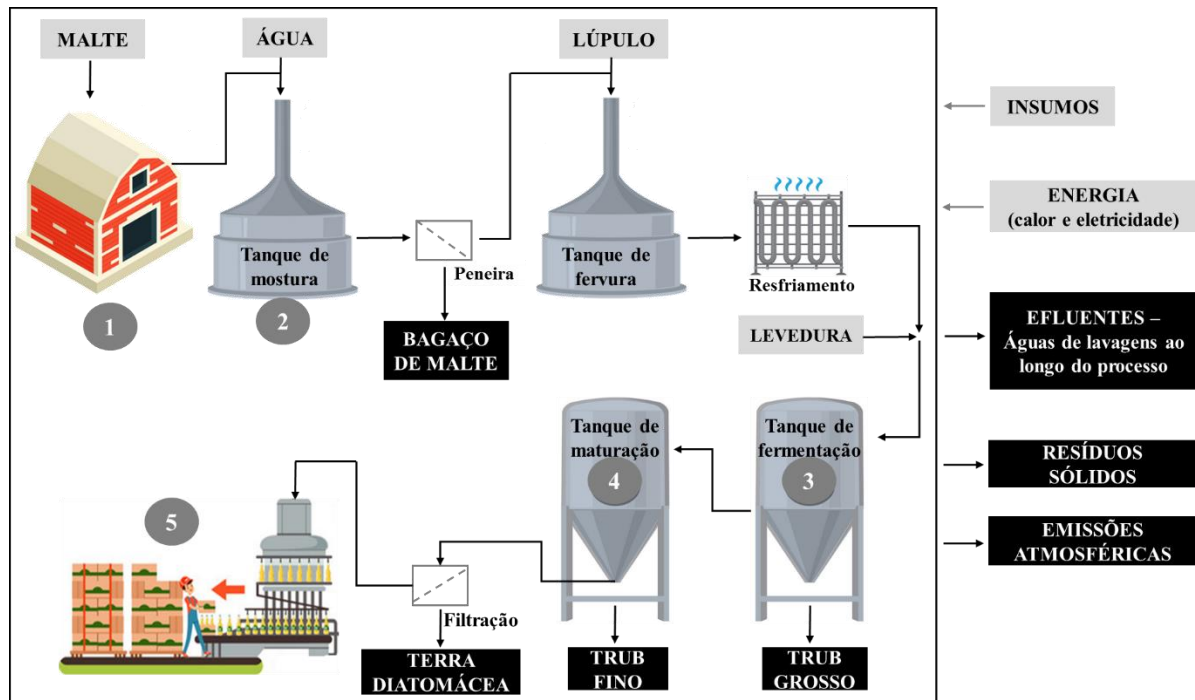
Dentre os resíduos orgânicos, a literatura tem reportado a utilização de diferentes biomassas, tais como: casca de arroz (Biswas et al., 2017), casca de acácia negra (Lütke, 2019), cascas de frutas (Hu et al., 2020), resíduos de tabaco (Kilic, Varol e Pütün, 2011), resíduos do setor cervejeiro (Balogun, Sotoudehniakarani e McDonald, 2017; Barrozo et al., 2019; Borel et al., 2018; Dos Santos et al., 2015 e Vanreppelen et al., 2014) e, entre outros.

3.1.1 A indústria cervejeira e os resíduos gerados pelo setor

A cerveja é uma das bebidas mais consumidas no mundo, ficando atrás apenas do chá e da água (ALIYU e BALA, 2011). O setor de fabricação da cerveja utiliza como ingredientes essenciais água, lúpulo, levedura e malte, necessitando em grande parte de cereais, como por exemplo: cevada maltada, trigo, centeio, milho e arroz. O uso deste cereal é essencial, pois ele é responsável pelos aromas, sabores e cores características da bebida.

As etapas de fabricação da cerveja estão sumarizadas na Figura 3, com seus respectivos processamentos.

Figura 3 - Etapas do processo cervejeiro.



Fonte: Adaptado de Mildemberg (2019) e Santos (2005).

Na Figura 3, o item (1) consiste em instalações conhecidas como maltaria, podendo estar presente ou não nas empresas cervejeiras. Nesta etapa ocorre a seleção e limpeza dos grãos, encharcamento, germinação e a secagem do malte (SANTOS, 2005); (2) etapa onde se dá início a produção da cerveja. Esta etapa é a que permite obter uma cerveja de qualidade, pois baseia-se na adição de uma solução aquosa de açúcares, a qual alimenta as bactérias que realizam a fermentação para originar o álcool. Nesta etapa ocorre também, o maior descarte de resíduo sólido, dando origem ao bagaço de malte, produzido após os processos de mosturação dos grãos moídos, extração de todos os compostos solúveis e clarificação do mosto. O bagaço de malte contribui para o processo de filtração do mosto, devido a formação de uma torta filtrante (ALIYU e BALA, 2011); (3) processo central da indústria cervejeira, o qual compreende as etapas de fermentação aeróbia e anaeróbia; (4) processo no qual ocorre as etapas de maturação, filtração e carbonatação e (5) fase final do processo de produção, englobando a lavagem, envase e pasteurização das garrafas (SANTOS, 2005).

Dos resíduos sólidos gerados pelo setor, o maior volume produzido é de material orgânico (bagaço de malte), seguido do lúpulo e da terra de diatomácea (OLAJIRE, 2012). De acordo com Mussatto et al. (2013), o bagaço de malte contabiliza cerca de 85% do total dos subprodutos gerados.

Ainda, de acordo com Santos (2005), o bagaço de malte é quantitativamente o principal subproduto do processo cervejeiro, sendo gerado de 14 a 20 kg a cada 100 litros de cerveja produzida. De acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*, 2013), a produção mundial anual deste resíduo é de aproximadamente 15,4 milhões de toneladas.

Marcusso e Müller (2018) relatam que o número de cervejarias no Brasil vem crescendo na seguinte proporção: a cada dois dias, uma cervejaria é aberta. O desenvolvimento e o crescimento da produção de cerveja artesanal, também contribuem com a demanda cervejeira.

No Brasil as maiores concentrações de cervejarias encontram-se nas regiões Sul e Sudeste (MG, SP, RS, SC, PR e RJ), totalizando juntas mais de 90% dos registros de produtos de cerveja e chopp (MARCUSO e MÜLLER, 2018). A Tabela 1 apresenta o n° total de registros e a evolução dos registros das indústrias cervejeiras no Brasil.

Tabela 1 - Crescimento dos registros de cervejarias no Brasil.

Estados	2017	2018	Crescimento (%)
Rio Grande do Sul	142	186	31,0
São Paulo	124	165	33,1
Minas Gerais	87	115	32,2
Santa Catarina	78	105	34,6
Paraná	67	93	38,8
Rio de Janeiro	57	62	8,8
Goiás	21	25	19,0
Espirito Santo	11	19	72,7
Pernambuco	17	18	5,9
Mato Grosso	11	13	18,2

Fonte: Adaptado do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/MAPA (2018).

É importante destacar que, uma vez que o mercado cervejeiro se encontra em ascensão, a produção dos resíduos sólidos gerados pelo setor (especialmente do bagaço de malte), também aumenta. A reutilização eficiente desse resíduo industrial é importante, não apenas da perspectiva do fabricante de cerveja, que pode se beneficiar da valorização desse subproduto, mas também do ponto de vista ambiental (BARROZO et al., 2019).

3.1.2 Aplicação do bagaço de malte

Diferentes aplicações para o bagaço de malte vêm sendo propostas pela comunidade científica. A utilização do bagaço de malte para alimento animal foi reportada por Mussato, Dragone e Roberto (2006). De acordo com os autores, o bagaço apresenta elevadas quantidades de fibra e proteína. O bagaço como alimento para os animais, pode ser empregado na sua forma úmida (logo após a separação do mosto na etapa de lavagem), ou ainda, como material seco (ÖZTÜRK et al., 2002).

O mercado primário do bagaço de malte para alimento animal é para o gado leiteiro. Entretanto, este consumo também tem sido investigado para outros animais, incluindo aves, porcos e peixes (MUSSATTO DRAGONE e ROBERTO, 2006). Kaur e Saxena (2004), investigaram o bagaço de malte como substituto do farelo de arroz em uma dieta de peixes. Segundo estes autores, o melhor desempenho foi resultante do aumento das proteínas e aminoácidos essenciais, cujo foram fornecidos pelo bagaço.

Embora o bagaço seja tradicionalmente utilizado como ração animal, nos últimos anos, os caminhos tradicionais de utilização enfrentaram grandes desafios (WEGER et al., 2017). Devido ao alto teor de água e açúcar fermentável, a estabilidade biológica restringe o transporte desta biomassa nas cervejarias. Segundo Russ, Mörte e Meyer-Pittroff (2005), dentro de três dias (no verão este tempo é ainda mais curto), o bagaço apodrece devido a atividade microbiana e não pode mais ser utilizado como alimento para os animais.

Outra aplicação para o bagaço de malte, foi reportada no trabalho de Russ, Mörte e Meyer-Pittroff (2005). Os autores investigaram o emprego do bagaço de malte como aditivo na produção de tijolos. De acordo com os autores, o baixo teor de cinzas do bagaço e a alta quantidade de material fibroso (celulose, polissacarídeos não-celulósicos e lignina), torna esta biomassa adequada para uso em materiais de construção civil. O bagaço foi utilizado inicialmente para aumentar a porosidade dos tijolos. Entretanto, ele também melhorou as características do produto final, e não influenciou na cor, nem comprometeu a qualidade dos tijolos (RUSS, MÖRTE e MEYER-PITTROFF, 2005).

Borel et al. (2018) utilizaram o bagaço de malte para investigar a produção de biocombustíveis através da reação de pirólise. Os autores conduziram os experimentos nas seguintes temperaturas de operação: 450, 550, 650 e 750°C, fazendo-se uso de uma taxa de aquecimento de 20°C ms⁻¹ (caracterizando a condição experimental como pirólise rápida). De acordo com os autores, os vapores pirolíticos produzidos são uma mistura complexa de compostos orgânicos, cuja distribuição pode ser afetada pelas condições de pirólise. Entre os

produtos identificados, houve predomínio de compostos derivados da holocelulose, como a 2-propanona, o ácido acético e o furfural, sobre os compostos derivados da lignina, como os derivados fenólicos e o benzeno. Finalmente, os autores sugerem que o bagaço de malte apresenta potencial para a produção de bio-óleo, uma vez que compostos de alto valor agregado foram identificados.

Luft et al. (2018) determinaram a composição química do bagaço de malte e investigaram o seu potencial na obtenção de açúcares fermentáveis por hidrólise enzimática. Para tal, foram estudados os seguintes processos: agitação mecânica, ultrassom direto e ultrassom indireto, afim de avaliar a eficiência da hidrólise enzimática. A produção de açúcar no sistema de ultrassom direto foi 2,6 e 4,9 vezes maior que os sistemas de sonicação indireta e agitação mecânica, respectivamente. Para a hidrólise do bagaço de malte utilizando enzimas, a sonicação direta apresentou melhores resultados que a agitação mecânica e que os processos indiretos de sonicação. Além disso, o tempo de tratamento com a sonicação direta foi diminuído, confirmando que esta é uma tecnologia promissora para melhorar a produção de açúcares fermentáveis a partir do bagaço de malte. Desta forma, os resultados obtidos pelos autores contribuem para uma questão crítica iminente, em relação ao tempo necessário para os processos de hidrólise enzimática, quando relacionados à produção de biocombustíveis industriais, melhorando assim a eficiência e a economia do processo.

Barrozo et al. (2019) investigaram o comportamento dinâmico de fluidos de misturas de areia e bagaço de malte em um leito de jorro (o regime de jorro é estabelecido pela entrada de um jato de fluido, em um leito de sólidos particulados), visando avaliar a viabilidade da conversão termoquímica desta biomassa via pirólise rápida. Foram obtidos diferentes compostos fenólicos no bio-óleo, resultando em uma gama de aplicações comerciais, como por exemplo: matérias-primas ou aditivos na indústria de processamento químico, ésteres para aromatizantes e compostos aromáticos e nitrogenados para uso na indústria farmacêutica, além de hidrocarbonetos.

Gonçalves et al. (2017) estudaram a conversão termoquímica de resíduos cervejeiros, como precursores para a produção de carvão ativado e bio-óleo via pirólise e ativação com CO₂ (em uma e duas etapas). Os autores investigaram os efeitos das variáveis (razão massa de bagaço de malte: excedente de levedura e tempo de ativação), sobre o rendimento e as propriedades textuais dos carvões obtidos. Dentre os principais resultados obtidos pelos autores, pode-se destacar que houve um aumento da área superficial específica e do volume total de poros à medida que o tempo de ativação aumentou. Seis horas de ativação resultaram em um carvão ativado granular com uma área superficial específica de 617,4 m² g⁻¹ e um

volume total de poros de $0,2316 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O bio-óleo produzido apresentou duas fases distintas: uma aquosa e outra orgânica. O poder calorífico superior do bio-óleo produzido foi de $31,26 \text{ kJ g}^{-1}$. Os rendimentos mássicos das frações obtidas foram: 19% de char, 56% de bio-óleo e 25% de gás.

Fontana et al., (2016) investigaram o potencial do bagaço de malte como bioissorvente na remoção do corante têxtil Solimax TGL 182% em solução aquosa. Os experimentos de bioissorção foram conduzidos para determinar os seguintes parâmetros: tamanho de partícula do adsorvente, pH, velocidade de agitação, temperatura, tempo de contato, dosagem de biomassa, influência da força iônica e, finalmente, influência de outros corantes têxteis na bioissorção do corante Solimax TGL 182%. As condições ideais para a remoção do corante Solimax TGL 182% foram obtidas em: tamanho de partícula entre 0,12 e 2,00 mm, pH 1,5, velocidade de agitação de 150 rpm, tempo de contato de 180 min e dosagem de biomassa $2,8 \text{ g L}^{-1}$. Os resultados mostraram que o tamanho de partícula do adsorvente não influenciou no processo, perfazendo-se a variação de remoção do corante de 95,6% a 96,4%. A cinética da bioissorção seguiu um modelo de pseudo-segunda ordem e, aumentando a temperatura de 20 para 40°C , a capacidade de bioissorção foi melhorada. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste e a capacidade estimada de bioissorção foi de $23,2 \text{ mg g}^{-1}$. Os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG°) e o valor positivo da entalpia (ΔH°), confirmaram a natureza espontânea e o caráter endotérmico do processo de bioissorção. Os resultados do efeito da força iônica indicaram que o processo de bioissorção apresentou uma forte tolerância em altas concentrações de sal. Finalmente, a capacidade de remoção (>95%) não foi afetada com a presença de outros corantes têxteis.

Juchen et al., (2018) avaliaram as características estruturais do bagaço de malte e o seu potencial como bioissorvente do corante azul reativo BF-5G. Os experimentos foram realizados a fim de investigar: efeito do tamanho de partícula, dosagem de bioissorvente, efeito do pH, cinética, isoterma de bioissorção e dessorção. O ponto de carga zero (pH_{PZC}) do bioissorvente foi determinado em 5,4. Os resultados mostraram que a bioissorção reativa do corante foi pouco influenciada pelo tamanho das partículas e, as condições ótimas de bioissorção foram obtidas com dosagem de bioissorvente de 14 g L^{-1} e pH 3. Finalmente, os resultados indicaram que o bagaço de malte apresenta potencial como um bioissorvente alternativo e promissor para o tratamento de efluentes contendo o corante azul reativo BF-5G.

Biswas et al., (2017) investigaram o efeito da temperatura de pirólise e do tipo de biomassa (espiga de milho, palha de trigo, palha de arroz e casca de arroz) no rendimento e na composição dos produtos obtidos. Os experimentos foram realizados em um reator de leito

fixo nas seguintes temperaturas de operação: 300, 350, 400 e 450°C. O rendimento máximo de bio-óleo no caso de espiga de milho, palha de trigo, palha de arroz e casca de arroz foi de 47,3, 36,7, 28,4 e 38,1% em massa, respectivamente. Além disto, os bio-óleos obtidos apresentaram majoritariamente hidrocarbonetos oxigenados. De acordo com os autores, o método mais promissor para o tratamento de resíduos sólidos agrícolas é o processo de conversão termoquímica.

3.2 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA

Os processos de conversão termoquímica são divididos basicamente em: liquefação, pirólise, gaseificação e combustão (DEMIRBAS, 2009). A Tabela 2 apresenta um comparativo entre os processos mencionados, com destaque para os seguintes parâmetros: pressão, temperatura, presença ou ausência de catalisador e necessidade da etapa de secagem.

Tabela 2 - Variáveis comparativas dos processos termoquímicos.

Conversões	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Uso de Catalisador	Secagem
Liquefação	250 – 330	5 – 20	Essencial	Não requer
Pirólise	380 – 530	0,1 – 0,5	Não requer	Necessário
Combustão	700 – 1400	> 0,1	Não requer	Não requer, mas pode auxiliar
Gaseificação	500 - 1300	> 0,1	Não requer	Necessário

Fonte: Adaptado de Demirbas (2009).

De acordo com Rocha, Schultz e Pighinelli (2015), as altas temperaturas utilizadas em um processo de conversão termoquímica, proporcionam as reações químicas e as alterações estruturais nas moléculas dos polímeros naturais que constituem a biomassa. Os produtos obtidos a partir desta conversão e suas aplicações, dependem das variáveis de processo e também das características estruturais da matéria-prima utilizada.

Chan et al., (2019) reportaram que a conversão termoquímica de biomassa via liquefação, consiste em maximizar o bio-óleo como produto. Segundo os autores, este tipo de conversão é ideal para materiais com alto teor de umidade. O tipo de solvente utilizado pode categorizar a liquefação em hidrotérmica ou solvolítica (WU et al., 2018).

A liquefação hidrotérmica utiliza água quente pressurizada para converter a biomassa em um produto intermediário (bio-óleo viscoso). De acordo com Dayton e Foust (2019), a liquefação hidrotérmica se apresenta como uma opção para matérias-primas úmidas, como

por exemplo: resíduos alimentares, bio sólidos de tratamento de águas residuais, lodo de fábrica de papel, esterco animal, resíduos de processamento de grãos, e também de macro e microalgas, sem incidir na penalidade de energia que é resultante das etapas de desidratação e secagem. Ainda de acordo com os autores, a temperatura pode ser ajustada para maximizar os rendimentos de sólido, líquido ou gás. Abaixo de 250°C, o processo é considerado carbonização hidrotérmica, com alto rendimento de char. A temperaturas mais altas, as reações de pirólise são iniciadas para maximizar o rendimento de líquidos. A pressão deve aumentar à medida que a temperatura aumenta para manter a água no estado líquido.

Já a pirólise, é caracterizada pela decomposição térmica da biomassa em atmosfera inerte, gerando três frações: bio-óleo, *biochar* e gases não-condensáveis (CHAN et al., 2019).

A fração sólida (*biochar*) é constituída principalmente de carbono, na qual também está presente grande parte do material inorgânico inicialmente presente na biomassa. A fração líquida produzida, é uma mistura de duas fases: uma aquosa (extrato ácido) e outra orgânica (bio-óleo ou óleo pirolítico). A terceira fração (gases não-condensáveis, é constituída basicamente de CO₂, CO, CH₄ e H₂) (DE CONTO, 2016).

Com relação a combustão, Pang (2019) reporta que este processo se dá pela queima da biomassa na presença de oxigênio. O uso deste processo é amplamente utilizado pelas indústrias. De acordo com Dayton e Foust (2019), a combustão é o método mais antigo de conversão termoquímica de biomassas. Segundo os autores, utiliza-se um excesso de agente oxidante (ar), afim de atingir as temperaturas mais altas do processo, liberando assim a quantidade máxima de calor. Através do controle aprimorado da combustão, pode-se alcançar: melhor conversão de carbono, maior eficiência e menores emissões. Grande parte da matéria-prima utilizada neste processo é proveniente da indústria de produtos florestais (celulose, papel, madeira, etc.) e, é consumida internamente para o aquecimento dos processos (DAYTON e FOUST, 2019).

Com relação ao processo de gaseificação, pode-se inferir que ele converte a biomassa em bioenergia na forma de um gás combustível, que pode ser utilizado para a produção de energia em processos de combustão (motores de combustão interna e turbinas a gás) ou para a síntese de compostos orgânicos (SHEN et al., 2016). O processo termoquímico de gaseificação tem como produto principal um gás combustível (H₂/CO/CH₄/CO₂), alcatrão (tar), vapor de água e cinzas. Caso a gaseificação seja conduzida com ar como agente gaseificante, o N₂ estará presente no gás combustível. A gaseificação não-catalítica apresenta rendimentos de alcatrão de até 20% m m⁻¹, ao passo que a gaseificação catalítica apresenta, em geral, um rendimento de alcatrão próximo a zero (MANERA, 2019).

3.2.1 Pirólise

Dentre os processos termoquímicos mencionados, a pirólise tem se apresentado como um dos métodos mais eficientes de conversão. Dependendo da condição experimental utilizada, a pirólise pode ser classificada em: carbonização, convencional, rápida e flash. Na Tabela 3 encontram-se os principais parâmetros de operação e os produtos formados, considerando esta classificação.

Tabela 3 - Classificação dos tipos de pirólise e principais parâmetros operacionais.

Processo	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Produtos obtidos
Carbonização	Dias	Muito lenta	400 a 450	Char
Convencional	5 a 30 min.	0,1 – 1°C s ⁻¹	Até 600	Char, bio-óleo e gás
Rápida	0,5 a 5s	10 – 200°C s ⁻¹	550 a 650	Bio-óleo
Flash-líquido	Menos de 1s	Alta	Inferior a 650	Bio-óleo
Flash-gás	Menos de 1s	Alta	Superior a 650	Produtos químicos e gases combustíveis

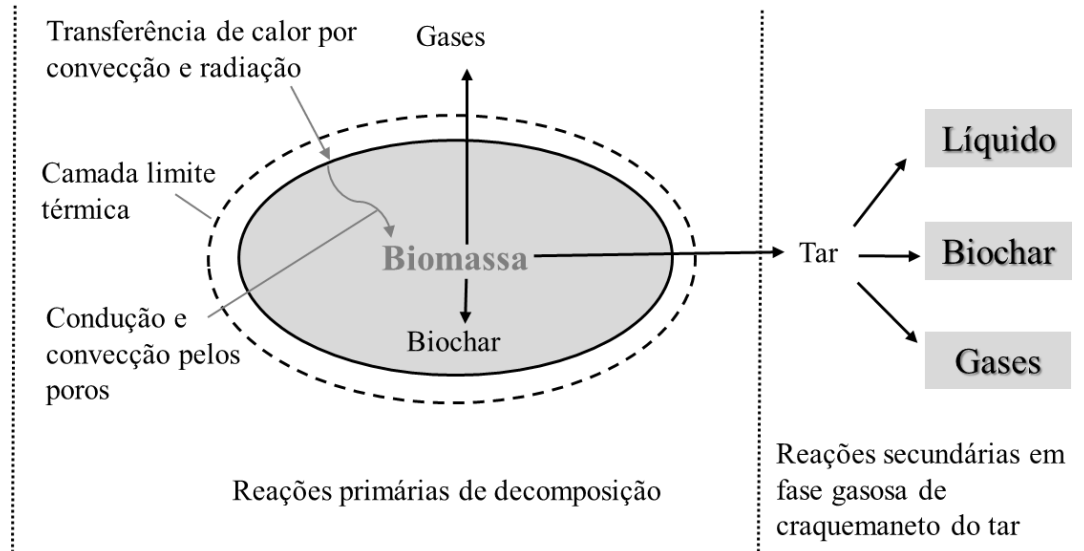
Fonte: Adaptado de Demirbas (2009); Maschio, Koufopoulos e Lucchesi (1992).

O balanço energético do sistema de conversão via pirólise se dá pela forma exotérmica (libera energia), considerando que um excedente de energia é produzido. Entretanto, a pirólise de biomassa é um processo endotérmico, uma vez que é necessário o fornecimento de energia para elevar a temperatura da biomassa, propiciando as reações de quebra das cadeias carbônicas (SILVESTRE, 2016). No processo, inicialmente ocorre a secagem do material, seguido das reações primárias e secundárias.

Basu (2010) explica que o processo de pirólise consiste em algumas etapas. Durante a etapa de secagem (em torno de 100°C), a umidade inicial contida na biomassa é liberada na forma de vapor. No estágio inicial de desidratação exotérmica da biomassa (entre 100 e 300°C), ocorre a liberação de água e alguns gases de massa molar baixa, como o CO e o CO₂. No estágio intermediário (entre 200 e 600°C), ocorre a pirólise primária. Neste estágio, os vapores pirolíticos são gerados, as macromoléculas são craqueadas em *biochar* primário, gases condensáveis (vapor pirolítico) e gases não-condensáveis. O estágio final da conversão por pirólise (300 e 900°C) envolve o craqueamento secundário dos gases condensáveis. Se o vapor pirolítico permanecer em contato com a biomassa tempo suficiente, há craqueamento do vapor pirolítico de maior massa molar (alcatrão), rendendo char adicional (char secundário) e gases não-condensáveis.

A Figura 4 apresenta o mecanismo de transferência de calor de uma partícula de biomassa e seus subprodutos do processo de pirólise.

Figura 4 - Mecanismo de transferência de calor de uma partícula de biomassa e seus subprodutos.



Fonte: Adaptado de Basu (2010).

Por ser considerada um material lignocelulósico, a biomassa é composta principalmente por hemicelulose, celulose e lignina. A decomposição térmica da hemicelulose ocorre entre 200 e 300°C, da celulose entre 300 e 400°C e da lignina entre 250 e 700°C. Di Blasi (1993) reporta que acima de 300°C, os compostos hemicelulose e celulose, tendem a se decompor em produtos voláteis. Em contrapartida, a lignina tende a favorecer a formação de produtos sólidos. Aliyu e Bala (2011) expõe que a variação dos componentes (celulose, hemicelulose e lignina), depende do tipo de processo, do tipo de biomassa, do período de colheita, da idade e do estágio vegetativo ou ainda, dos adjuntos utilizados para cada manejo.

A formação do *biochar*, a despolimerização e a fragmentação, são obtidas através dos principais mecanismos envolvidos na reação primária. A formação do *biochar* ocorre durante esta reação, consistindo na transformação da biomassa em um sólido de estrutura policíclica aromática (PAH) (DE CONTO, 2016).

Para Basu (2010) e De Conto (2016), a despolimerização é dada pela ruptura das ligações entre os monômeros principais que compõem a biomassa (celulose, hemicelulose, lignina). Após a separação, ocorrem reações formando novas moléculas. O efeito da despolimerização promove a redução do grau de polimerização das cadeias, até as moléculas tornarem-se voláteis. Por essas moléculas serem condensáveis na temperatura ambiente são frequentemente encontradas na fase líquida. Já as reações de fragmentação, são dadas pela

quebra das cadeias covalentes e a formação de radicais ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$), a partir dos monômeros presentes na biomassa. Esta formação de radicais, resulta na formação de gases não-condensáveis e diversos compostos orgânicos condensáveis à temperatura ambiente (bio-óleo).

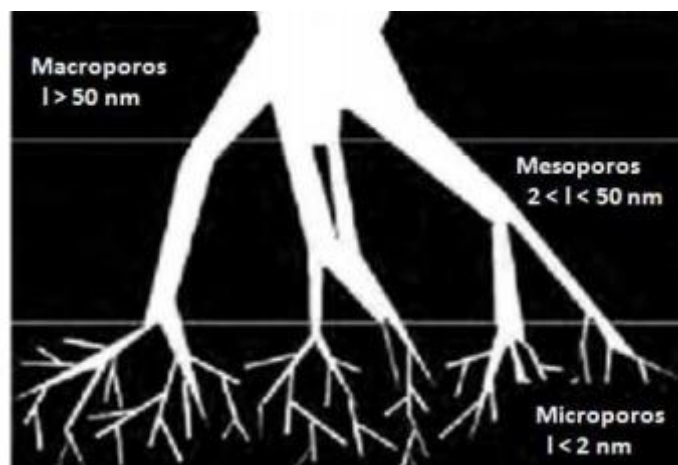
3.3 TIPOS DE ATIVAÇÃO

A ativação do *biochar* tem como principal objetivo o aumento da sua eficiência nos processos de adsorção, através da formação de poros. Diferentes propriedades influenciam a eficiência e o desempenho do carvão ativado em processos de adsorção, entre elas a área superficial específica, o volume e a distribuição de poros (BACCA, 2015).

O carvão ativado possui ampla aplicabilidade industrial e valor apreciável, sendo muito utilizado em processos de catálise e separação, devido a sua elevada capacidade de adsorção (BOTOMÉ, 2016).

O carvão ativado possui na sua estrutura diferentes tipos de poros, que podem ser classificados de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como: microporos ($< 2 \text{ nm}$), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos ($> 50 \text{ nm}$), conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Tamanho dos poros presentes no carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Bacca (2015).

Os processos de ativação existentes para a preparação do carvão ativado são: a ativação física e a ativação química.

No processo de ativação física, o char obtido em um processo de pirólise é submetido a um processo de gaseificação controlada a elevadas temperaturas (800 a 900°C) na presença

de vapor d'água, dióxido de carbono (CO₂) ou ar (REINOSO, MOLINA e GONZÁLEZ, 1995).

Durante o processo de ativação física ocorre a reação carbono-CO₂, sendo que o CO₂ reage com o carbono fixo (C) presente no char, formando monóxido de carbono (CO), conforme a Equação 1. Esta reação é responsável pela formação de novos poros na estrutura do *biochar*, promovendo o aumento da sua área superficial específica, bem como a sua capacidade de adsorção (BOTOMÉ, 2016).



Em geral, a ativação química compreende um processo de impregnação de agentes químicos (ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃)) ao substrato (biomassa) (NAMASIVAYAM e KADIRVELU, 1997; XU, CHEN e FENG, 2014; YORGUN e YILDIZ, 2015). Os agentes químicos auxiliam na formação da porosidade da estrutura do *biochar*, por meio de desidratação e degradação (YORGUN e YILDIZ, 2015).

A ativação é comumente realizada em duas etapas. Na primeira etapa, é conduzida a impregnação, a qual deve ser realizada com cuidado para garantir a homogeneidade e o contato íntimo entre o agente ativante e o material precursor. Na sequência, é realizada a pirólise e a etapa de lavagem. Nesta última etapa (lavagem), o *biochar* ativado é lavado inicialmente com ácido ou reagente alcalino, dependendo dos reagentes químicos utilizados na preparação e, finalmente é lavado com água para a eliminação da matéria inorgânica, resultando no *biochar* ativado. A porosidade resultante do *biochar* ativado é basicamente ocupada pelos produtos químicos na estrutura carbonosa. Portanto, a etapa de lavagem é uma das etapas mais importantes na ativação química, afim de desenvolver a porosidade no *biochar* ativado (YAHYA, AL-QODAH e NGAH, 2015).

Takaya et al. (2016) e Rangabhashiyam e Balasubramanian (2019) retratam que este processo se demonstra eficiente no desenvolvimento da microporosidade do *biochar*, aumentando os grupos funcionais da superfície.

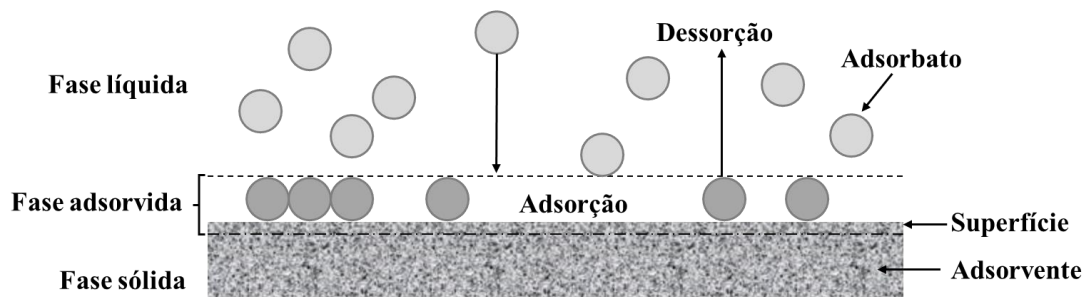
Dentre os reagentes químicos, o cloreto de zinco (ZnCl₂), se apresenta como um dos produtos químicos mais utilizados na produção de carvão ativado, uma vez que o ZnCl₂ tende a melhorar o desenvolvimento dos poros na estrutura do carvão ativado, além de resultar em um alto rendimento de carbono (ÜNER e BAYRAK, 2018).

Por se tratar de um material com alta porosidade, o *biochar* ativado é comumente utilizado em processos industriais como adsorvente para o tratamento de contaminantes de águas residuais.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico, onde os constituintes presentes em uma fase líquida ou gasosa, são transferidos para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorbato, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada de adsorvente (SINGH et al., 2018). Um esquema do processo de adsorção é apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

O processo inverso da adsorção é a dessorção, que consiste na retirada dos constituintes da superfície sólida, conforme ilustrado na Figura 6. O deslocamento destes constituintes de uma fase para outra, ocorre em virtude de forças desbalanceadas na superfície do sólido. Por esta razão, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo determinado.

A eficiência de adsorção é dada pela superfície do adsorvente, visto que os componentes adsorvidos concentram-se na superfície externa do sólido e quanto maior a área superficial por unidade de massa do sólido, mais favorável será a adsorção (MASEL, 1996 e ANDIA, 2009).

Nascimento et al. (2014) destacam que o estudo da adsorção consiste em avaliar alguns parâmetros que podem influenciar o processo, como a natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais. Deste modo, a natureza do adsorvente inclui a área superficial específica, o tamanho dos poros, a densidade, os grupos funcionais presentes na

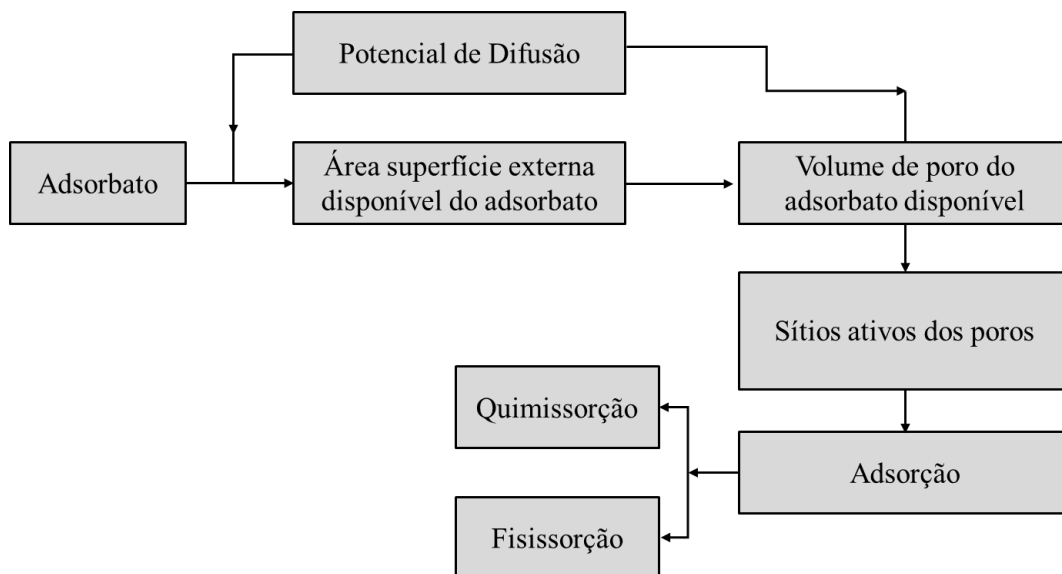
superfície e a hidrofobicidade do material. A natureza do adsorbato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As principais condições operacionais são: temperatura, pH e natureza do adsorbato.

As propriedades do adsorvente são importantes, uma vez que, caso os poros deste sejam pequenos, não será possível o alcance das moléculas grandes do adsorbato no interior do sólido, resultando assim na redução da capacidade de adsorção (GEANKOPLIS, 1993).

O fenômeno de adsorção ocorre porque os átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada. Na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado; assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm dessa superfície. A tendência de neutralizar este tipo de ação gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

O processo de adsorção ocorre em uma única etapa ou com uma combinação de etapas como: difusão de filme ou externa, difusão de poros e difusão de superfície ou adsorção na superfície dos poros (LATA e SAMADDER, 2016). A Figura 7 apresenta estas diferentes etapas.

Figura 7 - Caminhos para o processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Lata e Samadder (2016).

A Figura 7 ilustra os caminhos comuns do processo de adsorção, os quais o adsorbato é difundido na superfície externa do adsorvente devido ao potencial de difusão caracterizado

pelas concentrações de adsorbato e pela superfície externa disponível no adsorvente. Todos os sítios ativos expostos disponíveis são ocupados durante o processo de adsorção, governado por adsorção física ou adsorção química.

Na adsorção química, também caracterizada como quimissorção, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (MOREIRA, 2010). Esse processo está diretamente conectado com a reatividade entre adsorvente e adsorbato, em que as interações químicas são responsáveis pela formação de compostos químicos de superfícies e complexos de adsorção. Assim, o processo de adsorção química se limita à formação de monocamadas (LENNARD-JONES, 1932; FOUST et al., 1982 e ANDIA, 2009).

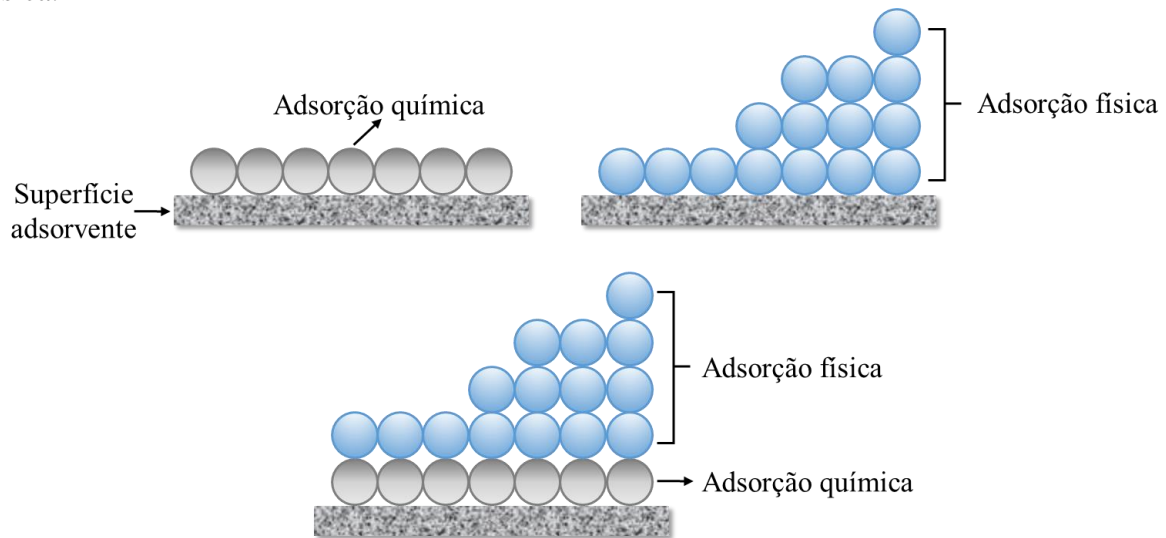
No caso de uma molécula ser adsorvida quimicamente, esta pode ser submetida a uma reação ou dissociação, ou seja, a molécula quebra uma ou várias ligações antes do processo final, resultando em um composto diferente daquele presente no volume, alterando a identidade anterior e, como consequência, não pode ser recuperada por dessorção (GUIMARÃES, 2015). O processo geralmente terá uma energia de ativação e pode ser mais lento que a adsorção física, logo os valores típicos para a entalpia de adsorção química são superiores a 40 kJ mol^{-1} e irreversível (THUE, 2016; GUIMARÃES, 2015; ZAZYCKI et al., 2018).

A adsorção física ou fisissorção ocorre pela diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas força de Van der Waals, cujas tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. A adsorção deste tipo, comporta-se de forma exotérmica e reversível, tendo seu equilíbrio estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. Esta adsorção não possui energia de ligação. Assim como na adsorção química, sua entalpia pode ser medida por meio do monitoramento do aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, sendo valores típicos menores de 40 kJ mol^{-1} (THUE, 2016; ZAZYCKI et al., 2018). A baixa mudança de entalpia não é suficiente para que ocorra à quebra de ligações químicas, fazendo com que a molécula adsorvida não perca sua identidade, e na dessorção a fase fluida retornará na sua forma original. Esta adsorção corresponde a interações intermoleculares entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Adicionalmente, neste tipo de adsorção se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato, formando-se camadas moleculares sobrepostas (FOUST et al., 1982 e ANDIA, 2009).

A Figura 8 ilustra as características descritas acima para a adsorção química e física. No geral são processos de multicamadas, ou seja, o total de moléculas adsorvidas não é

limitado pela área superficial disponível, podendo haver o empilhamento das moléculas. As multicamadas de moléculas adsorvidas fisicamente podem também ocorrer acima de uma camada adsorvida quimicamente (GUIMARÃES, 2015).

Figura 8 - Esquema ilustrativo da formação de camadas, conforme adsorção química e/ou física.



Fonte: Adaptado de GUIMARÃES (2015).

Afim de detalhar os mecanismos que controlam a adsorção, bem como os fatores que influenciam o processo, os modelos cinéticos, de equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos são comumente utilizados.

3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a velocidade (ou taxa) de adsorção do adsorbato na fase aquosa em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais constituintes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar, através dos poros, até as regiões mais internas da partícula.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão para a superfície do sólido. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, distribuição do tamanho de poros e tamanho das partículas (NASCIMENTO, 2014).

Os modelos cinéticos que são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção são: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Entretanto, os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além do modelo de Avrami são empregados com maior frequência. A aplicabilidade dos modelos cinéticos é realizada através da análise gráfica e avaliação dos dados, por meio da análise do coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e erro médio relativo (EMR). A Tabela 4 apresenta as informações relativas aos seguintes modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

Tabela 4 - Modelos cinéticos.

Modelos		Parâmetros
$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t))$	Pseudo-primeira ordem	q_1 quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) k_{AV} constant cinética de Avrami (min^{-1}) k_1 constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)}$	Pseudo-segunda ordem	k_2 constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) q_1, q_2 quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
$q_t = q_e(1 - \exp(-(k_{AV} t)^{n_{AV}}))$	Avrami	n_{AV} expoente fracionário de Avrami t tempo (min)

Fonte: Ho e Mckay (1998); Thue et al., (2016).

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química e, que a velocidade de adsorção pode ser determinada, respectivamente, pelas equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordens.

A equação de pseudo-primeira ordem para sistemas sólido-líquido de adsorção foi proposta por Lagergren, em 1898 (LAGERGREN, 1898). De acordo com Shek et al. (2009), a equação de pseudo-primeira ordem é mais adequada para os primeiros estágios do processo de adsorção, tipicamente até 20% da adsorção de soluto ser concluída. Após esta carga superficial, as mudanças significantes de concentração de soluto no meio líquido e a redução de sítios disponíveis para adsorção no sólido adsorvente tornam o modelo menos aplicável para o processo.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho, Wase e Forster (1996), e está baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio. A velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (BERTOLINI, 2014).

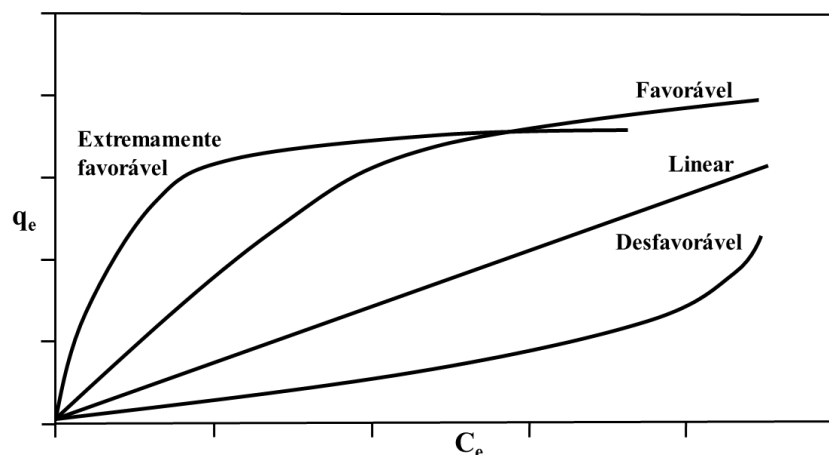
O modelo cinético semi-empírico de Avrami permite determinar alguns parâmetros cinéticos como as possíveis mudanças das taxas de adsorção em função da concentração inicial do adsorbato e do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, bem como determinar os modelos cinéticos de ordem fracionária. Desta forma, a equação cinética alternativa de ordem fracionada foi proposta por Lopes et al. (2013), na qual é feita uma adaptação da função exponencial de Avrami (CARDOSO, 2010).

3.4.2 Isotermas de adsorção

O processo de adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento do equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio de adsorção obtidos, por meio das isotermas de adsorção, são essenciais para avaliar a capacidade de adsorção de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula. A isoterma de adsorção consiste na relação de equilíbrio entre a concentração na fase aquosa e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura.

As isotermas são curvas experimentais que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase aquosa, em uma dada temperatura (NASCIMENTO et al., 2014). As curvas de adsorção apresentadas na Figura 9 apresentam comportamentos típicos das isotermas de adsorção.

Figura 9 - Tipos de isoterma de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

As isotermas apresentadas pela Figura 9 reportam o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. A isoterma linear indica que a massa de adsorbato retida por unidade de massa

do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase aquosa; a isoterma favorável informa que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase aquosa e a isoterma irreversível e a isoterma desfavorável revelam que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e ainda que, a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase aquosa, respectivamente (MOREIRA, 2008 e NASCIMENTO et al., 2014).

Vários modelos foram desenvolvidos para analisar ou prever os dados experimentais das isotermas. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Os modelos de Langmuir e Freundlich, são os mais usuais e estão apresentados na Tabela 5. Ambos os modelos citados são utilizados para determinar o desempenho do adsorvente (SINGHT et al., 2018).

Tabela 5 - Isotermas de equilíbrio.

Modelos	Parâmetros
$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ Langmuir	q_e quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g ⁻¹) q_m capacidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹) k_L constante de equilíbrio de Langmuir (L mg ⁻¹)
$q_e = k_F C_e^{1/nf}$ Freundlich	k_F constante de equilíbrio de Freundlich ((mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/nf}) $1/nf$ fator de heterogeneidade C_e concentração do adsorbato na fase aquosa no equilíbrio (mg L ⁻¹)

Fonte: Langmuir (1918); Thue et al., (2016).

A isoterma de Langmuir consiste na remoção de contaminantes que se restringem a uma monocamada adsorvida. Os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente que contenham um número determinado de sítios ativos de adsorção. Desta forma, cada sítio pode reter somente uma única espécie adsorvente (LANGMUIR, 1918 e OLIVEIRA, 2012).

A isoterma de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais. Assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorbato, apresentando bons resultados em superfícies heterogêneas, como por exemplo, de *biochars* (DABROWSKI, 2001 e OLIVEIRA, 2012).

3.4.3 Termodinâmica

Os parâmetros termodinâmicos permitem determinar as características de adsorção de um material adsorvente. Com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), é possível identificar a espontaneidade do processo e se este é favorável. Os valores negativos para ΔG° indicam que o processo de adsorção é espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo for esse valor, maior deverá ser a afinidade do adsorvente pelo adsorbato. A variação de entalpia de adsorção (ΔH°), fornece se o processo é endotérmico ou exotérmico, sendo indicado pelo sinal apresentado. A magnitude de interação entre o adsorvente e o adsorbato será dada pelo valor obtido nas condições de equilíbrio. A variação da entropia de adsorção (ΔS°), indica o grau de desordem do sistema após o processo de adsorção (GEORGIN et al., 2018; LIMA, 2017). Os parâmetros termodinâmicos e as equações utilizadas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos.

$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_D)$	ΔG° energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	ΔH° entalpia de adsorção (kJ mol^{-1})
	ΔS° entropia de adsorção ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
	K_D constante de equilíbrio
$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$	T temperatura (K)
	R constante universal dos gases ($8.31 \times 10^{-3} \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Fonte: Anastopoulos e Kyzas (2016); Georgin et al., (2018)

Os valores positivos de (ΔH°) refletem absorção de energia, denominando a adsorção como endotérmica. A magnitude dos valores obtidos para (ΔH°), podem indicar se o processo ocorre por fisissorção/adsorção física, caracterizado por energia de ativação na ordem de ($5-40 \text{kJ mol}^{-1}$) ou quimissorção/adsorção química, apresentando energia de ativação no intervalo de ($80-800 \text{kJ mol}^{-1}$) (NOLLET et al., 2003).

3.5 CONTAMINANTES EMERGENTES

Atualmente, o mundo enfrenta um grande problema de qualidade na água devido a uma população crescente, que deve exceder 9 bilhões até 2050 (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018). No geral, este problema pode estar atrelado a uma má gestão de águas residuais, as mínimas estratégias de implementações de descarte, falta de desenvolvimento econômico e métodos eficientes de tratamento (TAOUFIK et al., 2019). Aliado a isto, as mudanças nos

padrões de consumo têm tornado mais frequentes a ocorrência de vários contaminantes (MORAES, 2019).

Os contaminantes emergentes (CE's) são reportados como substâncias químicas que não eram monitorados com frequência e têm sido detectados em diferentes ambientes (solo, água e ar), sendo eles tanto de origem antrópica (em efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícola e pecuária), quanto de ocorrência natural (em diferentes espécies de plantas) (MONTAGNER, VIDAL e ACAYABA, 2017).

Embora o termo emergente remeta à ideia de que estes contaminantes estão sendo introduzidos recentemente no meio ambiente, há uma percepção errônea. O que está emergindo nada mais é que uma maior conscientização da população sobre a presença destes contaminantes no ambiente e a sua relação direta com o uso doméstico (GLASSMEYER et al., 2017).

Os avanços nas técnicas de preparo de amostra e de detecção permitiram a avaliação de uma nova classe de contaminantes encontrados na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (PAL et al., 2014 e MORAES, 2019) possibilitando assim, o melhor entendimento de suas dinâmicas no ambiente natural. Em paralelo, as mudanças nos padrões de consumo têm tornado mais frequentes a ocorrência de vários desses contaminantes no ambiente aquático.

Das classificações existentes dos contaminantes emergentes, o grupo dos fenólicos se faz presente e pode ser subdividido em vários outros grupos, como nitrofenol, clorofenol, bisfenol. Os fenóis ocorrem naturalmente, sendo unidades constituintes de plantas e formados como produtos em processos metabólicos, servindo como matéria-prima nas indústrias químicas. Devido à sua toxicidade e possíveis danos à vida aquática, plantas, e seres humanos, mesmo em baixas concentrações, são listados como poluentes prioritários (ZHANG et al., 2015).

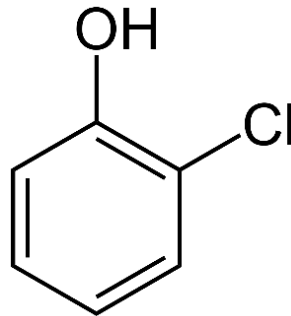
Os contaminantes clorofenóis (CP's) representam um grave problema ambiental, uma vez que são amplamente utilizados em diversos setores, os quais englobam a agricultura e a indústria. No geral, estes compostos são usados como conservantes na indústria da madeira, produção de petróleo, produtos químicos, pesticidas, fertilizantes e tintas (SOLTANI e LEE, 2016). Os CP's por apresentarem numerosas aplicações espalham-se rapidamente pelos ecossistemas, contaminando os cursos de água superficiais e subterrâneos (ADEWUYI et al., 2016).

A degradação dos CP's depende de diferentes fatores, tais como: pH, temperatura, estrutura dos compostos, presença de outras substâncias. A velocidade de degradação também pode ser influenciada pela localização dos átomos de cloro na molécula. Dos CP's, o 2

clorofenol é dado como um dos poluentes menos agressivos ao meio. É relatado que a biodegradação é mais rápida para os clorofenóis com cloros nas posições 2, 4 e 6 (ESTEVINHO, et al., 2005).

O 2 clorofenol ou o-clorofenol apresenta massa molar de $128,6 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de ebulição $175 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo solúvel em água. É um produto utilizado como intermediário químico na produção de fungicidas, bactericidas antissépticos, desinfetantes, e também utilizado na produção de outros CP's, resinas fenólicas, além de estar sendo utilizado para extração de compostos de enxofre e nitrogênio do carvão. A estrutura química do composto 2-clorofenol pode ser vista na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura química do 2-clorofenol.



A redução dos contaminantes como os clorofenóis, têm sido incluída na legislação ambiental em todo o mundo. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu uma concentração fenólica de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável, enquanto a União Européia (UE) estabeleceu uma concentração máxima de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de fenóis totais na água potável (PRASHANTHAKUMAR, KUMAR e SAHOO, 2018; WHO, 2008).

A legislação vigente no Brasil, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução n°430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão dos lançamentos de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA. Algumas das condições e padrões de lançamentos de efluentes reportados pela resolução atual, exigem pH entre 5 a 9, temperatura inferior a 40°C e a quantidade limite de fenóis totais de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Logo, após a exposição dos efeitos provocados pela presença dos CP's no ambiente, mostra-se necessário o tratamento desse contaminante antes do seu descarte, afim de reduzir seus efeitos colaterais no meio ambiente e na saúde humana.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentados na forma de dois artigos, submetidos às revistas *Waste Management* de qualis A2 e *Journal of Cleaner Production* de qualis A1, ambas na área de Engenharias II. Os mesmos estão estruturados de acordo com a formatação do periódico o qual foi submetido.

4.1 Artigo 1: SIMULTANEOUS PRODUCTION OF MESOPOROUS BIOCHAR AND PALMITIC ACID BY PYROLYSIS OF BREWING INDUSTRY WASTES

Lauren M. M. Machado^a, Sabrina F. Lütke^a, Daniele Perondi^b, Marcelo Godinho^b, Marcos L. S. Oliveira^{c,d*}, Gabriela C. Collazzo^a, Guilherme L. Dotto^{a**}

4.2 Artigo 2: TREATMENT OF EFFLUENTS CONTAINING 2-CHLOROPHENOL USING ADSORPTION WITH CHEMICALLY AND PHYSICALLY ACTIVATED BIOCHARS

Lauren M. M. Machado¹, Sabrina F. Lütke¹, Daniele Perondi², Marcelo Godinho², Marcos L. Oliveira³, Gabriela C. Collazzo¹, Guilherme L. Dotto^{1*}

SIMULTANEOUS PRODUCTION OF MESOPOROUS BIOCHAR AND PALMITIC ACID BY PYROLYSIS OF BREWING INDUSTRY WASTES

Lauren M. M. Machado, Sabrina F. Lütke, Daniele Perondi, Marcelo Godinho, Marcos L. S. Oliveira, Gabriela C. Collazzo and Guilherme L. Dotto

Abstract

Pyrolysis of malt bagasse was carried out to obtain simultaneously a mesoporous biochar and an oil fraction rich in palmitic acid. The best results were found at 500 °C with isotherm time of 10 min. The yields of biochar and pyrolytic oil were respectively, 29.7 and 33.9%. The biochar presented interesting functional groups and a mesoporous character. It can be a precursor to obtain adsorbents, or even, be used as adsorbent. The pyrolytic oil was composed by oxygenated aromatic compounds, being the main fraction of palmitic acid (27.3%). It can be used in a series of applications, including biodiesel production. This work demonstrated that an available and problematic waste, malt bagasse, can be converted simultaneously in a mesoporous biochar and, in a pyrolytic oil rich in palmitic acid. Biochar and pyrolytic oil, in turn, are products of higher value and can be applied in several fields.

Keywords: Biochar; Adsorbent; malt bagasse; palmitic acid; pyrolysis.

1. Introduction

Beer is one of the most consumed beverages worldwide, behind only of water and tea. Its manufacturing history goes back several thousand years. The global beer production in 2016 was approximately 1,995.7 million hectoliters (Growers, 2018). Malt is an essential element for the beer production, since it is responsible for the aromas, flavors and characteristic colors of the drink. Regardless of the scale of brewing production, there is the generation of by-products and residues (Kerby and Vriesekoop, 2017). In the production process, malt bagasse is the first by-product generated and the one with the highest discard charge, resulting in high volumes of wastes. Considering the total waste generated in a brewing industry, about 85% corresponds to malt bagasse (Aliyu and Bala, 2011). Brewing industries have conducted studies in order to reduce the costs of co-products generated in the process (Mathias et al., 2014). Malt bagasse, for example, is widely used for animal feed. Nevertheless, large amounts of this by-product are continuously generated, indicating that alternative and sustainable destination routes are needed (Vanreppelen et al., 2014; Martins et al., 2015).

Studies have reported that malt bagasse presents desirable characteristics for the thermochemical conversion process, because it is composed of lignin, cellulose, hemicellulose and extractives (Martins et al., 2015; Balogun et al., 2017). Among the thermochemical conversion processes is pyrolysis. This process is conducted in an inert atmosphere and generates three products: a solid fraction, a liquid and a gaseous fraction. From the solid fraction (biochar) a carbon-rich material is produced and can be used in several applications, from the generation of energy to the use as adsorbent material (Lee et al., 2013; Balogun et al., 2017; Russell et al., 2017). The liquid fraction (bio-oil) can also be applied in several fields, including biodiesel production (Mohan et al., 2006).

To maximize the yields and composition of the biochar, it is important to establish the conditions of the pyrolysis process, which include heating rate, time, temperature, pressure, particle diameter, gas type/flow rate and feed rate (Lee et al., 2013). The biochar yield is favored at low heating rate, and residence times ranging from 5 to 30 min (Russell et al., 2017). Such conditions also influence the surface area, the pore volume, as well as the carbon content. The process parameters can also be adjusted to favor other pyrolysis products, such as bio-oil, using high heating rates and residence times between 10 and 20 s (Mohan et al., 2006). Few studies on the thermochemical conversion of malt bagasse were carried out to date (Sanna et al., 2011; Borel et al., 2018; Barrozo et al., 2016). However, most of these studies aim to produce bio-oil as the main product of the pyrolysis process. Here, malt bagasse was pyrolyzed in different conditions to obtain simultaneously biochars and bio-oils with suitable characteristics for industrial applications.

This work aimed to transform malt bagasse, an available waste of the beer industry, in biochars and bio-oils for industrial applications. Firstly, malt bagasse was characterized. Then, the pyrolysis of malt bagasse was carried out in different conditions (temperature and isotherm time) aiming to find a good quality biochar. In the best pyrolysis conditions, the fractions were characterized in detail, to analyze the possible application of the bio-oil.

2. Experimental

2.1. Pre-treatment of malt bagasse

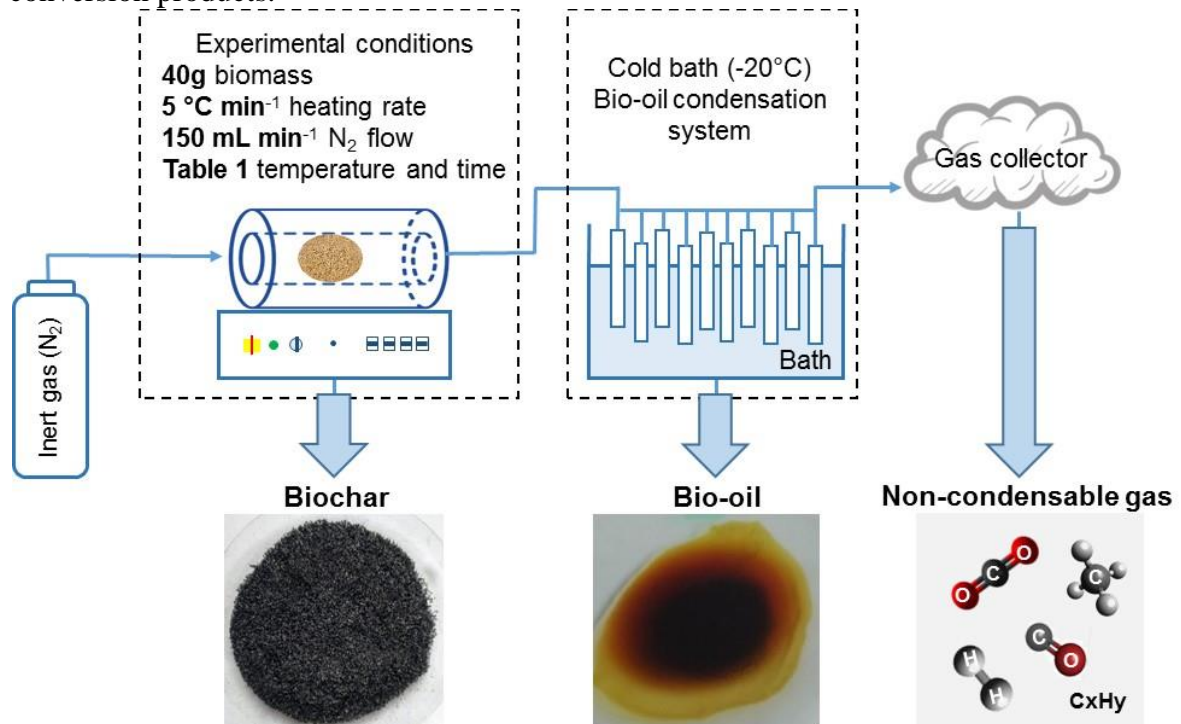
The malt bagasse used for the development of this research was provided by a Brazilian brewing industry. Malt bagasse was obtained after the filtration step, with moisture content of 78.1 ± 2.2 % (wet basis). In this way, a pre-treatment was adopted in this work, to

minimize the energy costs. Malt bagasse was initially sun dried for 48 h, and then, oven dried (Tecnal, TE, 39311, Brazil) at 50°C for 6 h. Subsequently, the material was ground in a knife mill (Marconi, MA 880, Brazil) to obtain particle sizes lower than 0.5 mm. The powdered malt bagasse was stored for further characterizations and use.

2.2. Pyrolysis of malt bagasse

The pyrolysis assays were realized in a horizontal quartz tubular reactor, operating in a batch mode. The complete pyrolysis apparatus was recently reported (Perondi et al., 2017; Zazycki et al., 2018). Fig. 1 shows the operational details as well as the thermochemical conversion products.

Figure 1- Operational details of the malt bagasse pyrolysis procedure and thermochemical conversion products.



In brief, 40 g of the malt bagasse were inserted into the reactor, which in turn, was put in a furnace. N₂ at 150 mL min⁻¹ was feed continuously in the reactor, being the system heated at 5°C min⁻¹ until the required temperature. The system remained at this temperature for a required time. The experiments were performed in different conditions of temperature and time, according to the experimental design (section 2.3). At the end of the experiments, biochar, bio-oil and non-condensable gas fractions were obtained. The vapors condensation

was carried out by the CEN BT/TF 143 standard. Ten bubblers were employed and 100 mL of isopropyl alcohol was used in each bubbler, except for the first and last. The bubblers were maintained in a cold box containing ice, salt and isopropyl alcohol. The condensation system (bubblers) was weighed before and after each experiment. The percent yield of the biochar and bio-oil products were calculated according to Eqs. 1 and 2. The yield of non-condensable gases was estimated as shown in Eq. 3.

$$\text{Biochar Yield (\%)} = \left(\frac{m_{\text{biochar}}}{m_{\text{biomass}}} \right) 100 \quad (1)$$

$$\text{Bio-oil Yield (\%)} = \left(\frac{m_{\text{bio-oil}}}{m_{\text{biomass}}} \right) 100 \quad (2)$$

$$\text{Gases Yield (\%)} = 100 - (\text{Biochar Yield}) - (\text{Bio-oil Yield}) \quad (3)$$

2.3. Experimental design

Pyrolysis of malt bagasse was evaluated under different conditions of temperature (500, 600 and 700 °C) and isotherm time (10, 30 and 50 min), using a factorial design. A triplicate at the central point was used and the variables tested were temperature and isotherm time. The significance of temperature and time was assessed by ANOVA using Statistica software. Significance was evaluated at 95%. The result was analyzed by the p-value. If p-values are lower than 0.05, the factor is significant. The experimental design adopted in this work had as objective to identify the best pyrolysis condition in order to obtain the higher biochar yield, associated with the best specific surface area and the best pore volume.

2.4. Characterization and quantification of malt bagasse and pyrolysis products

A series of conventional and advanced techniques were employed to characterize and quantify the malt bagasse and the pyrolysis products (see Table 1S, supplementary file). These techniques were used to scrutinize in detail the pyrolysis process.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of malt bagasse

Table 1 presents the characterization results for the malt bagasse sample, in comparison with other results reported elsewhere for the same type of biomass. It is possible to verify that the values found in this work are very close to those observed in the literature. Small differences can be attributed to the different types of malt bagasse, harvesting period, malting and addition of different cereals, which are commonly used in the brewing industry.

The contents of C and H contribute to the increase of materials energetic density, which are directly related to the calorific value of each material. According to Aqsha et al. (2017), for wheat and flax biomass, the values of C and H were 45% and 7%, respectively, resulting in heating values of 18 MJ kg⁻¹. Regarding to the N and S contents, it can be mentioned that environmental advantages are presented when low levels of these elements are observed, since NO_x and SO_x emissions should be controlled and minimized. The values found in this work are commonly found in bagasse, straw and wood biomass. Moreover, according to Fontana et al., (2018), the contents of C, N and O are characteristic of the nature of each organic biomass.

Table 1 - Characteristics of malt bagasse.

	Malt bagasse	Literature
Ultimate analysis (wt.%)		
C	46.84 ± 0.19	47.2 (Borel et al., 2018)
H	8.18 ± 0.06	7.2
N	3.86 ± 0.07	3.6
S	0.38 ± 0.03	1.1
O ^a	40.74 ± 0.36	37.6
Proximate analysis (wt.%)		
Volatile matter ^b	78.36 ± 2.62	77.14 (Balogun et al., 2017)
Ash ^b	3.55 ± 0.03	3.83
Fixed carbon ^b	18.09 ± 2.60	19.03
Moisture	2.24 ± 1.25	4.6 (Sanna et al., 2011)
Chemical composition (wt.%)		
Cellulose	3.61 ± 0.33	12.29 (Mello and Mali, 2014)
Hemicellulose	52.75 ± 1.93	50.23 (Borel et al., 2018)
Lignin Klason	12.97 ± 0.83	10.11 (Balogun et al., 2017)
Heating value (MJ kg⁻¹)		
HHV	18.16	18.55 (Sanna et al., 2011)

a calculated by difference

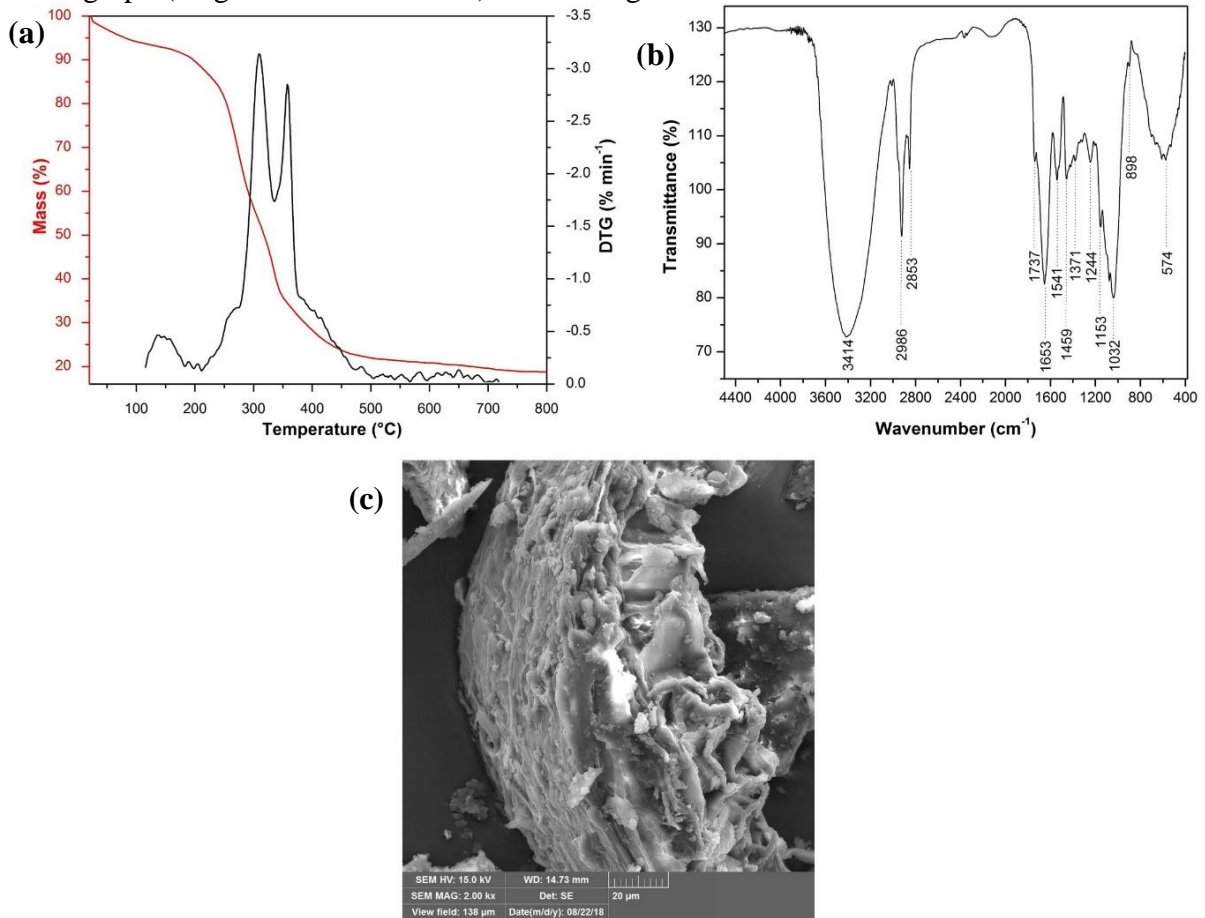
b weight percentage on dry basis

The results of proximate analysis can be employed to predict the composition of the pyrolysis products (Aqsha et al., 2017). High volatile matter content, associated with low ash content, is favorable for the thermochemical conversion. The moisture content of malt bagasse was 2.24 ± 1.25 wt. % (Table 1). Commonly, this biomass has a high moisture content (approximately 80% after the filtration process) (Aliyu and Bala, 2011). However, the reduction in moisture content presented in Table 1 can be attributed to the drying processes (sun and oven) conducted in the sample (section 2.1.).

The chemical analysis results are in agreement with the literature (Balogun et al., 2017; Borel et al., 2018; Mello and Mali, 2014). In the article conducted by Borel et al. (2018), the authors also found a high hemicellulose content (50.03 wt.%). According to the researchers, high hemicellulose content offers significant potential for interesting pyrolysis products.

The heating value obtained for the malt bagasse is similar to those reported in the literature (Sanna et al., 2011). Biswas et al. (2017) obtained heating value for wheat spent grains and brewers spent grain of 18.35 and 18.55 MJ kg⁻¹, respectively.

Figure 2 - (a) TGA and DTG thermograms, (b) FTIR spectra and (c) scanning electron micrograph (magnification of 2000×) of malt bagasse.



As shown in Fig. 2 (a), the thermogravimetric curve for the malt bagasse shows three main stages of thermal degradation. The first stage of degradation ($T < 150^{\circ}\text{C}$) is associated with the evaporation of moisture and the release of light organic volatiles. In the second stage (between 200 and 500 $^{\circ}\text{C}$) (devolatilization), the degradation of extractives ("shoulder" in the DTG curve (Borel et al., 2018)), hemicellulose and cellulose (two peaks in the DTG curve) occurred. A shoulder at higher temperatures is relative to the lignin degradation. At approximately 580 $^{\circ}\text{C}$, passive carbonization occurs (Chen et al., 2015).

The FTIR spectrum (Fig. 2 (b)) was obtained to identify the main groups present in the malt bagasse. It was observed bands of cellulose, hemicellulose and lignin. At 3414 cm^{-1} it is possible to observe the O–H stretch of the hydroxyl groups present in cellulose and hemicellulose, and the hydroxyl groups of phenol present in the lignin structure. The bands at 2986 and 2853 cm^{-1} are relative to sp^3 C–H stretching of cellulose and hemicellulose (Fiore et al., 2011). The band at 1737 cm^{-1} can be attributed to C=O stretching (unconjugated) of the hemicellulose structure; the band at 1653 cm^{-1} to C=O stretching (conjugated) of the lignin

(Fontana et al., 2016). At 1541 cm^{-1} , C=C stretch of the aromatic ring of lignin is verified (Espinosa et al., 2017). The bands at 1459 and 1371 cm^{-1} are relative to the C–H deformations of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$, which confirm the presence of hemicellulose and cellulose (Kumar et al., 2019). The band present at 1244 cm^{-1} is due to the C–O stretch of the lignin acetyl groups (Fiore et al., 2011). Bands at approximately 1032 cm^{-1} can be ascribed to the stretching of C–O bonds (hydroxyls of cellulose and hemicellulose) (Fontana et al., 2016). At 898 cm^{-1} , the stretching of β -glycosidic binding of hemicellulose is observed (Espinosa et al., 2017). Finally, the bands $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ are ascribed to the stretching of the C–C bonds of aromatic rings (Kumar et al., 2019).

Fig. 2 (c) shows the biomass microstructure with magnification of $2000\times$. Through the image, it is possible to observe irregularities on the surface, forming a kind of overlapping of the fibers. Similar characteristics were obtained by Fontana et al. (2018) for malt bagasse, which presented rigid structure and with irregularities that probably composes the vascular system of the plant.

3.2. Evaluation of the pyrolysis process

The results of pyrolysis under different temperatures and isotherm times are depicted in Table 2.

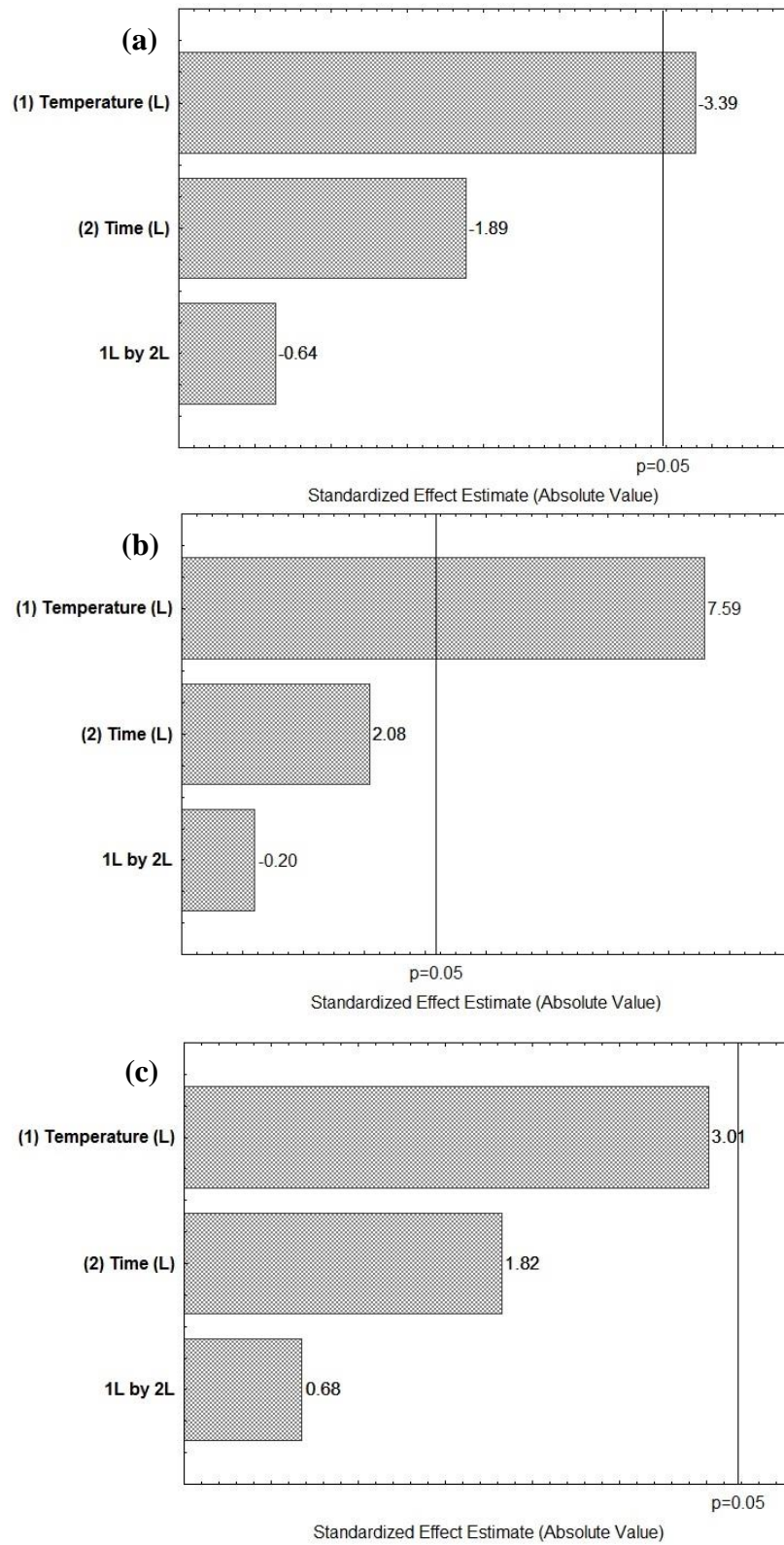
Table 2 - Characterization of biochars produced under different pyrolysis conditions.

Test	T* (°C)	t** (min)	Proximate analysis (wt.%)				Yield (%)			S _A ^b (m ² g ⁻¹)	V _t ^b (cm ³ g ⁻¹)
			VM ^{a,b}	Ash ^a	FC ^{a,b}	M ^b	Biochar	Bio-oil	Non-condensable gases		
1	500	10	35.26	11.07	53.67	6.79	29.71	33.89	36.40	6.51	0.0087
2	500	50	32.05	11.46	56.49	6.97	29.00	45.09	25.91	1.44	0.0018
3	700	10	28.18	12.40	59.42	7.42	27.54	47.67	24.79	0.08	0.0025
4	700	50	21.70	12.72	65.58	7.64	27.19	45.72	27.09	1.86	0.0031
5	600	30	25.09	12.08	62.83	7.42	28.45	44.54	27.00	3.54	0.0039
6	600	30	26.21	12.19	61.61	7.58	28.64	46.91	24.44	2.67	0.0035
7	600	30	29.37	12.12	58.50	7.06	28.50	39.20	32.30	2.66	0.0034

*temperature; **isotherm time; ^a on dry basis

^b VM: Volatile matter; FC: Fixed carbon; M: Moisture; S_A: Specific surface area; V_t: Total pore volume

Figure 3 - Pareto diagrams for the responses (a) volatile matter, (b) ash and (c) fixed carbon of the biochars.



Through the results presented in Table 2 and evaluating the effects of the variables by the Pareto diagrams showed in Fig. 3, it can be verified that the increase of the temperature causes a reduction in the volatile matter content of biochars. This reduction is attributed to the volatilization of the organic components present in the biomass, which is directly linked to the thermochemical conversion process, and consequent formation of by-products (condensable and non-condensable gases) (Sakthivel and Ramesh, 2017). The biochar sample with the lowest volatile content (21.7 wt.%) was produced at 700 °C and an isotherm time of 50 min. In addition, the sample with the highest volatile content (35.26 wt.%) was produced at 500 °C and an isotherm time of 10 min. It is also possible to verify that the use of a higher temperature causes an increase in the amount of ash. Additionally, there was an increase in the ash content of all biochars when compared to malt bagasse, suggesting the occurrence of volatilization. The temperature variable had a significant effect on volatile matter and ash contents of biochars. The isotherm time variable did not present significant effect at the 95% confidence level ($p < 0.05$) for the responses volatile matter, ash and fixed carbon of biochars.

To evaluate the effects of the variables (temperature and isotherm time) and the significance of the factors, on the biochar yield, surface area and pore volume, the Pareto diagrams, shown in Fig. 4 were used.

In relation to the specific surface area, Fig. 4 (a) shows that the interaction effect between the factors had a positive and significant effect at the 95% confidence level ($p < 0.05$). The pyrolysis temperature showed significant and negative effect. The isotherm time was not significant. In Fig. 4 (b), in relation to the total volume of pores, the interaction between the factors showed a positive and significant effect. The temperature and isotherm time variables had a significant negative effect ($p < 0.05$).

Figure 4 - Pareto diagrams for the responses (a) specific surface area, (b) pore volume and (c) biochar yield.

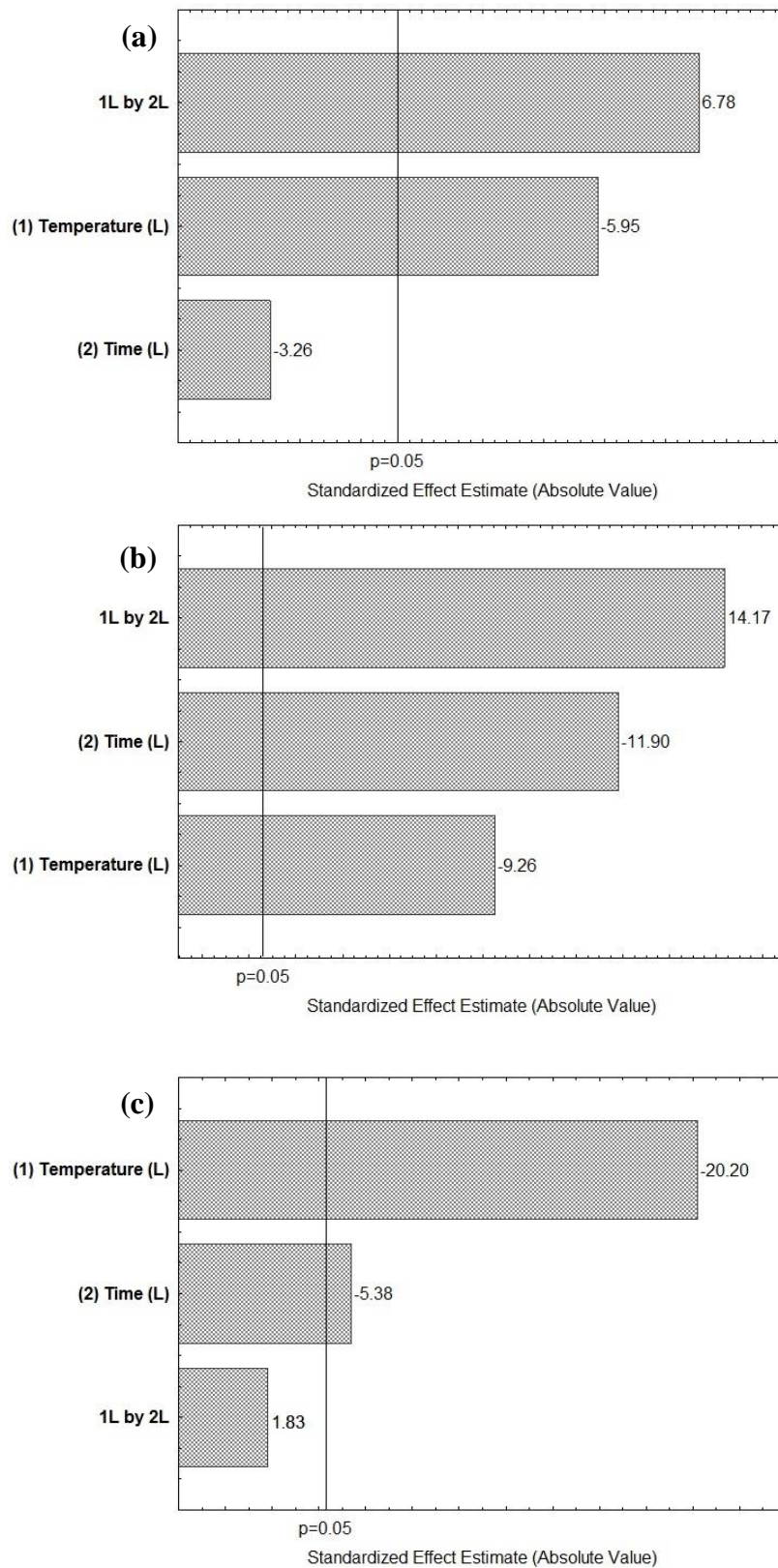


Fig. 4 (c) shows the Pareto diagram obtained for the biochar yield response. It is possible to verify that, the pyrolysis temperature influences the biochar yield. In addition, a negative effect was observed (an increase in the pyrolysis temperature caused a decrease in biochar yield). This effect is attributed to the increased degradation of the major components of malt bagasse. In this case, a higher percentage of the raw material is converted into bio-oil or non-condensable gases (Ma et al., 2017). The isotherm time was not significant ($p < 0.05$). Only the interaction between temperature and isotherm time variables, presented statistical significance.

Temperature increase can lead to an increase in the degradation of the main components of the malt bagasse, resulting in a larger formation of pores in the biochar and an increase in the specific surface area (Shen et al., 2019). Nevertheless, at excessive pyrolysis temperatures, a sintering effect may occur, causing particle shrinkage and pore sealing, resulting in a reduction of the surface area (Nasrullah et al., 2018). In addition, as presented in Table 2, the use of higher pyrolysis temperatures led to the formation of a higher percentage of bio-oil, which may result in a further blockage of the biochar pores. Thus, in the range studied in this work, the increase of the pyrolysis temperature caused a decrease of the surface area and pore volume of the biochar.

The optimization of the malt bagasse pyrolysis was analyzed by the desirability function. The desirable values comprise the following combination: higher yield of biochar, higher surface area and higher total pore volume. The best condition was 500 °C and 10 min. From this definition, a detailed characterization of all pyrolysis products was conducted. Based on these characterizations techniques it is possible give a valuable destination to all products of the malt bagasse pyrolysis.

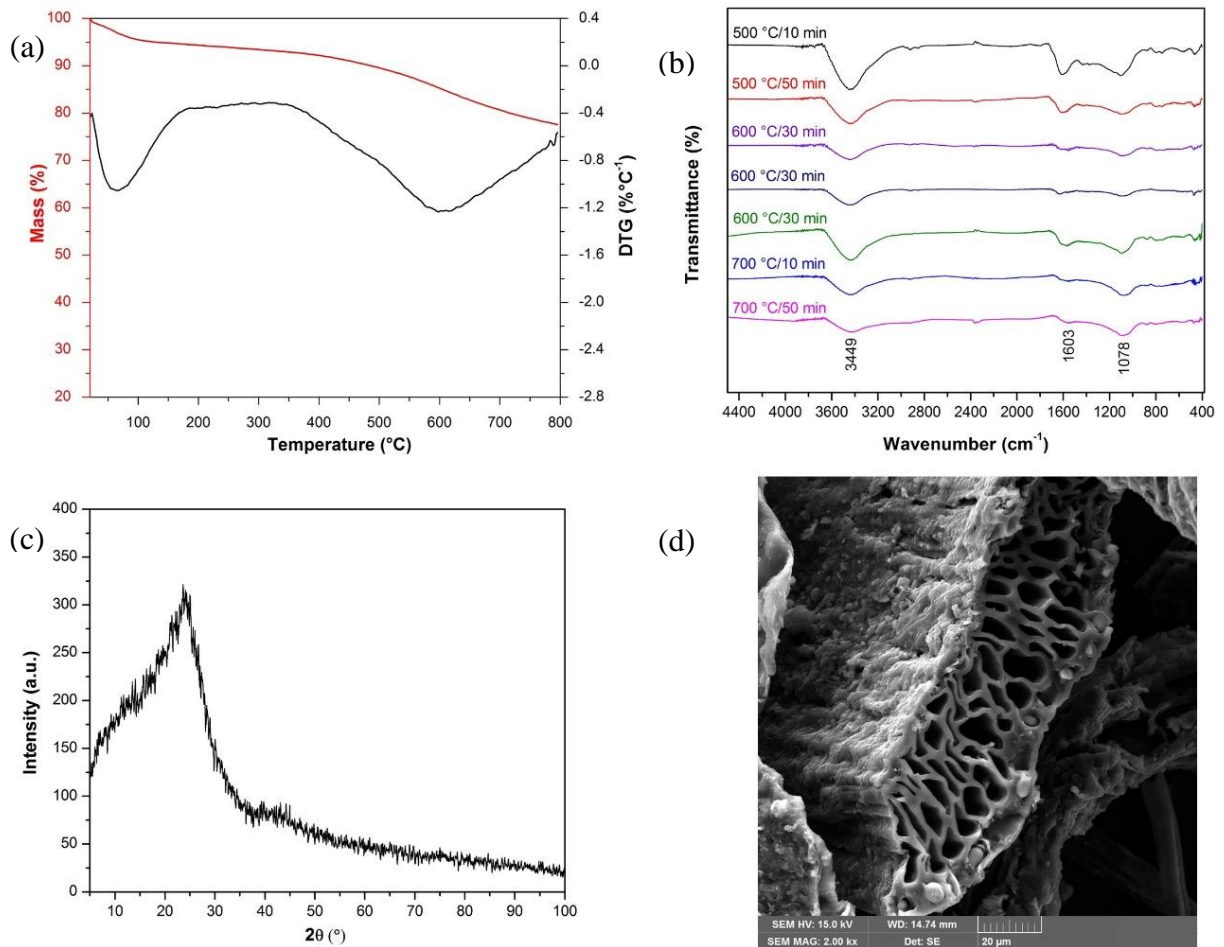
3.3. Biochar characteristics

The result obtained by the mathematical model proposed by BET, resulted in a specific surface area of $6.51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Additionally, the total pore volume of this sample was $0.0087 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. It was observed that the pores of the material are contained in the region with a pore diameter between 40 and 200 Å. According to the categorization accepted by IUPAC, the pores present in an adsorbent can be classified according to their diameter. The micropores have an inner diameter smaller than 20 Å, the mesopores between 20–500 Å and the macropores have an inner diameter greater than 500 Å. So, the solid material obtained from the pyrolysis was mesoporous

Fig. 5 shows the results of the following analyzes conducted for the sample of biochar produced at 500 °C and 10 min isotherm time: thermogravimetric analysis (a), FTIR (b), XRD (c) and SEM (d). It can be seen from Fig. 5 (a) that after the pyrolysis process, the thermal behavior of the material was modified when compared to the behavior shown in Fig. 2 (a), relative to the malt bagasse. There was a loss of mass in the initial region ($T < 150$ ° C) attributed to loss of moisture contained in the sample. The residual mass observed at the temperature of 800 °C indicates that the biochar, when submitted to this temperature, presents a mass loss of approximately 20 %.

In Fig. 5 (b), the spectra of the biochars obtained for all studied pyrolysis conditions can be observed. A similarity was observed between the spectra. However, the spectra presented a lower number of bands when compared to the spectrum obtained for the malt bagasse (Fig. 2 (b)). This result is due to the removal of volatile matter in pyrolysis (Franciski et al., 2018). Only bands at 3449, 1603 and 1078 cm^{-1} remained, nevertheless to a lesser extent. The band at 3449 cm^{-1} is relative to the stretching of O–H bonds of hydroxyls present as functional group on the surface of the biochar. It is possible to verify that the intensity of this band tended to decrease with the increase of pyrolysis temperature. This behavior is in accordance with others authors. This decrease in O–H bond strength is consistent with higher volatiles elimination and reduction in oxygen content at higher temperatures. The band at 1603 cm^{-1} can be ascribed to the stretching of the C=C bond of the aromatic rings resulting from the dehydration and cyclization of carbohydrates during pyrolysis (Guilhen et al., 2019). Finally, the band at 1078 cm^{-1} can be ascribed to the C–O stretch of hydroxyls (Chen et al., 2012).

Figure 5 - (a) TGA and DTG thermograms; (b) FTIR spectra; (c) XRD diffractograms; (d) Scanning electron micrograph (magnification 2000 ×) for the biochar produced at 500°C and 10 min.



The diffractogram in Fig. 5 (c) shows an amorphous structure with a broad peak at approximately $2\theta = 23^\circ$. During the pyrolysis process, the volatile organic compounds are eliminated, giving rise to the biochar, a product with an amorphous carbon character. Through Fig. 5 (d), it is possible to verify the effect of pyrolysis on the surface of the material. The micrograph obtained with a magnification of 2000 ×, shows some cavities of the vegetal wall, which are characteristic of vegetal structures. The opening of these cavities was caused by the release of the volatile material that occurred during the pyrolysis.

In summary, the pyrolysis process caused important changes in the malt bagasse, generating a biochar with a mesoporous and amorphous structure, and containing some cavities and functional groups in the surface. Also, comparing the TGA curves, it is clear that the biochar have higher thermal stability than malt bagasse. The biochar from malt bagasse can be a precursor for adsorbents, or even used as adsorbent for some contaminants, depending of the affinity (Perondi et al., 2017; Barrozo et al., 2019).

3.4. Bio-oil characteristics

The decomposition of lignocellulosic materials, results in the breaking of its constituent compounds (hemicellulose, cellulose and lignin). The characterization of the pyrolysis liquid product for a condition of 500 °C and 10 min was performed. Table 3 presents the main constituents of bio-oil. The nomenclature used is in accordance with IUPAC norms.

The constituents shown in Table 3 are oxygenated aromatic compounds. These can be used as feedstock for synthesis of various other products. According to Barrozo et al. (2019), phenolic compounds derived from degraded lignin can be applied in several industrial sectors. Aqsha et al. (2017) performed pyrolysis studies for different biomasses, including malt bagasse, and the GCMS analyses showed that several chemicals with 1, 2 or 3 oxygen atoms were generated. The authors verified that some aromatic compounds, containing benzene, furan and cyclopentane, coupled with carbon atoms ranging from C2 to C8 were generated. For the bio-oil sample analyzed in this work the carbon atoms ranged from C5 to C22.

Table 3 - Main compounds identified in the bio-oil obtained from the pyrolysis of malt bagasse at 500 °C and 10 min.

Retention time (min)	Compound	Formula	Relative Content (%)
3.75	Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	1.21
3.88	2-propanone,1-acetyloxy)-	C ₅ H ₈ O ₃	0.30
5.55	Phenol	C ₆ H ₆ O	2.18
7.36	Phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	2.80
7.77	Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	0.93
10.71	4-ethyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	2.31
11.31	4-ethenyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.77
11.95	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	0.97
20.25	Methyl hexadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1.44
20.89	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	27.30
24.91	3-benzyl-2,3,6,7,8,8a-hexahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	1.19
26.10	[2-(benzenesulfinylmethyl)-3-phenylcyclopropyl]benzene	C ₂₂ H ₂₀ OS	1.51

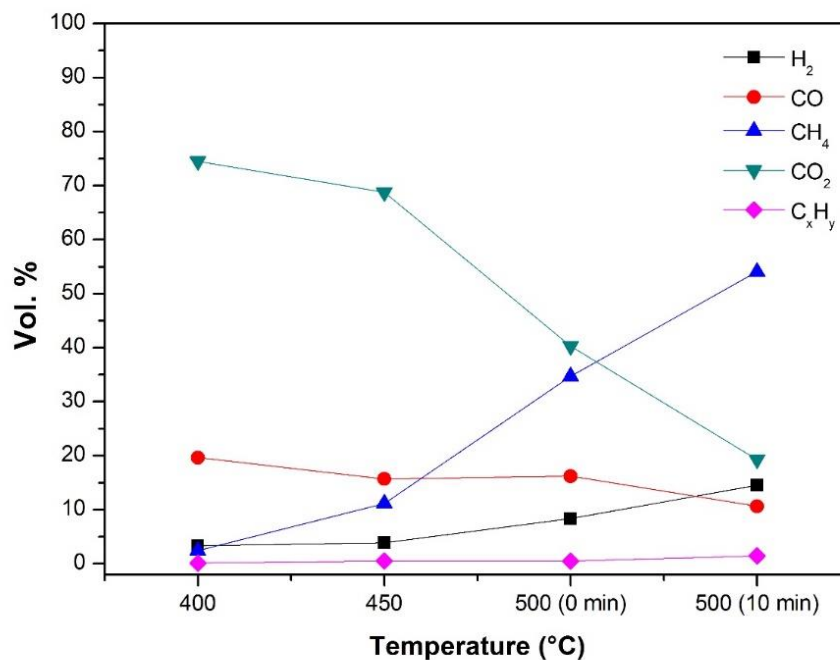
Hexadecanoic acid (palmitic acid) represents 27.30% of the bio-oil composition, which is the major compound of this fraction. This compound is produced due to the degradation of the hemicellulose in the pyrolysis process. Hexadecanoic acid can be used in manufacture of soaps, as waterproofing agents, in the manufacture of candles and other

applications. According Balogun et al. (2017), the presence of palmitic acid allows the bio-diesel production from the liquid fraction.

3.5. Non-condensable gases characteristics

The non-condensable gases produced during the malt bagasse pyrolysis experiment (500 °C and 10 min) were collected at different times of the reaction and after, identified and quantified by chromatography. The results are shown in Fig. 6.

Figure 6 - Generation of the non-condensable gases produced during the malt bagasse pyrolysis at 500°C and 10 min.



Park et al. (2012) obtained CO₂ and CO, as the most abundant species in the pyrolysis of wild reed at 520 °C. Likewise, the main constituents of the gas fraction produced by the malt bagasse pyrolysis reaction were CO₂ (50.7 vol.%) and CO (15.55 vol.%). The composition of the gaseous products depends of the chemical structures present in the biomasses (Yang et al., 2007). For example, hemicellulose account for higher CO₂ yields due its higher carboxyl content. Cellulose generates a higher CO yield, due to the thermal cracking of carbonyl and carboxyl. Lignin in turn releases much more H₂ and CH₄ due the higher presence of aromatic ring and methoxyl functional groups.

4. Conclusion

Malt bagasse, a problematic waste for the brewing industry, was pyrolyzed under controlled conditions to generate higher added value products. The yields of biochar, bio-oil and non-condensable gases were, respectively, 29.71, 33.89 and 36.40%. The biochar was a mesoporous material containing interesting functional groups and can be used for adsorption purposes. The bio-oil produced was rich in palmitic acid (27.30%), which in turn, can be used for several applications, including biodiesel production. It was found that the pyrolysis of malt bagasse under controlled conditions generates, simultaneously, higher added value products like mesoporous biochar and palmitic acid.

SUPPLEMENTARY FILE

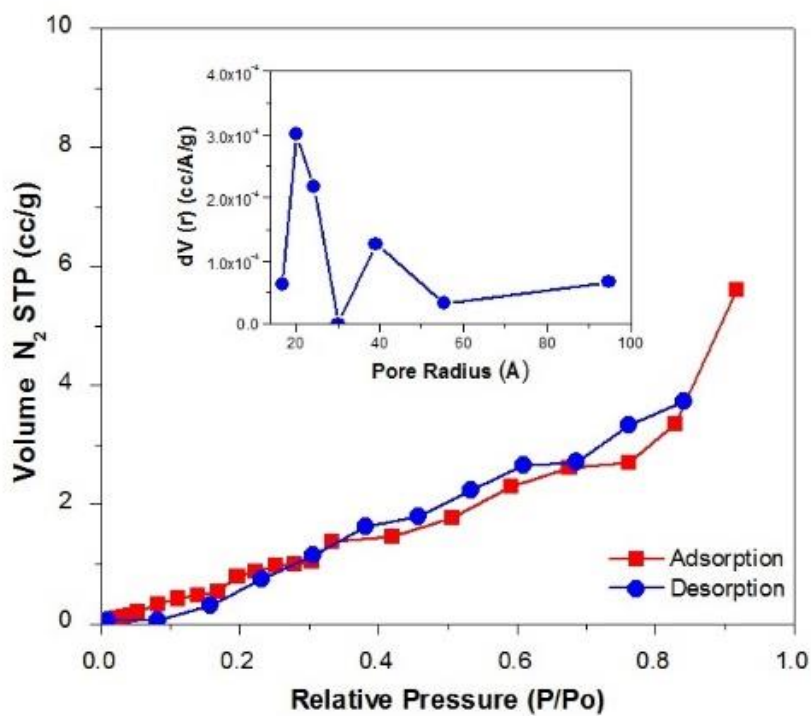
Table 4S. Characterization techniques used for the analyses of malt bagasse and pyrolysis products.

Analysis	Objective	Method/Standard	Brand/Model
Ultimate analysis	C, H, N,	ASTM D5373/02	Elementar/Vario Macro Cube
	S	ASTM D4239–14e2	
Proximate analysis	Volatile matter and ashes	ASTM D1762–84	TGA701
	Fixed carbon	By difference	Thermogravimetric Analyzer/LECO
Lignin Klason	Determination of the main components	TAPPI T222 om–02	–
Cellulose and Hemicellulose		Van Soest modified	–
Higher calorific value (HHV)	Energy contained in material	ASTM D5865–04	Calorimetric pump, model C– 200
Scanning Electronic Microscopy (SEM)	Morphology and distribution	–	MIRA 3, brand TESCAN
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	Identify the main functional groups	KBr pellets ^a	Shimadzu/IR Prestige 21
Thermogravimetric analysis (TGA)	Mass loss of the material	^b	STA 449 F3 Jupiter® thermogravimetric balance (Netzsch)
Specific surface area	Properties of the porous solids	Brunauer–Emmett– Teller ^c	Quantachrome Instruments (model 1200e)
Pore volume (BET)			
Pore size (BJH)	Pore size	Barrett – Joyner – Halenda	
X–Ray Diffraction (XRD)	Structural characteristics of the material	Scan speed 0.5 s and scan step 0.03°, in angles 5 to 100°	Rigaku/Miniflex 300
Gas chromatography with mass spectrometry (GCMS)	Identify the main components of bio– oil	Methodology described by Perondi et al. (2017)	GC–MS (6890/MSD5973)
Gas chromatography (GC)	Identify and quantify gases generated during pyrolysis	Methodology described by Perondi et al. (2017)	Dani Master GC brand

^aApplied pressure: 78.5 KN. The spectra were obtained in the region of 400 to 4500 cm⁻¹, with a resolution of 2.0 cm⁻¹, and 45 scans were performed; ^b TGA experiments were performed under inert atmosphere (50 mL min⁻¹ N₂ flow) with 10 mg and a heating rate of 5 °C

min⁻¹. The run temperature ranged from ambient temperature to 800 °C; **c** Initially, the samples were submitted to a preparation procedure, defined as degassification. The degassification process was conducted under vacuum and at 380 °C for a period of 20 hours.

Figure 7S - N₂ adsorption/desorption isotherms and BJH desorption pore size distribution for the biochar produced at 500°C and 10 min.



References

- Aliyu, S., Bala, M., 2011. Brewer's spent grain : A review of its potentials and applications. *African J. Biotechnol.* 10, 324–331.
- Aqsha A., Mohammedramadan, M., Moghtaderi, B., Mahinpey, N., 2017. Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 125, 201–208.
- Balogun, A.O., Sotoudehniakarani, F., McDonald, A.G., 2017. Thermo–kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 127, 8–16.
- Barrozo, M.A.S., Borel, L.D.M.S., Lira, T.S., Ataíde, H., 2019. Fluid dynamics analysis and pyrolysis of brewer's spent grain in a spouted bed reactor. *Particuology* 42, 199–207.
- Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar, J., Bhaskar, T., 2017. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresour. Technol.* 237, 57–63.
- Borel, L.D.M.S., Lira, T.S., Ribeiro, J.A., Ataíde, C.H., Barrozo, M.A.S., 2018. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. *Ind. Crop. Prod.* 121, 388–395.
- Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Chen, H., 2012. Biomass–based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresour. Technol.* 107, 411–418.
- Chen, Z., Hu, M., Zhu, X., Guo, D., Liu, S., Hu, Z., Xiao, B., Wang, J., Laghari, M., 2015. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 192, 441–450.
- Espinosa, E., Sánchez, R., González, Z., Domínguez–Robles, J., Ferrari, B., Rodríguez, A., 2017. Rapidly growing vegetables as new sources for lignocellulose nanofibre isolation: Physicochemical, thermal and rheological characterisation. *Carbohydr. Polym.* 175, 27–37.
- Fiore, V., Valenza, A., Di Bella, G., 2011. Artichoke (*Cynara cardunculus* L.) fibres as potential reinforcement of composite structures. *Compos. Sci. Technol.* 71, 1138–1144.
- Fontana, I.B., Peterson, M., Cechinel, M.A.P., 2018. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 660–670.
- Fontana, K.B., Chaves, E.S., Sanchez, J.D.S., Watanabe, E.R.L.R., Pietrobelli, J.M.T.A., Lenzi, G.G., 2016. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124, 329–336.
- 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 Manag.* 78, 630–638.

- Growers, H., 2018. Hop Growers of America. Inc. 1–25.
- Guilhen, S.N., Mašek, O., Ortiz, N., Izidoro, J.C., Fungaro, D.A., 2019. Pyrolytic temperature evaluation of macauba biochar for uranium adsorption from aqueous solutions. *Biomass Bioenerg.* 122, 381–390.
- Kerby, C., Vriesekoop, F., 2017. An Overview of the Utilisation of Brewery By-Products as Generated by British Craft Breweries. *Beverages* 3, 1–12.
- Kumar, M., Upadhyay, S.N., Mishra, P.K., 2019. A comparative study of thermochemical characteristics of lignocellulosic biomasses. *Bioresour. Technol. Reports* 100186.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.K., Jung, J., Hyun, S., 2013. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresour. Technol.* 148, 196–201.
- Ma, Z., Yang, Y., Ma, Q., Zhou, H., Luo, X., Liu, X., Wang, S., 2017. Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of biochar from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 350–359.
- Martins, D., Bukzem, A.D.L., Palmiro, D., Ascheri, R., Signini, R., Lucio, G., De Aquino, B., 2015. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. *Carbohydr. Polym.* 131, 125–133.
- Mathias T.R.S., Mello, P.P.M., Sérvulo, E.F.C., 2014. Solid wastes in brewing process: A review. *J. Brew. Distill.* 5, 1–9.
- Mello, L.R.P.F., Mali, S., 2014. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. *Ind. Crop. Prod.* 55, 187–193.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energ. Fuels* 20, 848–889.
- Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A.H., Khan, A.S., Danish, M., Isa, M.H., Naeem, A., 2018. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *J. Clean. Prod.* (2018) 1190–1200.
- Park, Y.K., Yoo, M.L., Heo, H.S., Lee, H.W., Park, S.H., Jung, S.C., Park, S.S., Seo, S.G., 2012. Wild reed of Suncheon Bay: Potential bio-energy source. *Renew. Energ.* 42, 168–172.
- Perondi, D., Poletto, P., Restelatto, D., Manera, C., Silva, J.P., Junges, J., Collazzo, G.C., Dettmer, A., Godinho, M., Vilela, A.C.F., 2017. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. *Proc. Saf. Environ. Prot.* 109, 478–488.
- Russell, S.H., Turrion-Gomez, J.L., Meredith, W., Langston, P., Snape, C.E., 2017. Increased charcoal yield and production of lighter oils from the slow pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124, 536–541.

- Sakthivel, R., Ramesh, K., 2017. Influence of temperature on yield, composition and properties of the sub-fractions derived from slow pyrolysis of *Calophyllum inophyllum* de-oiled cake. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 127, 159–169.
- Sanna, A., Li, S., Linforth, R., Smart, K.A., Andrésen, J.M., 2011. Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina. *Bioresour. Technol.* 102, 10695–10703.
- Shen, Z., Hou, D., Jin, F., Shi, J., Fan, X., Tsang, D.C.W., Alessi, D.S., 2019. Effect of production temperature on lead removal mechanisms by rice straw biochars. *Sci. Total Environ.* 655, 751–758.
- Vanreppelen, K., Vanderheyden, S., Kuppens, T., Yperman, J., Carleer, R., 2014. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. *Waste Manage. Res.* 32, 634–645.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788.
- Zazycki, M.A., Godinho, M., Perondi, D., Foletto, E.L., Collazzo, G.C., Dotto, G.L., 2018. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 171, 57–65.

TREATMENT OF EFFLUENTS CONTAINING 2-CHLOROPHENOL USING ADSORPTION WITH CHEMICALLY AND PHYSICALLY ACTIVATED BIOCHARS

Lauren M. M. Machado^a, Sabrina F. Lütke^a, Daniele Perondi^b, Marcelo Godinho^b, Marcos L. S. Oliveira^c, Gabriela C. Collazzo^a, Guilherme L. Dotto^{a*}

Abstract

The application of adsorption using biochars for the remediation of effluents containing emerging contaminants, including chlorophenols, is a hot point in the literature. This treatment is more effective when biochars are produced by alternative routes, using wastes with no cost and availability, such as malt bagasse, as precursors. Here, new biochars were produced from malt bagasse, being physically and chemically (with CO₂ and ZnCl₂) activated, to be employed as adsorbents in the remediation of effluents containing 2-chlorophenol. Results revealed that the activated biochars have mesoporous structures and surface areas of 161 m² g⁻¹ (CO₂) and 545 m² g⁻¹ (ZnCl₂). For both activated biochars, adsorption of 2-chlorophenol was favored under acid conditions, with highest adsorption capacities found using ZnCl₂-activated biochar. The maximum adsorption capacity using ZnCl₂-activated biochar was 150 mg g⁻¹. Process was endothermic and spontaneous. ZnCl₂-activated biochar exhibited an efficiency of 98% in the treatment of industrial effluents containing 2-chlorophenol.

Keywords: 2-chlorophenol; adsorption; biochar; malt bagasse; pyrolysis.

1. Introduction

Aromatic organic compounds such as chlorophenols (CPs), are an important group of emerging contaminants (ECs), extremely difficult to biodegrade (Adewuyi et al., 2016). Since they are high toxicity components, carcinogenic and mutagenic, CPs are priority and hazardous contaminants (Prashanthakumar et al., 2018). CPs are widely used in industrial applications, manufacturing herbicides (Kirbiyık et al., 2017), insecticides, pesticides, wood preservation, and as a result are commonly found dispersed in aquatic organisms, soil and industrial effluents (Taoufik et al., 2019). Based on the environmental risks caused by CPs, its removal from effluents is required. The removal of chlorophenols from effluents can be performed by chemical, biological and physicochemical treatments (Singh et al., 2018). For one hand, some of these techniques have complex processes, high energy consumption, low removability, addition of chemical agents, thus increasing the cost of the process involved. For the other hand, the adsorption technique presents high efficiency, simplicity in the

application process, resulting in a low operation cost (Garba et al., 2019). In the adsorption process, contaminants present in aqueous solution are transferred to a solid (adsorbent) phase (Thue et al., 2016). Subsequently, the adsorbent can be regenerated (Zazycki et al., 2018) or stored in a moisture-free place and, the polished effluents can be released or reused in processes that do not require high purity water (Thue et al., 2016).

Activated carbon is commonly employed as adsorbent for contaminants removal from liquid streams. This material has high pore volume and high surface area, favoring the efficiency of adsorption process. However, the use of this material on a large scale becomes expensive (Singh et al., 2018). As a result, biochars derived from no cost alternative wastes, and prepared by alternative routes have gained attention (Zazycki et al., 2018) to make the adsorption process more attractive. In this context, malt bagasse (a by-product resulting from the malt germination process in brewing industry) is inserted. This biomass represents 85% of the waste generated in brewing industry (Lynch et al., 2016). To produce 100 liters of beer, approximately 20 kg of malt bagasse are generated (Franciski et al., 2018). The biochar produced from this biomass can be activated chemically, physically or by combining them, providing the enrichment of the material characteristics (Giraldo et al., 2015).

Concerning chemical activation, various chemicals, like H_3PO_4 , ZnCl_2 , K_2CO_3 , KOH , CaCl_2 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 have been used (Yahya et al., 2015). ZnCl_2 stands out because tends to improve the pore development in the biochar structure, providing a high carbon yield (Sahu et al., 2010). In a complementary way, physical activation by CO_2 is used. Other reagents, including oxygen, steam and air can be used for physical activation. However, CO_2 leads to a better development of microporosity (Duan et al., 2019).

The scientific contribution of this work is the preparation of new biochars activated with ZnCl_2 and CO_2 , using malt bagasse as precursor and the subsequent application of these biochars as efficient materials to treat effluents containing 2-chlorophenol. The materials were carefully characterized and, the adsorptive potential was analyzed in relation to the activation techniques. A standard adsorption study in synthetic solutions (only 2-chlorophenol), involving kinetic, equilibrium and thermodynamic was carried out. Additionally, regeneration experiments and simulation with a real effluent were performed.

2. Materials and methods

2.1. Materials

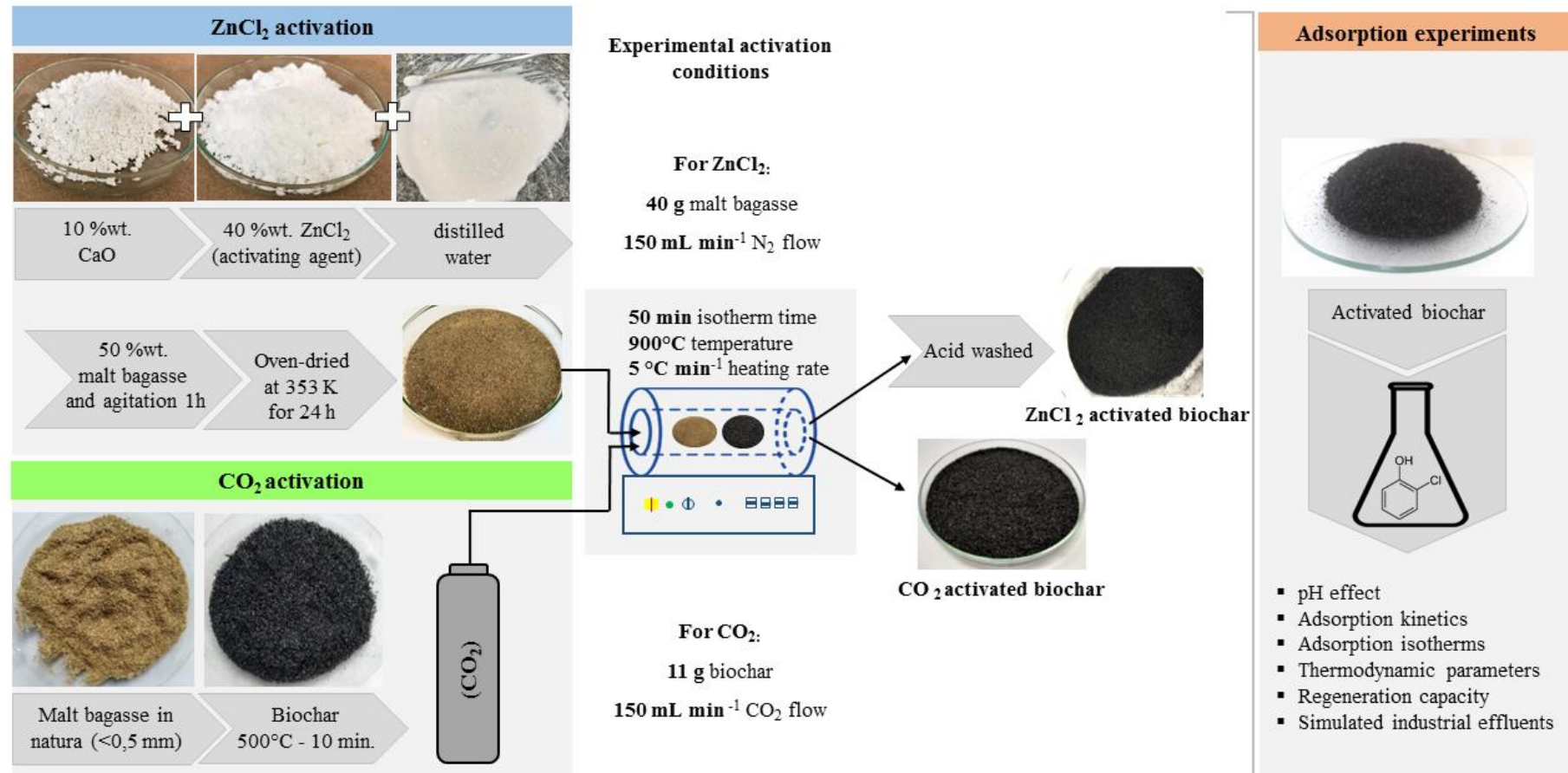
The biomass employed for the development of activated biochars was barley malt bagasse, which was furnished by a beer industry, located in southern Brazil. The biomass was naturally dried in the sun for 48 h, followed by oven drying at 50 °C for 6 h, and milled to generate a material smaller than 0.5 mm.

For the adsorption experiments, 2-chlorophenol solutions (128.56 g mol⁻¹, 99 % purity and $\lambda = 273$ nm) was supplied by Sigma–Aldrich. For chemical activation, CaO (56.08 g mol⁻¹, 95% purity) and ZnCl₂ (136.30 g mol⁻¹, 97% purity) were obtained from Dinamica (Brazil). CO₂ (purity 95%) was supplied by White Martins (Brazil).

2.2. Preparation of biochar adsorbents

The biochar adsorbents were prepared by pyrolysis. In preliminary tests, the variables temperature and time of pyrolysis were studied for the thermochemical conversion of barley malt bagasse. The best pyrolysis condition was isotherm time of 10 min and temperature of 500 °C. From this condition, the biochar activation procedure was subsequently conducted. The procedures adopted for biochar activation with ZnCl₂ and CO₂, as well as the parameters evaluated in the adsorption experiments, are presented in Fig. 1

Fig. 1 - Procedure for biochar activation (ZnCl_2 and CO_2) and adsorption process.



The methodology used for biochar activation with ZnCl_2 was conducted according to Streit et al. (2019). The procedures adopted are presented in Fig. 1, including the pyrolysis and chemical activation step in a quartz reactor. The reactor used was previously described by Zazycki et al. (2018). The final step to obtain activated biochar was the leaching with HCl 6 mol L^{-1} for 24 h in an orbital shaker, to remove Zn, and subsequently, washing procedure with deionized water until the neutral pH solution. The material was dried in oven for 12 h at $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

For CO_2 physical activation, the biochar was initially prepared by pyrolysis with N_2 ($500 \text{ }^\circ\text{C}$ and 10 min). Subsequently, N_2 flow was replaced by CO_2 . The biochar was activated until $900 \text{ }^\circ\text{C}$ and remained at this temperature for 50 min. The detail of the activation process was reported in another work (Franciski et al., 2018).

2.3. Characterization of activated biochars

ZnCl_2 and CO_2 activated biochars were characterized by different techniques. The characteristics of morphology, functional groups, structure, pore properties, and their distribution, load potential as (H^+ and OH^-) and surface charge were evaluated. More details of the characterizations used in the materials are presented in the supplementary material (Table 1S)

2.4. 2-chlorophenol adsorption experiments

All tests were realized in a thermostatic stirrer (Solab, Brazil) at 150 rpm, using 0.01 g of adsorbent and 20 mL of 2-chlorophenol aqueous solution (the vessels with solutions were closed to avoid volatilization of the adsorbate). The adsorption experiments were divided in three steps: evaluation of pH effect and biochar type (biochar, CO_2 activated biochar, ZnCl_2 activated biochar), kinetic study and, equilibrium isotherms. To evaluate the effects of pH and adsorbent type, tests were performed using the three adsorbents produced (biochar, CO_2 activated biochar, ZnCl_2 activated biochar). The initial concentration of 2-chlorophenol was 50 mg L^{-1} , 120 min of contact time and pH from 2 to 12. The pH adjustments were made by the addition of NaOH and HCl ;

- Kinetic studies were conducted with 2-chlorophenol solutions at pH 6 and initial concentrations of 25, 50, 100, 200 and 300 mg L^{-1} . Sample collection time ranged from 0 to 120 min;

- For isotherm experiments, the different concentrations used for the kinetics were used, submitting them at temperatures of 298, 308, 318 and 328 K. Stirring was carried out until equilibrium.

After all experiments, the remaining 2-chlorophenol concentration in the liquid was determined using a Shimadzu UVmini-1240 UV-VIS spectrometer at 273 nm. All experiments were replicated (n=3) and blank tests were realized. Adsorption capacity along the time (q_t) and equilibrium adsorption capacity (q_e) were employed to evaluate the process.

2.5. 2-chlorophenol adsorption modeling

The adsorption kinetic data of 2-chlorophenol were adjusted with the pseudo-first order (Thue et al., 2016), pseudo-second order (Ho and McKay, 1998) and Avrami (Thue et al., 2016) models. To verify the behavior of equilibrium isotherms, Langmuir (Langmuir, 1918) and Freundlich (Thue et al., 2016) models were fitted to the experimental data. Thermodynamics was evaluated according to the literature (Anastopoulos et al., 2016; Georgin et al., 2018). The equations used are presented in supplementary material (Table 2S).

2.6. Desorption and reuse tests

Adsorption/desorption cycles were realized in order to verify the possibility to reuse the ZnCl₂ activated biochar. Adsorption was performed using 200 mL of a 50 mg L⁻¹ 2-chlorophenol solution, which was mixed with 0.1 g of adsorbent and stirred at 150 rpm (Solab, SL 222, Brazil) for 120 min and 298 K. The adsorbent was then separated from the liquid phase. Subsequently, the loaded adsorbent was submitted to thermal desorption in an oven for 240 min at 373 K. This process was performed for ten cycles. Thermal desorption was selected due to the volatile character of 2-chlorophenol.

2.7. Treatment of effluents containing 2-chlorophenol

A real effluent was simulated to verify the efficiency of ZnCl₂-activated biochar for the treatment of a mixture of aromatics in a medium with high salts concentration. The compounds used are generally found in industrial effluents. The simulated effluent composition is listed in Table 1 (Lütke et al., 2019).

Table 1 - Chemical composition of simulated effluent.

	Concentration (mg L⁻¹)
Phenols	
2-Chlorophenol	60
Phenol	10
Bisphenol A	10
2-Nitrophenol	10
4-Nitrophenol	10
2-Naphtol	10
Resorcinol	10
Hydroquinone	10
Inorganic composts	
Sodium sulfate	40
Sodium carbonate	40
Sodium chloride	50
Sodium phosphate	40

The experiments were conducted using adsorbent dosages of 1, 5 and 10 g L⁻¹. The adsorbent was contacted with 200 mL of the effluent, which was agitated for 2 h at 150 rpm and 298 K. The treatment efficiency was evaluated by acquiring spectra of the simulated effluent before and after the treatments, in the range 200–600 nm, using UV–Vis spectroscopy (Shimadzu, UVmini–1240, Japan).

3. Results and discussion

3.1. Features of activated biochars

N₂ adsorption/desorption isotherms and pore distribution by BJH desorption method of both activated biochars are depicted in Fig. 2. It was found that the isotherms are very similar, being of type IV accompanied by hysteresis (Thommes et al., 2015). Although isotherms are the same type (IV for the two adsorbents), the hysteresis are different (type H3 for ZnCl₂-activated biochar and type H4 for CO₂-activated biochar). The pore size distribution for both samples indicated the presence of mesopores. The specific surface area (BET) presented values close to 545 m² g⁻¹ and 161 m² g⁻¹ for ZnCl₂-activated biochar and CO₂-activated biochar, respectively. These values were extremely higher in relation to the biochar without activation (6.5 m² g⁻¹), and confirm that the activation efficiently performed. Therefore, the improvement of structural characteristics of the material was achieved. The ZnCl₂-activated biochar sample presented a high area value when compared to other sample (CO₂-activated

biochar). This trend corroborates that the textural properties were ameliorated after HCl leaching. According to Streit et al. (2019), this occurs as a result of the removal of ZnCl₂ and CaO, which were initially added. In summary, both materials were mesoporous and presented interesting values of surface area. However, ZnCl₂-activated biochar presented superior characteristics than CO₂-activated biochar.

The XRD patterns of both activated biochars produced are shown in Fig. 2 (c). The diffractograms present a broad peak at approximately $2\theta = 23^\circ$, corresponding to the plane (002), which is a feature of amorphous carbon. In general, an amorphous structure is suitable for adsorption since an amorphous material has more empty spaces that allow the accommodation of the adsorbate molecules (Zazycki et al., 2018).

The FT-IR spectra presented in Fig. 2 (d) was obtained to identify the main functional groups in the activated biochars. It was possible to observe that both activated biochars presented the same bands at 3454, 1635 and 1091 cm⁻¹. The band at 3454 cm⁻¹ is due to the stretching of O-H bonds of hydroxyl groups. This band is less pronounced in the CO₂-activated biochar spectrum when compared with the ZnCl₂-activated biochar spectrum. The band at 1635 cm⁻¹ is related to the C=C stretching bond of the aromatic rings resulting from the dehydration and cyclization of carbohydrates during the pyrolysis process. The band at 1091 cm⁻¹ can be ascribed to the C-O stretch of hydroxyls. It was also possible to observe that the bands at 2959 and 2855 cm⁻¹ are present only in the CO₂ biochar spectrum. These two bands are related to sp³ C-H stretching of the lignin structure, suggesting that lignin was not completely decomposed. This observation suggests that ZnCl₂ activation leads to higher decomposition of the precursor material. Indeed, ZnCl₂ can react with the lignocellulosic components increasing the aromatic condensation reactions. ZnCl₂ assists the evolution of H₂ from the hydroaromatic structure of the precursor material, leaving the sites on the adjacent molecules, which will undergo aromatization.

Fig. 2 - Characterization of activated biochars: BET/BJH. (a) ZnCl_2 activated biochar and (b) CO_2 activated biochar; (c) XRD; (d) FTIR; (e) ZnCl_2 activated biochar SEM and (f) CO_2 activated biochar SEM.

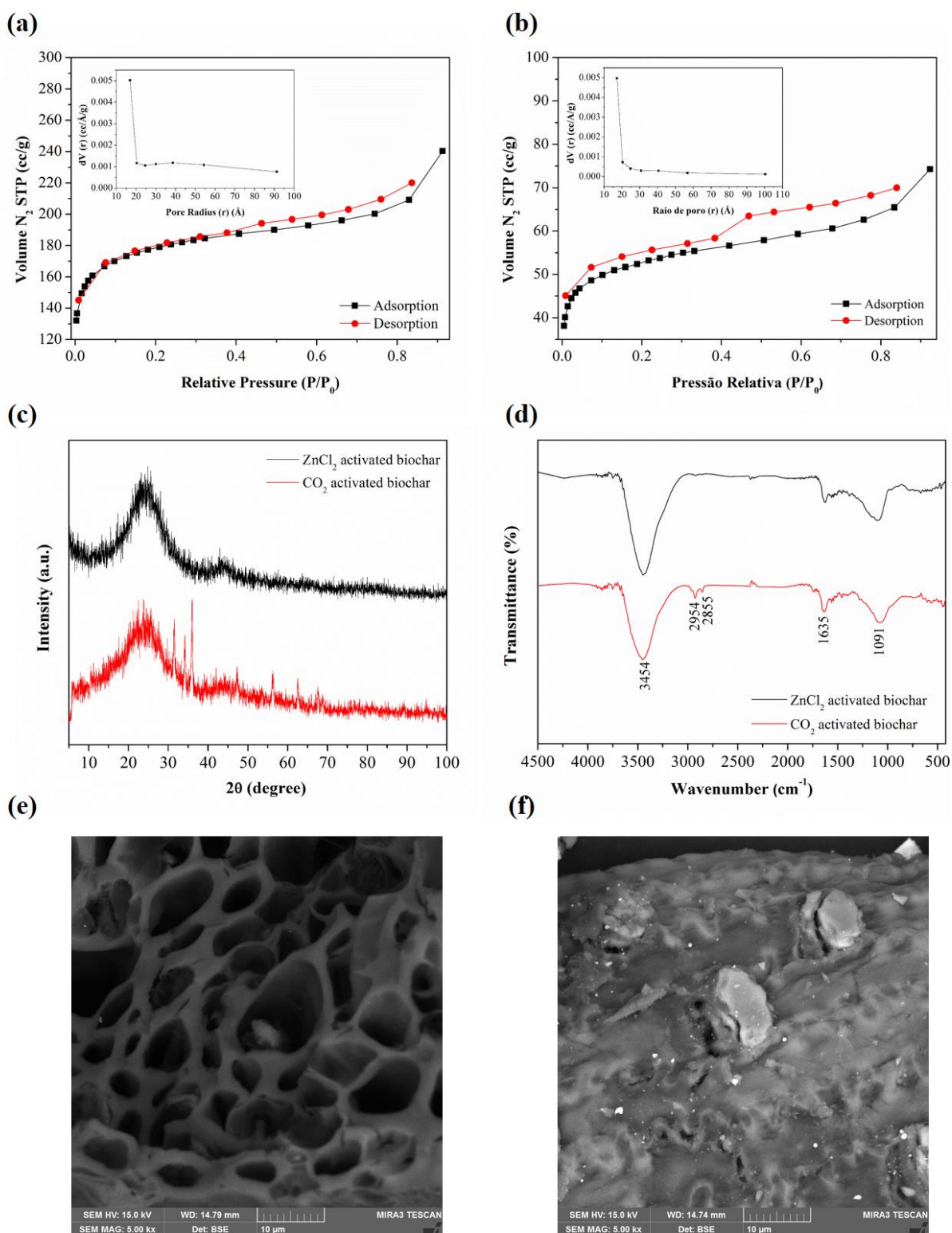


Fig. 2 (e) and (f) show the scanning electron microscopy images of ZnCl₂-activated biochar and CO₂-activated biochar, respectively, with magnification of 5000 times. The morphological characteristics of samples are different. It can be observed that the ZnCl₂-activated biochar surface is full of cavities of various shapes and sizes, indicating the generation of abundant porosity in the adsorbent material produced, while the CO₂-biochar surface has some roughness and spherical granules and has much less cavities. These observations can be justified due to the different effects caused by ZnCl₂ and CO₂ in the activation step. For one hand, in chemical activation, the electrolytic effect of ZnCl₂ causes the breakdown of side bonds of the cellulose molecules resulting in the increase of the inter- and intramicelle spaces and expansion of the cellulose structure. These interspaces present between the carbon layers are responsible for the high porosity of the activated biochar produced (Yahya et al., 2015). Besides that, ZnCl₂ impregnated in the precursor prevents the shrinkage of the particle during the pyrolysis (Thue et al., 2016). On the contrary, in physical activation, carbon dioxide acts as an oxidant agent, which reacts with the decomposition products formed in the pyrolysis. Thus, the pores of the biochar are unobstructed, improving the porosity of the material (Mohamad et al., 2013). In this way, CO₂ activation does not lead to the formation of new pores. The SEM results corroborate the textural properties previously described, where CO₂-activated biochar has lower surface area and lower total pore volume.

The characterization techniques like BET/BJH, XRD, FT-IR and SEM, revealed that the activation with ZnCl₂ was more consistent than the activation with CO₂, generating a biochar with well-developed porous structure, higher pore volume and surface area. This is an indicative that the material prepared by chemical activation with ZnCl₂ will have a better adsorption potential.

3.2. Effects of pH and adsorbent type on 2-chlorophenol adsorption

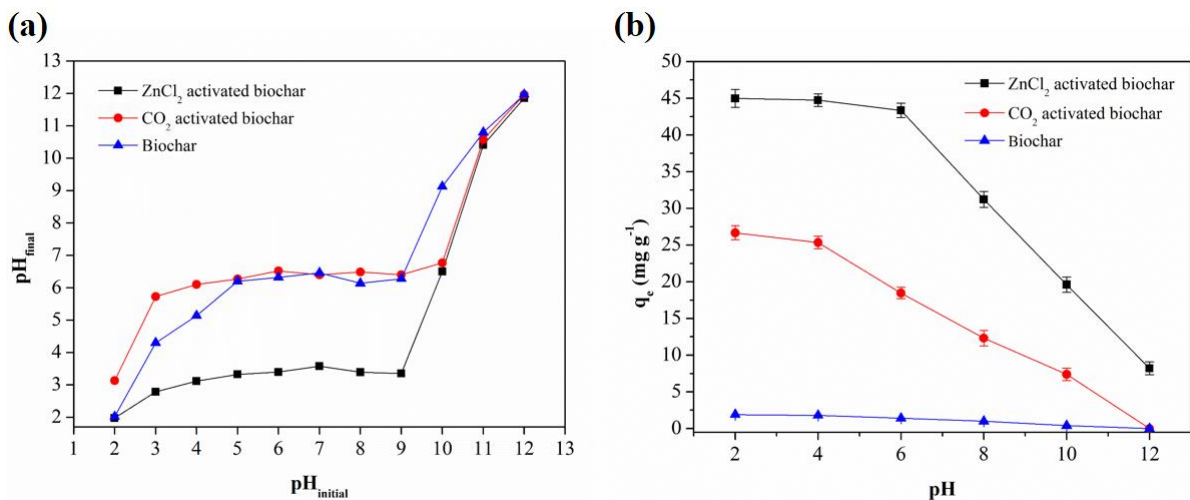
The pH of the solution affects the adsorbate molecules and consequently, affects the adsorption capacity. The surface charge of the adsorbent also depends on the pH. The pH value in which the adsorbent surface charge is zero is defined as the point of zero charge (pH_{PZC}) (Herrero-Latorre et al., 2018). When the pH of the solution is lower than pH_{PZC}, the functional groups of the adsorbent surface are protonated. In this way, the adsorbent surface charge becomes positive. On the contrary, if the pH of the solution is higher than the pH_{PZC}, some surface functional groups of the adsorbent release H⁺, and the adsorbent surface acquires negative charge (Sun et al., 2014). In this way, when pH < pH_{PZC}, adsorption of

anionic species is favored, whereas, when $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, adsorption of cationic species is favored (Labied et al., 2018).

pH_{PZC} can be determined by the plot of $\text{pH}_{\text{initial}} \times \text{pH}_{\text{final}}$ plot. Fig. 3 (a) shows the $\text{pH}_{\text{initial}} \times \text{pH}_{\text{final}}$ plot of the biochars developed in this work. It can be observed that the pH_{PZC} values were 6.28, 3.36 and 6.42 for the non-activated biochar, ZnCl_2 -activated biochar and CO_2 -activated biochar, respectively. Adsorbents with more acidic surface groups and few basic surface groups present lower pH_{PZC} (Liu et al., 2010). Indeed, from the FTIR analysis Fig. 2 (d), it is possible to see that the band assigned to stretching of O–H of hydroxyl groups is more pronounced in the ZnCl_2 -activated biochar spectrum, indicating that this adsorbent material has more acidic hydroxyls groups on the surface.

The effect of the initial pH on 2-chlorophenol adsorption was investigated by varying the pH from 2 to 12. Fig. 3 (b) report the effect of initial pH using the non-activated biochar, ZnCl_2 -activated biochar and CO_2 -activated biochar. Firstly, it is possible to observe that the higher adsorption capacities were achieved by the ZnCl_2 -activated biochar. This behavior can be explained due to the textural properties exhibited by the adsorbents produced. As discussed in the previous section, the activation step provided an increase in specific surface area and in total pores volume, respectively, from $6.51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (non-activated biochar) to $161.70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.039 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (CO_2 -activated biochar) and to $545.05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.109 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (ZnCl_2 -activated biochar). This improvement in the textural properties affected directly the adsorption capacity.

Fig. 3 - pH_{PZC} (a) and pH effect on 2-chlorophenol adsorption (b).



It was also verified that the 2-chlorophenol adsorption increased with the pH decrease. Higher adsorption capacity was obtained at pH 2 for the three biochars investigated, reaching the values of 7.00 mg g^{-1} , 26.68 mg g^{-1} and 45.00 mg g^{-1} for the non-activated biochar, CO_2 -activated biochar and ZnCl_2 -activated biochar, respectively. In basic pH values, a pronounced decrease of the adsorption capacity was noticed. These observations can be explained considering the ionization aspects of 2-chlorophenol molecules and the surface charge of the biochars. 2-chlorophenol is a weak acid ($\text{pK}_a=8.85$) and exists as a neutral molecule in acid pH (Soltani and Lee, 2016). Similarly, the adsorbent surface becomes highly protonated and positively charged below the pH_{PZC} , which favors the adsorption due to the electrostatic attraction with the 2-chlorophenol neutral molecules (Zhang et al., 2015). As the pH of the solution increases, the surface of the adsorbent becomes less positively charged, weakening the electrostatic attraction between the adsorbate and the adsorbent, reducing the adsorption capacity. The increase of the pH above the pH_{PZC} makes the biochar surface negatively charged and when $\text{pH} > \text{pK}_a$ (8.85), 2-chlorophenol molecules start to undergo to an anionic form. Thus, an electrostatic repulsion interaction can take place between the adsorbate and the adsorbent. Furthermore, the competitive adsorption of OH^- ions can also result in a decrease in the adsorption capacity (Zhang et al., 2015).

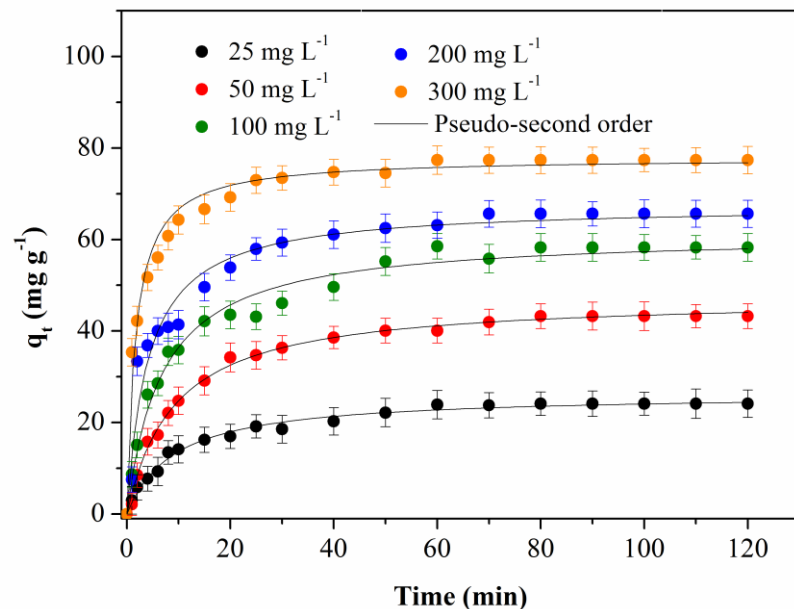
From the behavior of the adsorption of 2-chlorophenol using ZnCl_2 -activated biochar in different initial pH values, is possible to observe that the adsorption capacity remained practically constant in the pH range from 2 to 6. Above pH 8, the adsorption capacity decreases. For the non-activated biochar and CO_2 -activated biochar, the adsorption capacity remains constant in the range of pH from 2 to 4 and after begins to decrease. These specificities can be explained since ZnCl_2 -activated biochar has more hydroxyl groups. Although ZnCl_2 -activated biochar has net negative charge above pH 3.36, which only occurs at pH 6.28 and 6.42 for the non-activated biochar and CO_2 -activated biochar, respectively, the number of positively charged hydroxyl sites can be greater than in the non-activated biochar and CO_2 -activated biochar, thus possessing greater electrostatic attraction with the 2-chlorophenol molecules.

Since ZnCl_2 -activated biochar exhibited the higher adsorption capacities, the subsequent adsorption studies were conducted using this adsorbent. Besides that, the subsequent experiments were carried out at pH 6, where the adsorbent efficiency was suitable.

3.3. Adsorption kinetic profile

The adsorption kinetics express how much of the adsorbate is removed from the liquid phase as a function of time. The kinetic study of 2-chlorophenol adsorption on ZnCl₂-activated biochar was carried out at pH 6.0, varying the initial 2-chlorophenol concentration from 25 to 300 mg L⁻¹. Fig 4 shows the results.

Fig. 4 - Kinetic curves of 2-chlorophenol adsorption on ZnCl₂ activated biochar (298 K, pH = 6.0).



Evidently, it can be reported the increase in adsorption capacity with the initial concentration of 2-chlorophenol, as also presented in literature (Foroughi-Dahr et al., 2015). In addition, it was possible to evaluate that, regardless the initial concentration of 2-chlorophenol, adsorption was fast in the first 20 min of the process, reaching its equilibrium in approximately 60 min. This occurs because at the beginning of the process, the adsorbent sites are fully available and these sites are progressively occupied along the time.

Table 2 - Kinetic parameters for 2-chlorophenol adsorption on ZnCl₂ activated biochar.

Models	Initial 2-chlorophenol concentration (mg L ⁻¹)				
	25	50	100	200	300
Pseudo-first order					
q_1 (mg g ⁻¹)	23.67	43.11	55.05	63.13	75.35
k_1 (min ⁻¹)	0.0857	0.0835	0.1125	0.1504	0.3216
R^2	0.9699	0.9938	0.9463	0.9163	0.9453
R^2_{adj}	0.9679	0.9932	0.9429	0.9103	0.9407
ARE (%)	9.80	8.84	10.68	10.58	6.59
Pseudo-second order					
q_2 (mg g ⁻¹)	26.28	47.43	61.23	67.46	77.87
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0041	0.0023	0.0024	0.0036	0.0076
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2.83	5.17	8.99	16.38	46.08
R^2	0.9900	0.9847	0.9793	0.9622	0.9867
R^2_{adj}	0.9893	0.9830	0.9780	0.9595	0.9865
ARE (%)	5.52	13.57	4.79	10.11	3.33
Avrami					
q_{av} (mg g ⁻¹)	23.37	43.11	55.06	63.13	75.36
k_{av} (min ⁻¹)	0.1436	0.2715	0.3235	0.4008	0.5894
n_{av}	0.5967	0.3078	0.3477	0.3753	0.5457
R^2	0.9699	0.9939	0.9463	0.9163	0.9453
R^2_{adj}	0.9679	0.9932	0.9429	0.9407	0.9103
ARE (%)	9.80	8.84	10.68	10.58	6.59
q_e (exp) (mg g ⁻¹)	24.12	43.25	58.28	65.62	77.35

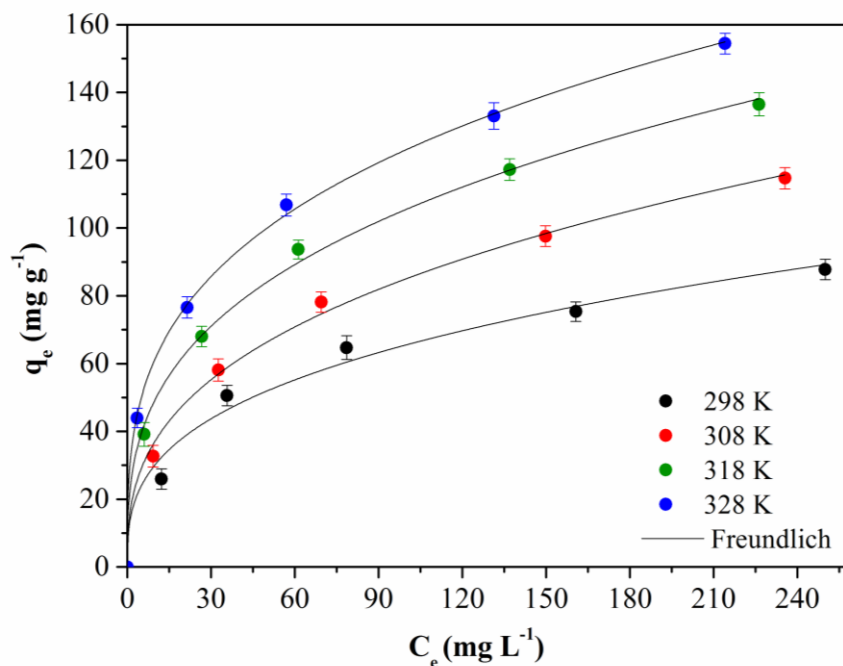
The kinetic parameters are shown in Table 2. In Table 2 it is possible to observe that all models used were adequate to describe the kinetic data. However, the pseudo-second order model stands out, since R^2 and R^2_{adj} were the highest presented. In addition, the lowest error values (ARE) were found for this model. In summary, 2-chlorophenol adsorption on ZnCl₂-activated biochar followed pseudo-second order model. The q_2 values increased with the initial concentration of 2-chlorophenol, being in agreement with the experimental behavior. Furthermore, q_2 values closed with the experimental values (q_e). The initial sorption rate parameter (h_0) was directly proportional to C_0 , indicating that, at the initial stages, 2-chlorophenol was faster adsorbed at higher C_0 values.

3.4. Equilibrium isotherms

Fig. 5 shows the equilibrium isotherm curves of 2-chlorophenol adsorption on ZnCl₂-activated biochar at different temperatures. According to Giles et al. (1973), the isotherm curves are L1 type. In general, they indicate that the adsorbed molecules present strong

intermolecular attractions. The isotherms were favorable, but, it is possible to see that the plateau was not reached in the concentration ranges used, which may be an indication that the adsorption sites were not completely occupied (Giles et al., 1973). It is also noticeable that the isotherm curves were favored with an increase in temperature. The behavior of isotherms suggests an endothermic adsorption process. This trend is normally attributed to the thermal collision phenomenon.

Fig. 5 - Equilibrium isotherm curves of 2-chlorophenol adsorption on ZnCl_2 activated biochar (pH = 6.0).



The isotherm parameters are depicted in Table 3. According to the values of R^2 , R^2_{adj} and ARE , the model that best fits the experimental data was the Freundlich. This suggests that sites with different energies are present on the biochar surface, which was confirmed by the FT-IR spectrum. The Freundlich constant (k_F), which is associated with the adsorption capacity, increased with the temperature confirming high adsorption capacities at 328 K. Since the Freundlich model hasn't a specific parameter for adsorption capacity, the experimental value was used for comparison. Here, ZnCl_2 -activated biochar presented adsorption capacity of 150 mg g^{-1} for 2-chlorophenol. This value can be considered suitable and promising for the phenolic compounds adsorption (Giraldo et al., 2015; Adewuyi et al., 2016; Prashanthakumar et al., 2018).

Table 3 - Equilibrium isotherms parameters for 2-chlorophenol adsorption onto ZnCl₂ activated biochar.

Models	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	95.52	126.24	145.03	157.59
k_L (L mg ⁻¹)	0.0294	0.0271	0.0362	0.0496
R^2	0.9939	0.9869	0.9777	0.9607
R^2_{adj}	0.9924	0.9836	0.9722	0.9509
ARE (%)	2.92	6.42	8.87	11.82
Freundlich				
k_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{-1/n})	13.93	16.30	23.18	30.74
$1/n_f$	0.3363	0.3589	0.3292	0.3015
R^2	0.9848	0.9969	0.9981	0.9994
R^2_{adj}	0.9810	0.9961	0.9976	0.9992
ARE (%)	7.21	3.20	2.14	1.16

3.5. Thermodynamic results

To determine the thermodynamic behavior of the adsorption, Freundlich parameters were used to estimate the values of ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 . The thermodynamic parameters are shown in Table 4. The results obtained for ΔG^0 represent that the increase in temperature provides more energy available in the system; the negative value confirms spontaneity of the process. The positive value obtained for ΔH^0 confirms that the adsorption of 2-chlorophenol on the ZnCl₂-activated biochar is an endothermic process. The value of ΔH^0 obtained in this work indicates that the interaction between the adsorbent and adsorbate occurs by physisorption, as it presents energy below 40 kJ mol⁻¹ (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). The positive value of ΔS^0 suggests that there is an increase in structural disorder after the adsorption process.

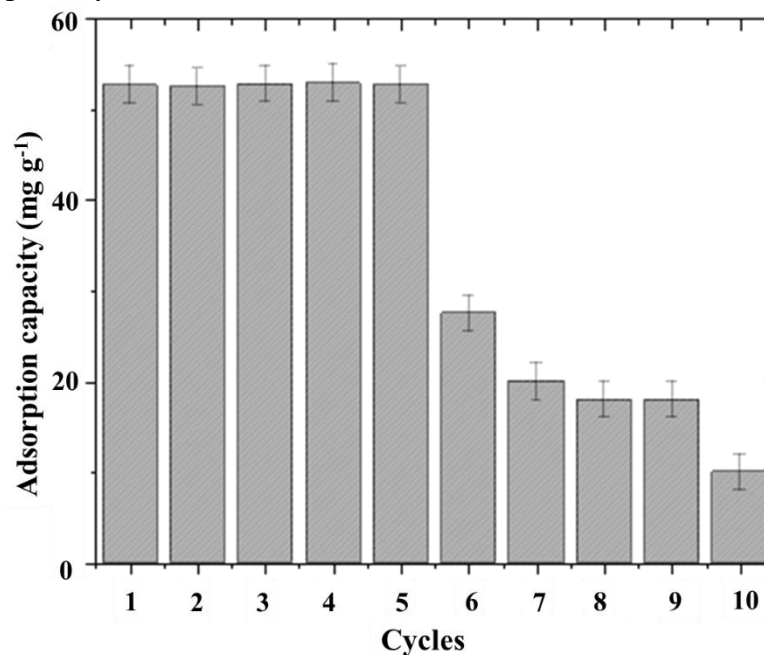
Table 4 - Thermodynamic parameters estimated for the adsorption of 2-chlorophenol onto ZnCl₂ activated biochar.

T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
298	-5.03		
308	-5.66		
318	-6.70	21.08	0.09
328	-7.61		

3.6. Reutilization study

The reuse of the produced adsorbent (ZnCl_2 -activated biochar) was tested to verify the regeneration capacity. Fig. 6 shows the cycles used to test the adsorption capacity. The first cycle presented an adsorption capacity of 52.7 mg g^{-1} . This capacity was maintained for five cycles. After the fifth cycle, the capacity decreased to 27.5 mg g^{-1} and the other cycles showed a drop below 20 mg g^{-1} . This decrease in adsorption capacity after consecutive cycles can be related to the thermal treatment used for desorption. The thermal treatment under air atmosphere can have caused destruction of the pores and consequently the reduction of porosity and surface area. Furthermore, the adsorption sites were possibly damaged by the temperature. In this work, it is suggested the reuse of ZnCl_2 -activated biochar for 5 times. After 5 cycles, adsorption capacity is not suitable.

Fig. 6 - Adsorption capacity of ZnCl_2 -activated biochar after consecutive adsorption/desorption cycles.

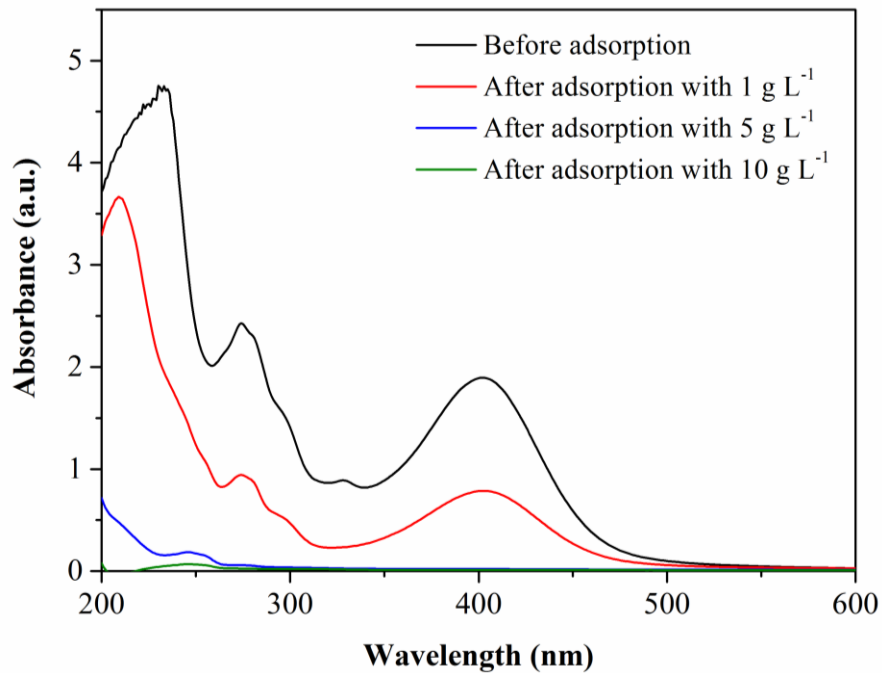


3.7. Efficiency in the treatment of simulated effluent

A effluent was prepared in order to verify the efficiency of ZnCl_2 -activated biochar to remove several phenolic compounds. The simulated effluent was treated using different dosages of the activated biochar and the spectra of the simulated effluent before and after the

treatments were acquired from 200 to 600 nm using a UV–Vis spectrophotometer. These spectra are shown in Fig. 7. The removal percentages were calculated from the areas under the absorption bands. At first, it can be seen that the bands in the spectra after the treatment were amortized, indicating that the compounds were removed from the liquid. ZnCl₂–activated biochar presented efficiencies of 50.2%, 81.0% and 98.2% for the effluent treatment, using dosages of 1 g L⁻¹, 5 g L⁻¹ and 10 g L⁻¹, respectively. These results indicate that ZnCl₂–activated biochar is an efficient adsorbent for the treatment of industrial effluents containing phenolic compounds.

Fig. 7 - Visible spectra of simulated effluent before and after adsorption using ZnCl₂–activated biochar.



4. Conclusion

New activated biochars were produced from malt bagasse by chemical and physical activations, and were applied in the remediation of effluents containing 2–chlorophenol. The specific surface areas of CO₂ activated biochar and ZnCl₂–activated biochar were 161 m² g⁻¹ and 545 m² g⁻¹, respectively. Therefore, the most efficient activation was with ZnCl₂. The CO₂ and ZnCl₂ activated biochars were characterized as mesoporous. Both activated biochars exhibited an amorphous structure and the presence of hydroxyl functional groups.

Corroborating the textural properties, ZnCl₂-activated biochar presented more cavities on the surface when compared with CO₂ activated biochar.

The adsorption of 2-chlorophenol on the biochars was favored under acid conditions. ZnCl₂-activated biochar was more efficient to remove 2-chlorophenol from aqueous solutions than CO₂ activated biochar. 2-chlorophenol adsorption on ZnCl₂-activated biochar followed pseudo-second order model, being the equilibrium attained within 60 min. Freundlich showed a better fit with the isotherm curves. The maximum adsorption capacity was 150 mg g⁻¹. Adsorption was endothermic and spontaneous. The reuse of ZnCl₂-activated biochar can be performed by 5 times. ZnCl₂-activated biochar is an excellent adsorbent to polish industrial effluents containing phenolic compounds and salts, with efficiency of 98.21%.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Table 1S - Characterization techniques used in this work.

Analysis	Method/Standard	Brand/Model
Scanning Electronic Microscopy (SEM)	–	MIRA 3, brand TESCAN
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	KBr pellet (Direct Transmittance) ^a	Shimadzu/IR Prestige 21
Specific surface area (BET)	Brunauer–Emmett–Teller ^b	Quantachrome Instruments (model 1200e)
Pore volume		
Pore size (BJH)	Barrett – Joyner – Halenda	
X–Ray Diffraction (XDR)	Scan speed of 0.5 s and scan step of 0.03°, in angles from 5 to 100°	Rigaku/Miniflex 300
Zero charge point (pH _{pzc})	Eleven point experiment	–

^a Obtained with a resolution of 2.0 cm⁻¹ in the region of 400 to 4500 cm⁻¹ and performing 45 scans.

^b The analysis degasification process was conducted under vacuum, at 380 °C of 20 hours.

Table 2S - Models adjusted for kinetics, equilibrium isotherm and thermodynamic parameters.

Models	Name	Parameters
Kinetic		
$q_t = q_i(1 - \exp(-k_1 t))$	Pseudo-first order	k_{AV} Avrami fractional-order constant rate (min^{-1})
$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)}$	Pseudo-second order	k_1 pseudo-first order constant rate (min^{-1}) k_2 pseudo-second order constant rate ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$q_t = q_e(1 - \exp(-(k_{AV} t)^{n_{AV}}))$	Avrami	q_1, q_2 theoretical values of adsorption capacity (mg g^{-1}) n_{AV} fractional kinetic order (Avrami)
Equilibrium		
$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	Langmuir	q_m maximum adsorption capacity (mg g^{-1}) k_L Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1})
$q_e = k_F C_e^{1/nf}$	Freundlich	k_F Freundlich equilibrium constant ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/nf}$) $1/nf$ heterogeneity factor
Thermodynamic		
$\Delta G^0 = -RT \ln(K_D)$		ΔG^0 gibbs free energy change (kJ mol^{-1})
$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$		ΔH^0 enthalpy change (kJ mol^{-1}) ΔS^0 entropy change ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$		K_D equilibrium constant T temperature (K) R universal gas constant ($8.31 \times 10^{-3} \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

References

- A. Adewuyi, A. Göpfert, O. Anuoluwapo, T. Wolff, Adsorption of 2-chlorophenol onto the surface of underutilized seed of *Adenopus brevi florus*: A potential means of treating wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 664–672. doi:10.1016/j.jece.2015.12.012.
- A.F.M. Streit, L.N. Côrtes, S.P. Druzian, M. Godinho, G.C. Collazzo, D. Perondi, G.L. Dotto, Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions, *Sci. Total Environ.* 660 (2019) 277–287. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.027.
- Adrián Bonilla–Petriciolet; Didilia Ileana Mendoza–Castillo; Hilda Elizabeth Reynel–Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 2017. doi:10.1016/S0301–7036(14)70853–3.
- C. Herrero–Latorre, J. Barciela–García, S. García–Martín, R.M. Peña–Crecente, Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review, *Anal. Chim. Acta.* 1002 (2018) 1–17. doi:10.1016/j.aca.2017.11.042.
- Ç. Kırbıyık, A.E. Pütün, E. Pütün, Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation, *Surf. Interfaces.* 8 (2017) 182–192. doi:10.1016/j.surfin.2017.03.011.
- C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1973) 775–765. doi:10.1007/s41193–016–0111–5.
- Anastopoulos, G.Z. Kyzas, Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 174–185. doi:10.1016/j.molliq.2016.02.059.
- Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- J. Georgin, F.C. Drumm, P. Grassi, D. Franco, D. Allasia, G.L. Dotto, Potential of *Araucaria angustifolia* bark as adsorbent to remove Gentian Violet dye from aqueous effluents, *Water Sci. Technol.* (2018) 1693–1703. doi:10.2166/wst.2018.448.
- J.N. Sahu, J. Acharya, B.C. Meikap, Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1974–1982. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.031.
- K.M. Lynch, E.J. Steffen, E.K. Arendt, Brewers spent grain : a review with an emphasis on food and health, *J. Inst. Brewing* (2016). doi:10.1002/jib.363.
- L. Duan, Q. Ma, L. Ma, L. Dong, B. Wang, X. Dai, B. Zhang, Effect of the CO₂ activation parameters on the pore structure of silicon carbide-derived carbons, *New Carbon Mater.* 34 (2019) 367–372. doi:10.1016/s1872–5805(19)30022–8.

- L. Giraldo, A.M. Carvajal–bernal, G. Fernando, J.C. Moreno–pirajan, Adsorption of phenol and 2, 4–dinitrophenol on activated carbons with surface modifications, *Micro. Meso. Mater.* (2015) 1–7. doi:10.1016/j.micromeso.2015.01.052.
- L. Zhang, B. Zhang, T. Wu, D. Sun, Y. Li, Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 484 (2015) 118–129. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.07.055.
- M. Foroughi–Dahr, H. Abolghasemi, M. Esmaili, A. Shojamoradi, H. Fatoorehchi, Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2015) 181–193. doi:10.1080/00986445.2013.836633.
- M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez–Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015). doi:10.1515/pac–2014–1117.
- M.A. Franciski, E.C. Peres, M. Godinho, D. Perondi, E.L. Foletto, G.C. Collazzo, G.L. Dotto, Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption, *Waste Manag.* 78 (2018) 630–638. doi:10.1016/j.wasman.2018.06.040.
- M.A. Yahya, Z. Al–Qodah, C.W.Z. Ngah, Agricultural bio–waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 46 (2015) 218–235. doi:10.1016/j.rser.2015.02.051.
- M.A. Zazycki, M. Godinho, D. Perondi, E.L. Foletto, G.C. Collazzo, G.L. Dotto, New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions, *J. Clean. Prod.* 171 (2018). doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.007.
- N. Mohamad Nor, L.C. Lau, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control– A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 658–666. doi:10.1016/j.jece.2013.09.017.
- N. Taoufik, A. Elmchaouri, F. Anouar, S.A. Korili, A. Gil, Improvement of the adsorption properties of an activated carbon coated by titanium dioxide for the removal of emerging contaminants, *J. Water Process Eng.* 31 (2019) 100876. doi:10.1016/j.jwpe.2019.100876.
- N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environ. Technol. Innov.* 11 (2018) 187–240. doi:10.1016/j.eti.2018.05.006.
- P.S. Thue, M.A. Adebayo, E.C. Lima, J.M. Sieliechi, F.M. Machado, G.L. Dotto, J.C.P. Vaghetti, S.L.P. Dias, Preparation, characterization and application of microwave–assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 1067–1080. doi:10.1016/j.molliq.2016.09.032.
- R. Labied, O. Benturki, A.Y. Eddine Hamitouche, A. Donnot, Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (*Ziziphus jujuba* cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 1066–1099. doi:10.1177/0263617417750739.

- S.F. Lütke, A. V Igansi, L. Pegoraro, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, T.R.S. Cadaval, Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103396. doi:10.1016/j.jece.2019.103396.
- T. Soltani, B.K. Lee, Mechanism of highly efficient adsorption of 2-chlorophenol onto ultrasonic graphene materials: Comparison and equilibrium, *J. Colloid Interface Sci.* 481 (2016) 168–180. doi:10.1016/j.jcis.2016.07.049.
- T.K.M. Prashanthakumar, S.K.A. Kumar, S.K. Sahoo, A quick removal of toxic phenolic compounds using porous carbon prepared from renewable biomass coconut spathe and exploration of new source for porous carbon materials, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1434–1442. doi:10.1016/j.jece.2018.01.051.
- W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, Y. Li, Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 677–684. doi:10.1016/j.cej.2010.06.020.
- Y. Sun, Q. Yue, Y. Mao, B. Gao, Y. Gao, L. Huang, Enhanced adsorption of chromium onto activated carbon by microwave-assisted H₃PO₄ mixed with Fe/Al/Mn activation, *J. Hazard. Mater.* 265 (2014) 191–200. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.057.
- Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Proc. Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 183–191.
- Z.N. Garba, W. Zhou, I. Lawan, W. Xiao, M. Zhang, L. Wang, L. Chen, Z. Yuan, An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review, *J. Environ. Manage.* 241 (2019) 59–75. doi:10.1016/j.jenvman.2019.04.004.

5 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos de caracterização do bagaço de malte *in natura*, com relação a análise elementar foram: 46,84 % m m⁻¹ ± 0,19 de carbono, 8,18 % m m⁻¹ ± 0,06 de hidrogênio, 3,86 % m m⁻¹ ± 0,07 de nitrogênio, 0,38 % m m⁻¹ ± 0,03 de enxofre e 40,74 ± 0,36 de oxigênio. Os valores de CHNSO reportados neste trabalho são comumente encontrados em outras biomassas, tais como: casca de laranja, palha de trigo, palha de aveia, linho, bagaço de sisal. Os resultados da análise imediata indicaram que o bagaço de malte apresenta 78,36 % m m⁻¹ ± 2,62 de matéria volátil e 3,55 % m m⁻¹ ± 0,03 de cinzas. O alto teor de matéria volátil, associado ao baixo teor de cinzas, é favorável aos processos de conversão termoquímica. O teor de umidade do bagaço de malte preparado e empregado neste trabalho é de 2,24 % m m⁻¹ ± 1,25. Geralmente, esta biomassa apresenta um alto teor de umidade (aproximadamente 80% após o processo de filtração) (ALIYUY E BALA, 2011). No entanto, a redução no teor de umidade encontrada é atribuída aos processos de secagem (natural e forçada) conduzidos na amostra. Os resultados da análise da composição orgânica indicaram que o bagaço de malte é composto por 3,61% m m⁻¹ ± 0,33 de celulose, 52,75 % m m⁻¹ ± 1,93 de hemicelulose e 12,97 % m m⁻¹ ± 0,83 de lignina. A variação da composição orgânica da biomassa pode estar relacionada com o tipo de biomassa, período de colheita, solo, adubação, dos adjuntos utilizados para cada manejo, estado vegetativo, dentre outras variáveis que podem ser consideradas. Os resultados da composição química obtidos estão de acordo com os trabalhos reportados por (Mello e Mali, 2014; Balogun, Sotoudehniakarani e McDonald, (2017); Boreal et al., (2018). O conteúdo energético (HHV) para o bagaço de malte foi de 18,16 MJ kg⁻¹.

A curva termogravimétrica (TGA) do bagaço de malte apresentou três estágios principais de degradação térmica, os quais também foram observados pelos autores Balogun, Sotoudehniakarani e McDonald, (2017). O primeiro estágio de degradação ocorre em temperaturas (inferiores a 150 °C) e, está associado à evaporação da umidade ainda restante na biomassa e à liberação de voláteis orgânicos leves. No segundo estágio (entre 200 e 500 °C), dois picos na curva DTG indicam a degradação inicial da hemicelulose, seguida da celulose. No terceiro estágio, ocorre a degradação da lignina, sendo destacada por um ombro a temperaturas mais altas de (aproximadamente 580 °C), neste estágio a perda de massa ocorre lentamente.

Através da análise de espectroscopia (FTIR), foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes no bagaço de malte. Bandas características dos componentes

hemicelulose, celulose e lignina foram observadas. Estas bandas também foram encontradas no estudo realizado por Borel et al., (2017).

Através das imagens de microscopia (MEV) do bagaço de malte, foi possível observar a morfologia do tecido vegetativo na superfície da amostra, formando uma espécie de sobreposição das fibras. Características semelhantes foram obtidas pelos pesquisadores Fontana, Peterson e Cechinel (2018), cujo caracterizaram uma amostra de bagaço de malte e, destacaram que a amostra é formada por uma estrutura rígida e com heterogeneidades que compõem o sistema vascular da planta.

Com propósito de favorecer a produção de *biochar*, fez-se o uso do planejamento experimental, estudando as variáveis temperatura e tempo de isoterma. Os valores desejáveis compreenderam a seguinte combinação: maior rendimento de *biochar* e maior área superficial específica. Foi possível verificar que o aumento da temperatura causa uma redução no conteúdo de matéria volátil dos *biochars*. Esta redução é atribuída à volatilização dos componentes orgânicos presentes na biomassa, diretamente ligada ao processo de conversão termoquímica, e consequente formação de subprodutos (gases condensáveis e não condensáveis). A amostra de *biochar* com o menor teor de matéria volátil (21,7 % m m⁻¹) foi produzida com uma temperatura de 700 °C e um tempo de isoterma de 50 min. Adicionalmente, a amostra com o maior conteúdo volátil (35,26 % m m⁻¹) foi produzida com uma temperatura de 500 °C e um tempo de isoterma de 10 min. Também foi possível verificar que a utilização de uma temperatura mais alta, resultou no aumento da quantidade de cinzas.

Para avaliar os efeitos das variáveis (tempo de isoterma e temperatura) sobre as variáveis de resposta: rendimento de *biochar*, área superficial específica e volume total de poros, foram utilizados diagramas de Pareto. Dessa forma, a variável temperatura teve um efeito significativo no teor de matéria volátil e cinzas dos *biochars*. A variável tempo de isoterma não apresentou efeito significativo para as variáveis de resposta matéria volátil, cinzas e carbono fixo dos *biochars*. Em relação à área superficial específica, a temperatura de pirólise mostrou efeito significativo e negativo. O tempo de isoterma não foi significativo. Em relação ao volume total de poros, a interação entre os fatores mostrou efeito positivo e significativo.

O aumento da temperatura de pirólise resulta em um aumento na degradação dos compostos orgânicos do bagaço de malte, resultando em uma maior formação de poros no *biochar* e um aumento na área superficial específica. No entanto, em temperaturas excessivas de pirólise, pode ocorrer um efeito de sinterização, causando selagem dos poros, e consequente redução da área superficial específica. A utilização de temperaturas mais altas de

pirólise deste trabalho levou à formação de maiores rendimentos de bio-óleo, o que pode resultar em um bloqueio adicional dos poros do *biochar*. Assim, na faixa estudada (entre 500 e 700 °C), o aumento da temperatura de pirólise causou uma diminuição da área superficial específica e do volume total de poros do *biochar*. Foi possível verificar que a temperatura de pirólise influencia no rendimento de *biochar*. Além disso, foi observado um efeito negativo (um aumento na temperatura de pirólise causou uma diminuição no rendimento de *biochar*). Este efeito é atribuído ao aumento da degradação dos principais componentes do bagaço de malte (celulose, hemicelulose e lignina). O tempo de isoterma não foi significativo.

A melhor condição experimental foi obtida fazendo-se uso de uma temperatura de 500 °C e de um tempo de isoterma de 10 min. A partir dessa definição, foi realizada uma caracterização detalhada de todos os produtos de pirólise, incluindo *biochar*, bio-óleo e gases não-condensáveis.

O *biochar* produzido na temperatura de 500 °C e com tempo de isoterma de 10 min apresentou uma área superficial específica de 6,51 m² g⁻¹. Além disso, o volume total de poros desta amostra foi de 0,0087 cm³ g⁻¹. Aqsha et al., (2017) realizaram a pirólise de diferentes biomassas, e analisaram a composição do produto sólido *biochar*. O *biochar* oriundo do bagaço de cevada apresentou área superficial específica de 2,29 m² g⁻¹, resultado inferior ao obtido neste trabalho. Esta variação pode ser relacionada com as condições utilizadas para a conversão termoquímica, ou a ainda com a composição da biomassa. Observou-se que os poros do material estão contidos na região com diâmetro entre 40 e 200 Å. Assim, o material sólido obtido nesta condição foi caracterizado como mesoporoso.

Uma comparação entre os espectros obtidos através da análise de (FTIR) da biomassa e do *biochar* foi conduzida. Uma similaridade foi observada entre os espectros. Entretanto, o espectro do *biochar* apresentou menor número de bandas, quando comparado ao espectro obtido para o bagaço de malte. Este resultado é devido à remoção da matéria volátil durante a pirólise.

O difratograma (DRX) do *biochar* produzido na temperatura de 500 °C e com tempo de isoterma de 10 min, apresentou característica de estrutura amorfa com um pico amplo a aproximadamente $2\theta = 23^\circ$. Foi possível observar o efeito da pirólise sobre a superfície do *biochar* a partir da imagem de microscopia (MEV). Através da imagem, observaram-se algumas cavidades da parede vegetal, características de estruturas vegetais. A abertura destas cavidades foi causada pela liberação do material volátil.

O processo de pirólise causou alterações importantes no bagaço de malte, gerando um *biochar* com estrutura mesoporosa e amorfa e, contendo algumas cavidades e grupos

funcionais na superfície. Além disso, comparando as curvas termogravimétricas, verificou-se que o *biochar* possui maior estabilidade térmica que o bagaço de malte.

Com relação ao bio-óleo produzido, o ácido hexadecanóico (ácido palmítico) representa 27,30 % da composição deste bio-óleo. Este composto foi produzido devido à degradação da hemicelulose no processo de pirólise. As aplicações do ácido hexadecanóico variam desde a fabricação de sabonetes até o uso destes como antioxidantes em tintas, como agentes impermeabilizantes na indústria de tecidos, na fabricação de velas, juntamente com parafina e preparação de cristais líquidos usados na indústria eletrônica. Os autores Balogun, Sotoudehniakarani e McDonald, (2017) realizaram a pirólise do bagaço de malte nas condições de (500 °C – 8s) e também caracterizaram o bio-óleo, os quais reportaram que entre os ácidos graxos saturados os mais predominantes foram (32,94 %) de ácido palmítico, (36,04 %) de ácido linoleico e (36,15 %) de ácido oleico.

Segundo Park et al., (2012), os gases não condensáveis da reação de pirólise são principalmente CO, CO₂, CH₄ e alguns hidrocarbonetos, o que confirma os principais constituintes obtidos na fração gasosa produzida pela reação de pirólise do bagaço de malte deste trabalho com CO₂ (50,7 % vol.) e CO (15,55 % vol.). Ainda os autores Park et al., (2012) reportaram as seguintes concentrações de: CO₂ (56,08 %) e CO (28,56 %). A degradação da hemicelulose é responsável pelos maiores rendimentos de CO₂, confirmando os dados obtidos pela caracterização da biomassa, a qual o bagaço de malte apresentou mais da metade da sua composição de hemicelulose. A constituinte celulose contribui para os rendimentos de CO. A lignina com uma presença mais alta de grupos aromáticos e metoxilas, libera muito mais H₂ e CH₄.

Com relação aos *biochars* ativados com CO₂ e ZnCl₂, verificou-se que as isotermas de adsorção são semelhantes, sendo do tipo IV acompanhadas por histerese. Entretanto, a histerese é diferente (tipo H3 para o *biochar* ativado com ZnCl₂ e tipo H4 para o *biochar* ativado com CO₂). A distribuição do tamanho dos poros das duas amostras apresentou a ocorrência de mesoporos. A área superficial específica apresentou valores de 545 m² g⁻¹ e 161 m² g⁻¹ para *biochar* ativado com ZnCl₂ e *biochar* ativado com CO₂, respectivamente. Esses valores foram muito mais altos em relação ao *biochar* sem ativação (6,5 m² g⁻¹) e, confirmam que a ativação foi realizada com eficiência. Portanto, o objetivo de melhorar as características estruturais do material em questão foi alcançado.

As técnicas de caracterização utilizadas (BET/BJH, DRX, FTIR e MEV), revelaram que a ativação química com ZnCl₂ foi mais eficiente que a ativação física com CO₂, gerando um *biochar* com estrutura porosa bem desenvolvida e maior área superficial específica. Laine

e Yunes (1992) revelam que a porosidade de um carvão ativado é influenciada pela biomassa de partida e sua distribuição do tamanho dos poros depende do método de ativação, variando parâmetros operacionais e/ou agentes ativantes. Ao investigar a estrutura cristalina dos *biochars* ativados, foi possível notar que ambos apresentam pico pronunciado típico de materiais amorfos. Em geral, uma estrutura amorfa é adequada para adsorção, uma vez que um material amorfo possui mais espaços vazios permitindo a acomodação das moléculas a serem adsorvidas (Zazycki et al., 2018). Além disso, pode ser observado outros picos de difração no difratograma do *biochar* ativado com CO₂, os quais podem ser atribuídos aos componentes inorgânicos. Avaliando a microscopia dos *biochars* produzidos é notável que o *biochar* ativado com ZnCl₂ apresentou em sua estrutura cavidades irregulares, distribuídas sobre a superfície, devido à forte interação com agente químico utilizado, indicando a geração de porosidade. Logo o *biochar* ativado com CO₂ apresentou rugosidades e grânulos esféricos com pequenas cavidades. Ambos os *biochars* mostraram-se com superfícies diferentes, sugerindo assim o efeito causado pelas diferentes ativações. As observações realizadas anteriormente foram reportadas por Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015), os quais reportaram que diferentes agentes ativadores podem produzir diferentes texturas na morfologia da superfície do carvão ativado.

Uma avaliação do ponto de carga zero (pH_{PZC}), o qual corresponde ao ponto em que o pH se mantém constante depois do sistema ter atingido o equilíbrio, foi conduzida. Os valores de pH_{PZC} foram 6,28; 6,42 e 3,36 para o *biochar* sem ativação, o *biochar* ativado por CO₂ e o *biochar* ativado por ZnCl₂, respectivamente. Os adsorventes com grupos superficiais mais ácidos e poucos grupos básicos apresentam menor pH_{PZC}. O efeito do pH na capacidade de adsorção do 2-clorofenol foi investigado. A adsorção de 2-clorofenol apresentou aumento da capacidade de adsorção com o decréscimo do pH. Analisando o efeito do pH para o *biochar* sem ativação e ativado com CO₂, ambos tiveram sua capacidade de adsorção constante na faixa de pH entre 2 e 4. Já o *biochar* ativado com ZnCl₂, a faixa entre 2 e 6 foi a que apresentou maior capacidade de adsorção permanecendo constante. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas em pH 2 para os três *biochars* investigados, atingindo os valores de 7,00 mg g⁻¹, 26,68 mg g⁻¹ e 45,00 mg g⁻¹ para o *biochar* sem ativação, o *biochar* ativado com CO₂ e o *biochar* ativado com ZnCl₂, respectivamente. Com isso, é possível dizer que valores básicos de pH, ocasionam acentuada redução da capacidade de adsorção.

Uma vez que o *biochar* ativado com ZnCl₂ exibiu a maior capacidade de adsorção, os estudos de adsorção subsequentes foram conduzidos utilizando este adsorvente. Além disso, os experimentos subsequentes foram realizados em pH 6.

O estudo cinético da adsorção de 2-clorofenol no *biochar* ativado com $ZnCl_2$ foi avaliado por meio da variação da concentração inicial de 2-clorofenol de 25 a 300 $mg L^{-1}$. Foi possível verificar que, independentemente da concentração inicial de 2-clorofenol, a adsorção foi rápida (nos primeiros 20 minutos do processo), alcançando seu equilíbrio em aproximadamente 60 minutos. Os modelos utilizados para descrever os dados cinéticos de adsorção foram de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e avrami. O modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, sendo determinado pela avaliação dos parâmetros que apresentaram menores valores de R^2 , R^2_{adj} e ARE (%). Ainda foi possível analisar os valores de q_2 apresentados pelo modelo, os quais aumentaram com aumento da concentração, corroborando com o apresentado na literatura Foroughi-Dahr et al., (2015). Os valores de q_2 preditos pelo modelo foram semelhantes ao obtidos experimentalmente, sendo este de 77,35 $mg g^{-1}$.

As isotermas de equilíbrio da adsorção de 2-clorofenol no *biochar* ativado com $ZnCl_2$ demonstraram ser favorecidas com o aumento da temperatura. Da mesma forma, é possível observar que o platô não foi atingido nas faixas de concentrações utilizadas, o que pode ser uma indicação de que os locais de adsorção não estavam completamente ocupados conforme reportado por Giles, Smith e Huitson (1973). Dentre os modelos ajustados para descrever as isotermas de equilíbrio, estão Langmuir e Freundlich. O ajuste que melhor descreveu as curvas isotérmicas foi de Freundlich. A avaliação para determinar o melhor ajuste, foi a mesma realizada para cinética de adsorção, através da avaliação das variáveis R^2 , R^2_{adj} e ARE (%). Uma vez que o modelo de Freundlich não possui um parâmetro específico para avaliar a capacidade de adsorção, o valor experimental foi usado para fins de comparação, sendo o *biochar* ativado com $ZnCl_2$ com capacidade de adsorção de 150 $mg g^{-1}$ para 2-clorofenol. Esse valor pode ser considerado adequado e promissor para a adsorção de compostos fenólicos conforme é reportado pelos autores Carvajal-Bernal et al., (2015); Adewuyi et al., (2016) e Prashanthakumar, Kumar e Sahoo, (2018).

As variáveis termodinâmicas de adsorção (ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0) foram determinadas utilizando os parâmetros estimados por Freundlich. Os valores obtidos para ΔG^0 revelaram que o aumento da temperatura proporcionou mais energia disponível no sistema. Os valores negativos indicaram que a adsorção foi espontânea. A adsorção do 2-clorofenol no *biochar* ativado com $ZnCl_2$ foi caracterizada como endotérmica, para valores positivos de ΔH^0 , sendo obtido 21,08 $kJ mol^{-1}$. Zazycki et al., (2018) relataram que o valor de ΔH^0 indica que o processo ocorre via adsorção física, pois apresenta energia abaixo de 40 $kJ mol^{-1}$. O valor positivo para ΔS^0 sugere que há um aumento na desordem estrutural após o processo de

adsorção, conforme é reportado por Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo e Reynel-Ávila (2018).

Afim de verificar a capacidade de reutilização do adsorvente utilizado na adsorção (*biochar* ativado com ZnCl_2) ensaios foram conduzidos. O teste foi realizado por 10 ciclos, onde o primeiro ciclo apresentou capacidade de adsorção de $52,7 \text{ mg g}^{-1}$. Essa capacidade foi mantida por cinco ciclos. Após o quinto ciclo, a capacidade diminuiu para $27,5 \text{ mg g}^{-1}$ e os demais ciclos apresentaram redução para 20 mg g^{-1} . O decréscimo da capacidade de adsorção pode estar relacionado com o tipo de tratamento utilizado para a dessorção. Sugere-se que o tratamento térmico utilizado ocasionou a destruição dos poros.

O *biochar* ativado com ZnCl_2 apresentou eficiências de 50,2 %, 81,0 % e 98,2 % para o tratamento de efluentes, utilizando as dosagens de 1 g L^{-1} , 5 g L^{-1} e 10 g L^{-1} , respectivamente. Esses resultados indicam que o *biochar* ativado com ZnCl_2 é um adsorvente promissor para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos fenólicos.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, o bagaço de malte foi inicialmente pirolisado sob condições controladas, com propósito de favorecer a formação da fração sólida da pirólise. Os resultados de caracterização do bagaço de malte *in natura* foram: para a análise de CHNSO valores de 46,84; 8,18; 3,86; 0,38 e 40,74, respectivamente, expressos em (%m m⁻¹). Para os teores de matéria volátil 78,36; cinzas 3,55; carbono fixo 18,09 e umidade 2,24, também expressos em (%m m⁻¹). Celulose, hemicelulose e lignina foram expressos em (%m m⁻¹) e indicaram teores de 3,61; 52,75 e 12,97, respectivamente. O HHV foi de 18,16 MJ kg⁻¹. As caracterizações do bagaço de malte *in natura* (TGA, FTIR e MEV) confirmaram a composição lignocelulósica do material.

A condição ótima experimental da pirólise do bagaço de malte (definida a partir do maior rendimento de *biochar* e maior área superficial específica), foi: tempo de isoterma de 10 min. e temperatura de 500 °C. Nesta condição, os rendimentos de *biochar*, bio-óleo e gases não-condensáveis foram, respectivamente, 29,71; 33,89 e 36,40 %m m⁻¹. O *biochar* obtido na melhor condição foi caracterizado e apresentou uma área superficial específica de 6,51 m² g⁻¹ e um volume total de poros foi de 0,0087 cm³ g⁻¹, sendo este mesoporoso. Diante das caracterizações realizadas, o *biochar* produzido apresentou potencial para ser utilizado como adsorvente. O bio-óleo produzido é rico em ácido palmítico (27,30 %), que por sua vez, pode ser utilizado para diversas aplicações, incluindo a produção de biodiesel. Sendo assim, é possível dizer que o bagaço de malte é um precursor adequado para a produção simultânea de *biochars* e bio-óleo.

A partir da melhor condição experimental de produção do *biochar*, este foi ativado quimicamente (com ZnCl₂) e fisicamente (com CO₂) para posteriormente ser aplicado no tratamento de efluentes contendo 2-clorofenol. A área superficial específica do *biochar* ativado com CO₂ foi de 161 m² g⁻¹ e do *biochar* ativado com ZnCl₂ foi de 545 m² g⁻¹, sendo este último mais eficiente. Os *biochars* ativados foram caracterizados como mesoporosos. Ambos os *biochars* ativados exibiram uma estrutura amorfa e a presença de grupos funcionais hidroxila. As propriedades texturais, confirmaram que o *biochar* ativado com ZnCl₂ apresentou mais cavidades na superfície, quando comparado ao *biochar* ativado com CO₂.

A adsorção de 2-clorofenol nos *biochars* foi favorecida no pH 6. O *biochar* ativado com ZnCl₂ foi mais eficiente para remover o 2-clorofenol de soluções aquosas do que o *biochar* ativado com CO₂. A adsorção de 2-clorofenol no *biochar* ativado com ZnCl₂ seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo o equilíbrio atingido em 60 min. O maior valor de

capacidade foi de $77,87 \text{ mg g}^{-1}$ para a concentração de 300 mg g^{-1} , conforme predito pelo modelo, o qual se assemelha com a capacidade experimental de $77,35 \text{ mg g}^{-1}$. Freundlich mostrou um melhor ajuste das curvas isotérmicas. A capacidade máxima de adsorção foi de 150 mg g^{-1} a 328 K . A adsorção foi espontânea e endotérmica.

Sugere-se a reutilização do biochar ativado por ZnCl_2 por 5 vezes, após este número de ciclos, a capacidade de adsorção não é adequada. Por fim, pode concluir que, o *biochar* ativado com ZnCl_2 é um excelente adsorvente para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos e sais fenólicos, com eficiência de $98,21 \%$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Ativar fisicamente o *biochar* obtido a partir do bagaço de malte, fazendo-se uso de outros agentes de ativação (vapor d'água e ar);
- Ativar quimicamente o *biochar* obtido a partir do bagaço de malte, fazendo-se uso de outros agentes químicos, como por exemplo, o hidróxido de potássio (KOH);
- Investigar o processo de adsorção do 2-clorofenol nos *biochar* produzidos nas demais condições experimentais de pirólise (*biochar* produzidos nas temperaturas de 600 e 700 °C e tempos de isoterma de 30 e 50 min.);
- Investigar o processo de adsorção de outros contaminantes emergentes sobre o *biochar* e os *biochar* ativados;

8 REFERÊNCIAS

- ADEWUYI, A. et al. Adsorption of 2-chlorophenol onto the surface of underutilized seed of *Adenopus breviflorus*: A potential means of treating waste water. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 1, p. 664-672, 2016.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource technology**, v. 71, n. 2, p. 113-123, 2000.
- ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: a review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 3, p. 324-331, 2011.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174-185, 2016.
- ANDIA, J. P. M. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção, cap. 4 2009. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1>. Acesso em fevereiro/2020.
- AQSHA, A. et al. Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 125, p. 201-208, 2017.
- BACCA, V. M. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos de rebaixamento de couro curtido ao cromo visando à separação de CO₂ e CH₄**. 2015. 83 p. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.
- BALOGUN, A. O.; SOTOUDEHNIKARANI, F.; MCDONALD, A. G. Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 127, p. 8-16, 2017.
- BARRIOS-ESTRADA, C. et al. Emergent contaminants: endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation—a review. **Science of the total environment**, v. 612, p. 1516-1531, 2018.
- BARROZO, M. A. S et al. Fluid dynamics analysis and pyrolysis of brewer's spent grain in a spouted bed reactor. **Particuology**, v. 42, p. 199-207, 2019.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (2011). Resolução CONAMA n° 430, de 16 de maio de 2011.
- BARTH, S.; MEIER, H. The Barth Report: Hops 2016-2017. Barth-Haas Group 2017.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory**. Burlington: Academic Press, 2010.

BEN, Balanço Energetico nacional, 2018.2019. Disponível em: <http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-470/Relat%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%20BEN%202019%20Ano%20Base%202018.pdf>. Acesso em: 20 dez 2019.

BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

BISWAS, B. et al. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource technology**, v. 237, p. 57-63, 2017.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. (Ed.). **Adsorption processes for water treatment and purification**. Netherlands: Springer, 2017.

BOREL, L. DMS et al. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388-395, 2018.

BOTOMÉ, M. L. **Produção de carvão ativado a partir de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) para adsorção de dióxido de carbono (CO₂)**. 2016. 83 p. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias) -Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016

CARNEIRO, P.; FERREIRA, P. The economic, environmental and strategic value of biomass. **Renewable Energy**, v. 44, p. 17-22, 2012, 2012.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente**. 2010. 54 p. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CARVAJAL-BERNAL, A. M. et al. Adsorption of phenol and 2, 4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. **Microporous and mesoporous materials**, v. 209, p. 150-156, 2015.

CHAN, Y. H. et al. An overview of biomass thermochemical conversion technologies in Malaysia. **Science of The Total Environment**, v. 680, p. 105-123, 2019.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 377 p., 1981.

CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S; GÓMES, E. O. **Biomassa para energia**. São Paulo: Ed. da Unicamp, 2008.

DABROWSKI, A. 2001. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224.

DAYTON, D. C.; FOUST, T. D. **Analytical Methods for Biomass Characterization and Conversion**. Elsevier, 2019.

DE CONTO, D. **Conversão termoquímica de capim-elefante em reator rotativo**. 2016. 79 p. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias)-Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

DEMIRBRAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, n.50, p. 2239-2249, 2009.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 19, n. 1, p. 71-104, 1993.

DOS SANTOS, D. M. et al. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. **Carbohydrate polymers**, v. 131, p. 125-133, 2015.

ESTEVINHO, B. M. A. N. et al. **Tecnologias alternativas para a remoção de clorofenóis em matrizes aquosas**. 2005. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2005.

FONTANA, K. B. et al. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 124, p. 329-336, 2016.

FONTANA, I. B.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. A. P. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 660-670, 2018.

FOROUGH-DAHR, M. et al. Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto tea waste. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 2, p. 181-193, 2015.

FOUST, A. S., et al. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição. LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

GARBA, Z. N. et al. An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. **Journal of environmental management**, v. 241, p. 59-75, 2019.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**, Prentice-Hall International, 1993

GEORGIN, J. et al. Potential of Araucaria angustifolia bark as adsorbent to remove Gentian Violet dye from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 8, p. 1693-1703, 2018.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GLASSMEYER, S. T. et al. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. **Science of the Total Environment**, v. 581, p. 909-922, 2017.

GONÇALVES, G. da C. et al. Utilization of brewery residues to produce granular activated carbon and bio-oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 908-916, 2017.

GUIMARÃES, V. G. **Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não-idênticas**. 2015. 52 p. Dissertação (Mestrado em Física) -Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, PR, 2015.

HO, Y. S.; WASE, da J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, n. 1, p. 71-77, 1996.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans. IChemE**, v. 76, p. 183-191, 1998.

HU, X. et al. Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. **Science of the total environment**, v. 707, p. 135544, 2020.

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, 2018.

KAUR, V. I.; SAXENA, P. K. Incorporation of brewery waste in supplementary feed and its impact on growth in some carps. **Bioresource technology**, v. 91, p. 101-104, 2004.

KILIC, M.; VAROL, A. E.; PÜTÜN, A. E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 397-403, 2011.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Bil. K. Svenska Venteskapsakad, Handl. 24 (1898) as cited by Wasay et al. **Water Res**, v. 30, p. 1143-1148, 1996.

LAINE, J.; YUNES, S. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. **Carbon**, v. 30, n. 4, p. 601-604, 1992.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LATA, S.; SAMADDER, S. R. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. **Journal of environmental management**, v. 166, p. 387-406, 2016.

LEE, Y.W. et al. Adsorption characteristics of SO₂ on activated carbon prepared from coconut shell with potassium hydroxide activation. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 5, p. 1086-1092, 2002.

LIMA, D. R. **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. 2017. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade

Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

LENNARD-JONES, J. E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 333-359, 1932.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542–547, 2003.

LUFT, L. et al. Ultrasound Technology Applied to Enhance Enzymatic Hydrolysis of Brewer's Spent Grain and its Potential for Production of Fermentable Sugars. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 8, p. 2157-2164, 2019.

LÜTKE, S. F. et al. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103396, 2019.

MANERA, C. **Síntese e avaliação do catalisador Ni/maienita para o craqueamento do alcatrão produzido no processo de gaseificação de capim elefante**. 2019. 106 p. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias)-Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.

MAPA, Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento, 2018.

MARCUSSO, E. F.; MÜLLER, C. V. Anuário da cerveja no Brasil 2018: Crescimento e **inovação**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pasta-publicacoes-DIPOV/anuario-da-cerveja-no-brasil-2018>, 2018.

MASCHIO, G.; KOUFOPANOS, C.; LUCCHESI, A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology*. v.42, p. 219-241, 1992.

MASEL, R. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. **Wiley Series in Chemical Engineering**, v. 14, p. 245-267, 1996.

MELLO, L.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187-193, 2014.

MILDEMBERG, A. N. **Obtenção de carvão ativado a partir do bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno**. 2019. 135 p. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia) -Universidade do Paraná, Curitiba, 2019.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MORAES, G. H. **Cinética de fotodegradação natural de contaminantes emergentes em ETE aeróbia**. 2019. 88 p. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, SP, 2019.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) -Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) -Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of cereal science**, v. 43, n. 1, p. 1-14, 2006.

MUSSATTO, S. I., et al. Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: the Brazilian case. **Bioresource technology**, v. 148, p. 302-310, 2013.

NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods. **Bioresource Technology**, v. 62, n. 3, p. 123-127, 1997.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Ed Copyrigh - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NOLLET, H., et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, 2003, v. 53, n. 6, p. 655-665, 2003.

OLAJIRE, A. A. The brewing industry and environmental challenges. **Journal of Cleaner Production**, 2012.

OLIVEIRA, S.P de. **Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás-GO.** 2012. 80 p. Dissertação (Mestrado, Pós-Graduação em Geociências) -Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

ÖZTÜRK, S., et al. Effects of brewer's spent grain on the quality and dietary fibre content of cookies. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 108, p. 23-27, 2002.

PAL, A. et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**, v. 71, p. 46-62, 2014.

PANDEY, B.; PRAJAPATI, Y. K.; SHETH, P. N. Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 25384-25415, 2019.

PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology advances**, v. 37, p. 589-597, 2019.

PARK, Y. K. et al. Wild reed of Suncheon Bay: Potential bio-energy source. **Renewable Energy**, v. 42, p. 168-172, 2012.

PRASHANTHAKUMAR, T. K. M.; KUMAR, SK Ashok; SAHOO, Suban K. A quick

removal of toxic phenolic compounds using porous carbon prepared from renewable biomass coconut spathe and exploration of new source for porous carbon materials. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, p. 1434-1442, 2018.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: performance, mechanism and wastewater application-a review. **Industrial Crops and Products**, v. 128, p. 405-423, 2019.

REINOSO, R. F.; MOLINA, S. M.; GONZÁLEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995.

ROCHA, J. D.; SCHULTZ, E. L.; PIGHINELLI, ALMT. Plataforma tecnológica termoquímica: pirólise e gaseificação. Embrapa Agroenergia-Comunicado Técnico, março, 2015.

RUSS, W.; MÖRTEL, H.; MEYER-PITTROFF, R. Application of spent grains to increase porosity in bricks. **Construction and Building Materials**, v.19, p. 117-126, 2005.

SANTOS, M. S. dos. Produção de cerveja. In _____. **Cervejas e refrigerantes**. 21 ed. São Paulo: CETESB, 2005. p. 16, 58.

SHEN, Y. et al. By-products recycling for syngas cleanup in biomass pyrolysis—An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1246-1268, 2016.

SHEK, T. H. et al. Kinetics of Zinc Ions Removal from Effluents Using Ion Exchange Resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 63-70, 2009.

SILVESTRE, W. P. **Conversão termoquímica de Bagaço de Semente de Nabo Forrageiro (BSNF) em um reator rotativo**. 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias)-Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

SINGH, N. B. et al. Water purification by using adsorbents: a review. **Environmental technology & innovation**, v. 11, p. 187-240, 2018.

SOLTANI, T.; LEE, B. Mechanism of highly efficient adsorption of 2-chlorophenol onto ultrasonic graphene materials: Comparison and equilibrium. **Journal of colloid and interface science**, v. 481, p. 168-180, 2016.

TAOUFIK, N. et al. Improvement of the adsorption properties of an activated carbon coated by titanium dioxide for the removal of emerging contaminants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100876, 2019.

TAKAYA, C. A. et al. Recovery of phosphate with chemically modified biochars. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 1, p. 1156-1165, 2016.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from coconut husk: optimization study on removal of 2, 4, 6-trichlorophenol using response surface methodology. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 1-2, p. 709-717, 2008.

THUE, P. S., et al. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067-1080, 2016.

ÜNER, O.; BAYRAK, Y. The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*. **Microporous and mesoporous Materials**, v. 268, p. 225-234, 2018.

VANREPPLEN, K. et al. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. **Waste management & research**, v. 32, n. 7, p. 634-645, 2014.

WEGER, A. et al. Optimized energetic usage of brewers' spent grains. **Chemical Engineering & Technology**, v.40, p. 306-312, 2017.

WHO, Guidelines for Drinking Water Quality: Incorporating First and Second Addenda, v. 1, p. 1-668, 2008.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Walter de Gruyter, 2012.

WU, X. F. et al. Conversion of poplar into bio-oil via subcritical hydrothermal liquefaction: Structure and antioxidant capacity. **Bioresource technology**, v. 270, p. 216-222, 2018.

XU, J.; CHEN, L.; FENG, X. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves in a two-step activation procedure. In: **International Conference on Material and Environmental Engineering (ICMAEE 2014)**. Atlantis Press, 2014.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C.W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.

YANG, H. et al. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122-131, 2015.

ZAZYCKI, M. A. et al. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57-65, 2018.

ZHANG, L. et al. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 484, p. 118-129, 2015.