

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

Eng^o. Químico Mauro Antonio Franciski

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
BAGAÇO DE MALTE ORIUNDO DE CERVEJARIAS PARA UTILIZAÇÃO
COMO ADSORVENTE DO CORANTE AZUL DE METILENO**

**SANTA MARIA
2018**

Mauro Antonio Franciski

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DE BAGAÇO
DE MALTE ORIUNDO DE CERVEJARIAS PARA UTILIZAÇÃO COMO
ADSORVENTE DO CORANTE AZUL DE METILENO**

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
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo

Santa Maria, RS
2018

Franciski, Mauro Antonio
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR
DE BAGAÇO DE MALTE ORIUNDO DE CERVEJARIAS PARA
UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DO CORANTE AZUL DE METILENO /
Mauro Antonio Franciski.- 2018.
77 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientadora: Gabriela Carvalho Collazzo
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2018

1. Adsorção 2. Malte de cevada 3. Biocarvão 4. Ativação
com CO2 5. Azul de metileno I. Dotto, Guilherme Luiz II.
Collazzo, Gabriela Carvalho III. Título.

Mauro Antonio Franciski

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DE BAGAÇO
DE MALTE ORIUNDO DE CERVEJARIAS PARA UTILIZAÇÃO COMO
ADSORVENTE DO CORANTE AZUL DE METILENO**

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 16 de julho de 2018:

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

**Prof^ª. Gabriela Carvalho Collazzo, Dra. (UFSM)
(Co-orientadora)**

Prof^ª. Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)

Prof. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr., Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade de estar aqui, fazendo o possível para bem cumprir minha missão.

Agradeço especialmente a minha esposa Sonia Mara pelo incentivo inicial, ajuda possível e principalmente pela compreensão e ajuda nas minhas ausências tanto para viajar para aula quanto para estudos e realização de atividades diversas. Também aos meus filhos, pela compreensão nas ausências.

Ao professor Dr Guilherme Luiz Dotto, meu orientador, que me acolheu prontamente quando foi necessário troca de orientador, me auxiliando, ajudando e estando sempre disponível quando necessitei.

Aos demais professores do curso de PPGEQ da UFSM – Eduardo Hiromitsu Tanabe, Lisiane de Marsilac Terra, Edson Luiz Foletto, Evandro Stoffel Mallmann, Marcio Antonio Mazutti, em especial a Fernanda de Castilhos pela ajuda e compreensão e Gabriela Collazzo pelo grande auxílio na elaboração do artigo.

Ao meu colega Enrique Chaves Peres, que me deu grande auxílio na realização dos experimentos, além de contribuir esclarecendo dúvidas e auxiliando nas disciplinas.

Aos demais colegas com os quais cursei as disciplinas, pois vários me auxiliaram quando necessitei, devido à minha dificuldade de estar presente todos os dias da semana.

Ao meu superior, Jeferson Luiz Wailand, pela ajuda na dispensa do trabalho para participação das aulas, trabalhos e outras atividades.

E à Dalla Microcervejaria, pela permissão e fornecimento de resíduos utilizados no desenvolvimento deste estudo/trabalho.

Aos demais amigos e familiares que de alguma forma contribuíram compreendendo e incentivando.

RESUMO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE ORIUNDO DE CERVEJARIAS PARA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DO CORANTE AZUL DE METILENO

AUTOR: Mauro Antonio Franciski
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

Um biocarvão alternativo foi desenvolvido a partir do bagaço de malte de cevada (BMC) através de pirólise seguida de ativação com CO₂. Os materiais BMC, biocarvão (material obtido como produto da pirólise) e biocarvão (material obtido após a ativação com CO₂) (CO₂-biocarvão) foram caracterizados e testados como adsorventes para a remoção de azul de metileno (AM) de soluções aquosas. A cinética de adsorção, o equilíbrio e a termodinâmica foram estudadas. Verificou-se que o BMC e o biocarvão apresentaram valores de área superficial menores que 1 m² g⁻¹, enquanto que o CO₂-biocarvão foi um material mesoporoso típico com área superficial em torno de 80 m² g⁻¹. Como consequência, o potencial de adsorção do azul de metileno foi na seguinte ordem: CO₂-biocarvão >> biocarvão > BMC. A cinética de adsorção de AM em CO₂-biocarvão seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste com as isotermas de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 161 mg g⁻¹. A adsorção de AM no CO₂-biocarvão foi espontânea, favorável e exotérmica. A pirólise seguida pela ativação com CO₂ foi uma rota adequada para produzir um adsorvente mesoporoso alternativo a partir do bagaço de malte de cevada.

Palavras-chave: adsorção; malte de cevada; biocarvão; Ativação com CO₂; azul de metileno.

ABSTRACT

OBTAINMENT AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED BIOCHAR FROM BEER WASTES AND ITS APPLICATION AS ADSORBENT FOR METHYLENE BLUE

AUTHOR: Mauro Antonio Franciski

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

An alternative activated biochar was developed from barley malt bagasse (BMB) through pyrolysis followed CO₂ activation. The materials BMB, biochar and activated biochar (CO₂-biochar) were characterized and tested as adsorbents for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics were studied. It was found that BMB and biochar presented surface area values lower than 1 m² g⁻¹, while CO₂-biochar was a typical mesoporous material with surface area around 80 m² g⁻¹. As consequence, the adsorption potential for methylene blue was in the following order CO₂-biochar >> biochar > BMB. Adsorption kinetics of MB on CO₂-biochar followed the pseudo-second order model. Langmuir presented the best fit with the equilibrium adsorption isotherms. The maximum adsorption capacity was 161 mg g⁻¹. MB adsorption on CO₂-biochar was spontaneous, favorable and exothermic. Pyrolysis followed by CO₂ activation was a suitable route to produce an alternative mesoporous adsorbent from barley malt bagasse.

Keywords: adsorption; barley malt; biochar; CO₂ activation; methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno (AM).....	17
Figura 2 – Etapas envolvidas na adsorção.....	18
Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	22
Figura 4 – Grão de cevada.....	30
Figura 5 – Bagaço de malte.....	31

ARTIGO

Fig. 1. Experimental setup used for the preparation of biochar and CO ₂ activated biochar. ...	60
Fig. 2. Chemical structure of methylene blue (MB) dye.....	60
Fig. 3. FT-IR of BMB, biochar and CO ₂ -biochar.	61
Fig. 4. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and Barrett-Joyner-Halenda desorption pore size distribution (inset) for (a) biochar and (b) CO ₂ -biochar.	62
Fig. 5. SEM micrographs of biochar (a) and (b); and CO ₂ -activated biochar (c) and (d).	63
Fig. 6. Effects of adsorbent dosage and CO ₂ activation on the methylene blue adsorption (T=298 K, pH=6.5, C ₀ =50 mg L ⁻¹ , t=2h, 150 rpm).	64
Fig. 7. pH effect on the methylene blue adsorption (T=298 K, adsorbent dosage=1.0 g L ⁻¹ , C ₀ =50 mg L ⁻¹ , t=2h, 150 rpm).....	65
Fig. 8. Kinetic curves for the methylene blue adsorption on CO ₂ -biochar (T=298 K, adsorbent dosage=1.0 g L ⁻¹ , pH=6.5, 150 rpm).....	66
Fig. 9. Isotherm curves for the methylene blue adsorption on CO ₂ -biochar (adsorbent dosage=1.0 g L ⁻¹ , pH=6.5, 150 rpm).....	67

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 – Processos de tratamento de efluentes	16
Tabela 2 – Sumarização dos modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips.....	23
Tabela 3 – Dados da literatura para teores de umidade e cinzas.	32

ARTIGO

Table 1. Yield of BMB and burn-off of CO ₂ -biochar.....	68
Table 2. Values from structural analysis for biochar and CO ₂ -biochar.....	68
Table 3. Kinetic parameters for MB adsorption on CO ₂ -biochar.	68
Table 4. Equilibrium parameters for MB adsorption on CO ₂ -biochar.....	69
Table 5. Maximum adsorption capacities of CO ₂ -biochar and other adsorbents used to uptake MB from aqueous solutions.....	69
Table 6. Thermodynamic parameters for MB adsorption on CO ₂ -biochar.	69

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	15
3.1	CORANTES	15
3.1.1	Azul de Metileno	17
3.2	ADSORÇÃO	18
3.2.1	Fatores que influenciam a adsorção.....	20
3.2.2	Isotermas de adsorção.....	22
3.2.3	Termodinâmica de adsorção.....	24
3.2.4	Cinética da adsorção	25
3.3	MATERIAS ADSORVENTES E BIOSORVENTES	29
3.3.1	Cevada	30
3.3.2	Bagaço de malte.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	ARTIGO: Development of CO ₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption.	34
5	CONCLUSÃO	70
6	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

A cerveja é uma bebida alcoólica milenar obtida como produto da fermentação da cevada, acrescido ou não de outros cereais ou fontes de açúcares, denominados adjuntos, com adição de lúpulo, por ação de leveduras (Tschope, 2001). A grande difusão e aceitação desta bebida ao longo de sua história levaram a cerveja a ser uma das bebidas mais apreciadas e consumidas nos cinco continentes, em países de diferentes climas e culturas. Atualmente, a produção em grandes escalas, para atender a grande demanda do produto, caracteriza o mercado cervejeiro mundial (Mathias et al., 2014). Segundo SERVBRASIL, em 2016 o Brasil ultrapassou a marca de 14 bilhões de litros produzidos assumindo a terceira colocação no ranking da produção mundial, ficando atrás apenas da China e Estados Unidos. Consequentemente, houve também um aumento na geração de resíduos (Mathias et al., 2014).

Há alguns anos aumentou bastante a pressão política e social no que diz respeito à redução da carga poluentes provenientes de atividades industriais. Esta preocupação dos órgãos ambientais não somente do Brasil, mas de países do mundo todo, tem motivado e incentivado estudos para desenvolver novas técnicas de tratamento e reaproveitamento de resíduos gerados na indústria como um todo. Praticamente todos os países estão procurando se adaptar a esta realidade modificando os seus processos de forma a reciclar, reaproveitar ou transformar ao máximo todo e qualquer resíduo ou subproduto produzidos na indústria. Neste sentido, a maioria das grandes empresas tem hoje uma visão onde os resíduos e os subprodutos não devem mais ser considerados inutilizáveis, mas sim matérias-primas para outras indústrias ou outros processos. Seguindo este raciocínio, além de deixarem de ser problema, os resíduos e os subprodutos passam a fazer parte de novas tecnologias para desenvolvimento de produtos de interesse.

O bagaço de malte é quantitativamente o principal subproduto do processo cervejeiro, sendo gerado cerca de 14 a 20 kg a cada 100 litros de cerveja produzida. A grande produção anual de cerveja no Brasil dá ideia da enorme quantidade deste subproduto gerado (Santos, 2005). Esse resíduo representa 85% do total de resíduos sólidos no processamento de cerveja e, em alguns casos, as indústrias precisam pagar pela gestão correta deste (Mello e Mali, 2014). Nesta linha de raciocínio veio a motivação para este estudo, onde há oportunidade de dar um destino mais nobre para esse resíduo (bagaço

de malte) que é gerado em grande volume e constantemente, não havendo sazonalidade na produção deste (Cordeiro, 2012).

De acordo com Borges e Neto (2009), o descarte inadequado desses resíduos pode ocasionar danos ao meio ambiente e sua eliminação direta ao solo ou em aterro sanitário tem se mostrado ineficiente visto que os mesmos não são suficientes para drenar a grande quantidade produzida por ano. O Bagaço de malte é constituído essencialmente pela casca do malte e apresenta em sua constituição 30% de proteínas e 65% de fibras (em média), sendo considerado um subproduto industrial com baixo valor agregado (Reinold, 1997). Grande parte deste resíduo é utilizado para a produção de compostos destinados à alimentação animal ou adubação em campos e muitas cervejarias não o reutilizam. Dentre outros usos do bagaço de malte estão a elaboração de barras de cereais (Moreira et al., 2009), incorporação em alimentos funcionais (Stefanello et al., 2014) e incorporação em pães (Mattos, 2010)

A pirólise é uma alternativa para explorar vários tipos de resíduos sólidos orgânicos, incluindo o bagaço de malte de cevada. A pirólise é mais flexível, tem menor temperatura de processo e menor emissão de poluentes do ar do que a combustão (Czajczynska et al., 2017). O produto sólido da pirólise de biomassa é denominado biocarvão e pode ser usado em várias aplicações, incluindo adsorção para tratamento de águas residuais (Weber e Quicker, 2018). Sumalinog et al. (2018) prepararam um biocarvão ativado a partir de resíduos sólidos urbanos utilizando pirólise seguida de ativação com KOH. O material foi eficaz para remover contaminantes de soluções aquosas. Jang et al. (2018) desenvolveram um biocarvão ativado por NaOH de *Pinus taeda* e o material foi um eficiente adsorvente para a tetraciclina. Como demonstrado anteriormente, a melhoria das propriedades do biocarvão pode ser obtida usando uma ativação adicional após o processo de pirólise. Essa ativação pode ser realizada por métodos físicos, químicos ou físico-químicos (Ahmed, 2017). Estudos recentes apontam que a ativação com CO₂ proporciona melhoria intensiva nas características texturais dos biocarvões (Jung e Kim, 2014; Liu et al., 2018).

Sabe-se que os efluentes coloridos não tratados contendo corantes são extremamente prejudiciais para os animais, seres humanos e para o meio ambiente. Em paralelo, a adsorção é uma das operações unitárias mais adequadas para polir os efluentes coloridos antes da descarga. É de simples implementação e operação, possui baixo requerimento energético e baixo custo (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). A adsorção é mais atraente quando se utilizam adsorventes alternativos e de baixo custo, como os biocarvões. Por isso, biocarvões têm sido usados para adsorver corantes de meios aquosos (Georgin et al., 2016;

Sumalinog et al., 2018; Zazycki et al., 2018). Baseado no melhor de nosso conhecimento há poucos estudos sobre o preparo e aplicação de biocarvão ativado por CO₂ a partir do bagaço de malte de cevada. A idéia deste trabalho é o desenvolvimento de um biocarvão ativado por CO₂, usando bagaço de malte de cevada como precursor e, aplicar o biocarvão na adsorção de azul de metileno. Com base nesta ideia, pode ser alcançado um efeito sinérgico no campo da gestão de resíduos, isto é, um material alternativo é produzido a partir de resíduos sólidos industriais de uma indústria cervejeira, e este material, por sua vez, pode ser usado para tratar efluentes líquidos coloridos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver, caracterizar e aplicar um biocarvão obtido a partir do bagaço de malte de cevada (BMC) para a adsorção do corante azul de metileno (AM).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar as amostras de biocarvão a partir da pirólise com N₂ seguida de ativação com CO₂ do bagaço de malte;
- Caracterizar o precursor, o biocarvão e o CO₂-biocarvão em relação a:
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Difração de raios-X (DRX);
 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);
 - Ponto de carga zero (pH_{pcz});
 - Análise volumétrica de adsorção (BET e BJH);
 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Estudar os efeitos do pH, tipo e massa de adsorvente, na adsorção de azul de metileno (AM);
- Estudar a cinética, as isotermas e a termodinâmica da operação de adsorção do corante azul de metileno (AM).

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Será explanado neste capítulo dados gerais sobre o uso de corantes na indústria, com enfoque no corante azul de metileno (utilizado no estudo) e também nas formas de tratamento deste contaminante, principalmente no que diz respeito a adsorção, objetivo principal deste estudo, focando na utilização do biocarvão obtido do bagaço de malte.

3.1 CORANTES

Segundo Petrin (2015), corantes são substâncias que, quando adicionadas a outras, alteram a sua cor, podendo ser uma tintura, um pigmento, uma tinta ou até mesmo um composto químico. Estes podem ser feitos por compostos químicos naturais ou sintéticos e, quando aplicadas, estas substâncias fixam-se a um substrato que pode ser, por exemplo, cabelo humano, papel, tecidos, entre outros. A curiosidade e a procura por cores diferentes fez com que o homem buscasse uma forma de ter corantes de forma mais prática e de fácil acesso, desenvolvendo o corante sintético. Surgiram assim os corantes sintéticos. William Henry Perkin foi o primeiro a sintetizar um corante, e em pouco tempo sua fábrica já produzia outros corantes sintéticos. O mais utilizado hoje em dia é o Índigo, corante que dá cor ao jeans, sintetizado pela primeira vez em 1880 (Lorena, 2018).

Segundo Rawat et al. (2018), embora as indústrias que utilizam corantes contribuam notavelmente para a economia de uma nação, elas se tornaram um desafio ambiental devido à descarga imprudente de efluentes não tratados ou parcialmente tratados na água. De fato, a poluição por corante é composta por 1/5 da poluição total de águas residuais do mundo, gerando liberação de 5 milhões de toneladas de corantes anualmente no meio ambiente.

Para o tratamento destes contaminantes, várias operações estão sendo utilizados, dentre eles podem ser mencionados: a adsorção, a precipitação, a coagulação, a biodegradação, a degradação química, os processos de oxidação avançada envolvendo técnicas eletroquímicas, dentre outros (De Marco, 2015). Segundo Figueiredo (2002), esses métodos podem ser agrupados em duas categorias: (i) os que destroem os compostos coloridos, através de reações químicas (processos de oxidação química, biológica e de redução), e (ii) os que removem o corante (coagulação/floculação, separação por membranas e adsorção). A Tabela 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos

processos de tratamento convencionais (coagulação e floculação, biodegradação e adsorção com carvão ativado), processos de recuperação estabelecidos (separação por membranas, troca iônica e oxidação), além de processos de remoção emergentes (processos oxidativos avançados, bioissorventes seletivos e biomassas) de corantes.

Tabela 1 – Processos de tratamento de efluentes

Tecnologia	Vantagem	Desvantagem
Separação por membranas	Remove a maioria dos tipos de corantes; gera um efluente tratado de alta qualidade.	Altas pressões; alto custo; dificuldade em tratar grandes Volumes.
Biodegradação	Economicamente atraente.	Processo lento, onde é necessário criar um ambiente favorável; exige manutenção e de nutrição.
Troca Iônica	Sem perda de adsorvente na regeneração; processo eficiente.	Alto custo; não é eficaz para remoção de corantes dispersos.
Oxidação	Processo rápido e eficiente.	Alto custo de energia; necessidade de uso de outros produtos químicos.
Processos Oxidativos avançados	Baixa produção de lodos; pouco ou nenhum consumo de produtos químicos; eficiente para corantes recalcitrantes.	Alto custo; ocorre formação de subprodutos.
Bioissorventes Seletivos	Econômico; não é necessária regeneração; alta seletividade.	Requer modificação química; processo não-destrutivo.
Adsorção com carvão ativado	Um dos adsorventes mais eficazes; grande capacidade de produzir efluente tratado de alta qualidade.	Ineficazes contra corantes dispersos e a regeneração é um obstáculo econômico; é um processo não destrutivo.

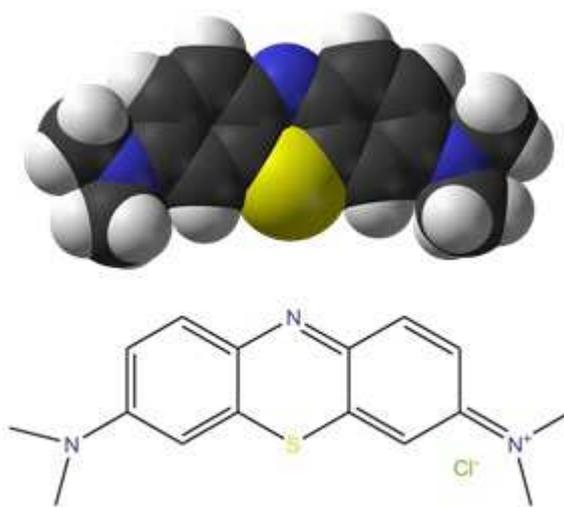
Biomassas	Baixo custo operacional; boa seletividade e eficiência, sem efeitos tóxicos sobre os microorganismos.	Processo lento; o desempenho depende de alguns fatores externos (pH, sais presentes no meio).
-----------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: adaptado De Marco, 2015.

3.1.1 Azul de Metileno

O corante catiônico, azul de metileno (AM), é um composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$, massa molar 319,85 g/mol e nome IUPAC 3,7-bis(Dimethylamino)-; phenothiazin-5-ium chloride. Além da indústria têxtil, o azul de metileno também é bastante usado nas áreas de química, biologia, medicina, aquarismo e piscicultura (Franco et al., 2017).

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno (AM).



Fonte: adaptado de Franco et al., 2017.

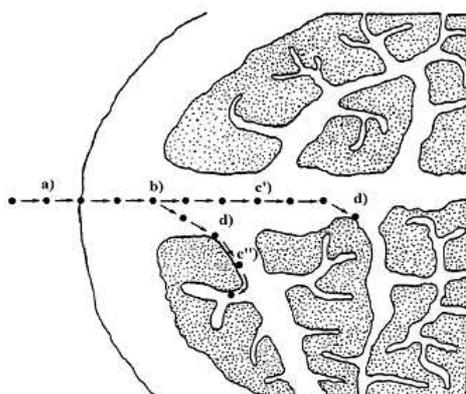
De acordo com Hameed (2004), a indústria têxtil faz uso de grandes quantidades de corantes ou pigmentos de cor em seus produtos finais. Por exemplo, azul de metileno, que é o mais comum entre todos os outros corantes de sua categoria, é geralmente usado para tingir algodão e seda. Este corante sintético tem uma complexa estrutura molecular aromática, são inertes e de difícil degradação, quando lançadas á fluxos de resíduos.

3.2 ADSORÇÃO

Conforme Gomide (1988) adsorção é o termo empregado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido (gasoso ou líquido), concentram-se sobre uma superfície sólida. Segundo Arim (2015), o fenômeno da adsorção é uma operação de desequilíbrio entre duas fases, na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada adsorbato. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (adsorbato) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza a operação de adsorção, ou seja, a adsorção é o resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido que atraem as moléculas do fluido em contato.

Clark (2010) salienta que a adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas acima da superfície sólida (unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em várias camadas (multimolecular). A quantidade adsorvida normalmente varia entre 5 e 30 % da massa do sólido adsorvente, podendo chegar a 50 %. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se na superfície externa do sólido, quanto maior a área superficial real por unidade de massa do sólido, mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente partículas sólidas porosas. O diâmetro da molécula de adsorbato também é muito importante na adsorção. Caso os poros do adsorvente sejam pequenos, moléculas grandes de adsorbato não alcançarão os sítios de adsorção no interior dos sólidos, diminuindo assim a capacidade de adsorção (Geankoplis, 1998). Weber e Smith (1986) salientam que de um modo geral, a operação de adsorção ocorre como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Etapas envolvidas na adsorção



Fonte: adaptado de Weber e Smith 1986

As quatro etapas principais podem ser descritas como: a) transporte do adsorbato do seio da solução até a interface com o filme estagnado que circunda as partículas de adsorvente; b) difusão do adsorbato através desse filme estagnado (difusão externa); c) difusão do adsorbato no líquido intersticial do adsorvente e superficialmente ao longo dos poros (difusão intrapartícula); c') difusão no líquido intersticial; c'') – difusão superficial ao longo do poro; d) adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

O fenômeno de adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que passa a apresentar insaturações. A intensidade dessas forças depende da natureza do sólido principalmente das características da superfície e do tipo das moléculas adsorvidas. Além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os pontos ativos ou até que as condições da superfície sejam alteradas com a temperatura de modo a reduzir as forças de atração. Em algumas condições o fenômeno é irreversível (Gomide, 1988). Segundo Atkins e De Paula (2008), dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção, a adsorção física (fisiissorção) e a adsorção química (quimissorção).

a) Adsorção física: é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. Moreira (2010) realça que esse fenômeno é causado por forças de interação molecular, forças de Van der Waals. A adsorção física apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimissorção. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção são insuficientes para proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorbato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisiissorvidas

b) Adsorção química: Segundo Dotto (2010) ocorre quando há adsorção na superfície de um sólido com a formação de ligações químicas entre as espécies de valência livres do sólido e do adsorbato. Moreira (2010) indica que a natureza das espécies envolvidas é o que definirá a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução bem como libera uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

Arim (2015) salienta que para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, estudos devem ser realizados a fim de determinar os fatores que

afetam a operação, os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção.

3.2.1 Fatores que influenciam a adsorção

3.2.1.1 Área superficial

A adsorção é um fenômeno de superfície, logo, a extensão da adsorção é proporcional à área superficial específica (superfície total ativa por unidade de massa do adsorvente). Assim, a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de sólido adsorvente é tanto maior quanto maior a área superficial, que geralmente aumenta com a diminuição da granulometria e aumento da porosidade acompanhado da diminuição do tamanho de poros do sólido (Weber, 1972).

3.2.1.2 Natureza do adsorbato

A solubilidade do soluto é, em grande parte, um fator controlante do equilíbrio de adsorção. Em geral, quanto menos uma substância é solúvel no solvente, melhor é adsorvida. O tamanho da molécula também tem importância sempre que a velocidade é controlada pelo transporte intraparticular, caso em que a adsorção se processará tanto mais rapidamente quanto menor for a molécula de adsorbato, dentro de uma classe química particular ou série de moléculas. Verifica-se também o efeito da polaridade, pois um soluto polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme o que for mais polar (Weber, 1972; Ediline, 1992).

3.2.1.3 Natureza do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente pode ter efeitos profundos na velocidade e também na capacidade de adsorção (Ediline, 1992). A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do adsorvente. Normalmente a caracterização física do adsorvente envolve a determinação de: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros, considerando 3 classes: macroporos (> 50nm), mesoporos (2–50nm) e microporos (<2nm) (Montgomery, 1985).

Em geral o sistema de macroporos contribui pouco para a área superficial total e capacidade de adsorção do carvão ativado, mas por outro lado, conduz à completa utilização da capacidade do adsorvente mais rapidamente, devido à possibilidade de

acelerar o transporte nos poros mais largos (nos casos em que a etapa de transporte intraparticular controla a cinética de remoção). Por outro lado, a existência de microporos de dimensões inferiores a 1 nm, responsável por uma importante fração da área superficial, não significa que toda essa superfície esteja disponível para a adsorção, pois esses poros são inacessíveis para a maioria das grandes moléculas que poluem as águas, e águas residuais (Ediline, 1992).

3.2.1.4 *Temperatura*

A quantidade total de calor envolvida na adsorção de uma quantidade definida de soluto, denominada calor de adsorção, em fase gasosa, é superior à correspondente na fase líquida (Weber, 1972; Ediline, 1992).

Geralmente a adsorção é exotérmica, pelo que o equilíbrio é favorecido pelo decréscimo da temperatura. A adsorção de natureza química, que predomina a temperaturas mais elevadas, na maioria dos casos é exotérmica, com calores de adsorção bastante superiores ao calor latente de condensação; contrariamente, na adsorção de natureza física verifica-se calores de adsorção inferiores; no entanto, existem vários casos intermédios, nem sempre sendo possível classificar inequivocamente um sistema (Ruthven, 1984).

3.2.1.5 *pH*

O pH também afeta a adsorção na medida em que comanda o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. Nos casos em que a adsorção de contaminantes orgânicos típicos aumenta com o decréscimo do pH, este fenómeno pode ser resultado da neutralização das cargas negativas na superfície do adsorvente pelo aumento da concentração de H^+ , reduzindo conseqüentemente o impedimento à difusão e tornando livre uma maior superfície ativa (Weber, 1972). Esse efeito pode ser mais ou menos intenso conforme o adsorvente, uma vez que as cargas à superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície.

3.2.1.6 *Adsorção de uma mistura de solutos*

Na aplicação da adsorção ao tratamento de águas e águas residuais, o adsorbato é frequentemente uma mistura de compostos que podem conjuntamente ser adsorvidos, atuando independentemente, ou interferindo uns com outros. O grau de inibição mútua de adsorbatos competitivos deve ser relacionado com as dimensões relativas das moléculas

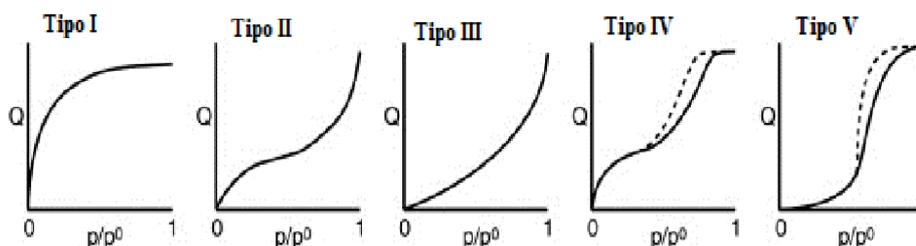
adsorvidas, as afinidades relativas para a adsorção e as concentrações relativas dos solutos (Weber, 1972).

Geralmente a presença de outros solutos na mistura afeta negativamente a adsorção de um dado soluto, conduzindo a uma saturação muito mais rápida do material adsorvente.

3.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam e descrevem, através de equações matemáticas, o comportamento adsorptivo de qualquer substância de um fluido em fase sólida. Nunes (2009) afirma que as curvas cinéticas, chamadas isotermas, quantificam a eficiência da adsorção, podendo prever a quantidade de adsorvente necessário para a retirada total ou parcial de adsorbato de um meio a temperaturas constantes. De acordo com Carpiné (2011) a condição de equilíbrio é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich–Peterson, Sips, Frumkin, Harkins–Jura, Halsey, Henderson e Dubinin–Radushkevich entre outros. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1985, a maioria das isotermas de fisiossorção pode ser agrupada, como pode ser visualizado na Figura 3.

Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC



Fonte: adaptado De Marco, 2015

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, como explica Carpiné (2011), a isoterma reversível do Tipo I ocorre comumente em sólidos microporosos como, carvão ativado, zeólitas, e em alguns óxidos porosos. É conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma reversível do Tipo II é obtida em

adsorventes não porosos ou macroporosos, e não apresenta restrição quanto à adsorção em monocamada. As isotermas reversíveis do Tipo III são raras, a adsorção inicial é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. A característica das isotermas de adsorção do Tipo IV e V é a condensação capilar, comum em materiais mesoporosos. Al-Rashed et al (2012) afirma que as isotermas mais utilizadas nas operações de adsorção de corantes em relação ao equilíbrio, são a de Freundlich, de Langmuir e de Sips.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela equação 1 (Zhang et al. 2010)

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade. Segundo Carpiné (2011), não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 2.

O modelo de Sips, segundo Bonetto (2016) contempla ambos os comportamentos descritos por Langmuir e por Freundlich, incorporando um terceiro parâmetro em uma equação empírica, onde mS é a constante exponencial de Sips, que situa-se em um intervalo de zero a um. Na ocorrência de baixa concentração de adsorbato retida no sólido, o modelo comporta-se como o modelo de Freundlich; quando a quantidade adsorvida é alta, o modelo comporta-se como o modelo de Langmuir, predizendo com confiança um valor para capacidade teórica máxima de adsorção. A equação do modelo de Sips é expressa de acordo com a Equação 3. Esses modelos estão sumarizados na Tabela 2:

Tabela 2 – Sumarização dos modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelo	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)}$ (1)
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$ (2)
Sips	$q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^{mS}}{1 + (k_S C_e)^{mS}}$ (3)

Onde, q_e =quantidade de adsorbato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e =concentração atingida no equilíbrio (mg L^{-1}); n = constante adimensional relacionada à capacidade e à intensidade de adsorção; q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); k_F =constante isotérmica de Freundlich; k_L =constante de Langmuir (L mg^{-1}), q_{mS} =é a capacidade máxima teórica de adsorção de Sips (mg g^{-1}), k_S é a constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}), mS é a constante exponencial de Sips.

3.2.3 Termodinâmica de adsorção

De acordo com Bonetto (2016) os parâmetros termodinâmicos fornecem informações essenciais para o entendimento da operação de adsorção. Os parâmetros podem ser estimados através das equações de Gibbs e de Van't Hoff (Anastopoulos e Kyzas, 2016):

1. Variação de energia livre de Gibbs de adsorção padrão (ΔG°_{ads}): prediz a espontaneidade da operação e pode ser estimada de acordo com a Equação 4:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -R T \ln k_c \quad (4)$$

onde T é a temperatura em K , R a constante dos gases e k_c é a constante de equilíbrio, que representa a relação entre a constante de Langmuir (k_L), a capacidade máxima de adsorção (q_m) e a massa específica da solução (ρ_{sol}). Essa relação pode ser calculada de acordo com a Equação 5:

$$K_c = q_m k_L \rho_{sol} \quad (5)$$

Os valores negativos para ΔG°_{ads} indicam que a operação de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável, sendo que quanto mais negativo for esse valor, maior deverá ser a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.

2. Variação da entalpia de adsorção padrão (ΔH°_{ads}): indica através do sinal se a operação de adsorção é endotérmico ou exotérmico e através da magnitude do valor do ΔH°_{ads} a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorbato na condição de equilíbrio;

3. Variação da entropia de adsorção padrão (ΔS°_{ads}): aponta o grau de desordem do sistema após a adsorção.

Zheng et al (2014) ainda salientam que a variação da entalpia e da entropia da operação de adsorção podem ser estimadas, respectivamente, a partir dos coeficientes

angular e linear da reta $\ln k_c$ versus $1/T$ proveniente da equação de van't Hoff, expressa pela Equação 6:

$$\ln k_c = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (6)$$

Fujiwara et al (2007) explica que para valores de ΔH°_{ads} positivos, a operação de adsorção é de natureza endotérmica, ocorrendo absorção de energia, enquanto que valores negativos caracterizam uma operação exotérmica, com liberação de energia. Bonetto (2016) salienta que a magnitude de ΔH°_{ads} indica o tipo de adsorção que ocorre na operação: energias baixas (da ordem de 5 – 40 kJ mol⁻¹) são características de adsorção física, enquanto que energias mais elevadas (da ordem de 80 – 800 kJ mol⁻¹) sugerem adsorção química. No que se refere a ΔS°_{ads} , quando seu resultado é maior do que zero, o mesmo representa um aumento na aleatoriedade do sistema durante a operação de adsorção. Entretanto, valores negativos de ΔS°_{ads} sugerem uma redução da aleatoriedade na interface sólido/solução, devido às interações existentes entre adsorvente e adsorbato.

3.2.4 Cinética da adsorção

Os estudos cinéticos são essenciais, uma vez que descrevem a dinâmica da operação de adsorção, ou seja, a velocidade de adsorção do adsorbato a que por sua vez controla o tempo de residência na interface solução–adsorvente. Conforme Ribas (2016), a cinética da operação de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorbato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), propriedades do adsorbato, concentração do adsorbato na solução e interações existentes entre o adsorbato e o adsorvente. Para Bonetto (2016) as etapas que controlam efetivamente a cinética de adsorção são geralmente os mecanismos de difusão externa, de difusão intrapartícula ou ambos.

Nesse sentido, conforme Russo et al (2015), alguns modelos foram propostos para descrever o comportamento cinético das operações de adsorção, podendo ser divididos em três categorias principais :

a) Modelos reacionais, baseados em taxas de reações químicas (ARM: Adsorption Reaction Model), que consideram que a adsorção pode ser expressa como uma reação química;

b) Modelos difusionais, baseados nas operações de transferência de massa (ADM: Adsorption Difusional Model), onde os caminhos difusionais do adsorbato são levados em consideração;

c) Modelos exponenciais duplos (DEM: Double Exponencial Model), que consideram termos de difusão interna e externa.

Segundo Zazycki (2016), os modelos cinéticos mais estudados na adsorção são os modelos reacionais sub-divididos em modelo de Pseudo-primeira Ordem, modelo de Pseudo-segunda Ordem e modelo de Elovich. Russo et al (2015) salienta que esses também são os modelos mais simples, uma vez que seus parâmetros podem ser facilmente obtidos por meio de regressões lineares ou não lineares.

3.2.4.1 Pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, também conhecida por equação de Lagergren, é provavelmente o modelo mais antigo conhecido para descrever a taxa de sorção em sistemas de fase líquida. Além disso, tem sido uma das equações cinéticas mais amplamente utilizadas até o momento. Plazinski et al (2009) apresenta o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, em sua forma diferencial, conforme a Equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

onde q_e e q_t são as quantidades de adsorbato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg g^{-1}); e k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Russo et al (2015) apresenta a solução para a Equação 7 pelo método da separação de variáveis, nas condições limites $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$, o que origina a Equação 8 :

$$q_e = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

3.2.4.2 Pseudo-segunda ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem está geralmente associada às situações nas quais a taxa da operação direta de adsorção/dessorção controla as demais cinéticas de sorção e pode ser descrita pela Equação 9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

onde k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). A Equação 9 também pode ser solucionada pelo método de separação de variáveis e utilizando os mesmos limites da Equação 7, originando a Equação 10:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

Uma das principais vantagens da equação de pseudo-segunda ordem é a capacidade de estimar valores reais da quantidade de adsorbato retida no adsorvente no equilíbrio (q_e), pois esse sofre uma pequena influência do erro experimental aleatório. Além disso, a constante cinética de pseudo-segunda ordem (k_2) também é fortemente dependente da concentração inicial de soluto utilizada e diminui com o aumento da concentração do mesmo.

3.2.4.3 Elovich

Bonetto (2016) afirma que a equação cinética de Elovich é apropriada para operações que envolvem a adsorção química de gases na superfície sólida sem dessorção de produtos, caracterizado pelo decréscimo da velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície. Entretanto, esse modelo resultou em bom ajuste para a adsorção em soluções aquosas como nos trabalhos de Dotto (2010), utilizando quitosana para remover corantes alimentícios e para Zazycki (2016), que investigou quitina, quitosana e carvão ativado para remover metais de solução; O modelo cinético de Elovich, em sua forma diferencial pode ser representado conforme a Equação 11:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha_E e^{(-\beta_E q t)} \quad (11)$$

onde α_E é a taxa inicial de velocidade de adsorção ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) e β_E indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção (g mg^{-1}). A Equação 11 também pode ser solucionada da mesma forma e com os mesmos limites das Equações 8 e 10, o que origina a Equação 12.

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (12)$$

3.2.4.4 Avrami

Segundo Nascimento et al (2004), o modelo cinético desenvolvido por Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) descreve como a extensão da transformação de fase de um dado material ocorre em função do tempo e da temperatura. Este modelo cinético pode ser estudado através de transformações de fases isotérmicas e não isotérmicas. A cinética da cristalização é interpretada a partir do modelo de crescimento de núcleos e cristalização formulado por Avrami. Este modelo descreve a dependência temporal da fração cristalizada conforme Equação 13:

$$q = q_{Av}(1 - e^{(-K t)^n}) \quad (13)$$

onde q_{Av} é a capacidade de adsorção na equação de Avrami no respectivo tempo de reação, K é a constante cinética desse modelo e n é o expoente.

3.2.4.5 Ordem geral

Ribas (2016) salienta que a operação de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como a etapa determinante (lenta) da taxa de adsorção. Sendo assim, foca-se na concentração de adsorbato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante a operação de adsorção. Assim a Equação 14 descreve a cinética de ordem geral.

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_n q_e^{n-1} t^{(n-1)} + 1]^{1/(1-n)}} \quad (14)$$

Onde k_N é a constante da taxa de adsorção ($\text{min}^{-1}(\text{g.mg}^{-1})^{n-1}$); n é a ordem da adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do

adsorvente; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e qt é a quantidade adsorvida a qualquer tempo t (mg g^{-1}). Teoricamente, o expoente n na Equação 14 pode ser um valor inteiro ou um número fracionário.

3.3 MATERIAS ADSORVENTES E BIOSORVENTES

Os materiais adsorventes comerciais frequentemente utilizados em instalações industriais são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, argilas e aluminosilicatos, devido as suas propriedades como grande área superficial, alta porosidade e reatividade da superfície. De acordo com Yagub et al (2014), o adsorvente comercial que apresenta maior capacidade de retenção conhecido até então é o carvão ativado mineral; entretanto, sua ampla utilização acaba se tornando limitada por algumas razões, entre elas: elevado preço do material, principalmente quando empregado na forma granular e para uso em colunas recheadas; é um material corrosivo, tornando seu armazenamento e transporte complicados; necessita de regeneração térmica ou mesmo substituição por carvão virgem quando saturado.

Autores como Bonetto (2016), De Marco (2015), Ribas (2016), Zazycki (2016), entre outros, citam que a busca por adsorventes alternativos é constante e esses devem apresentar características que favoreçam a retenção de espécies orgânicas e/ou inorgânicas, conforme o objetivo desejado. Entre essas características destacam-se a seletividade, estabilidade térmica, porosidade, resistência mecânica, possibilidade de regeneração, elevada capacidade para promover a separação de maneira econômica, baixo poder de aglomeração, elevada inércia química, alta densidade e afinidade com o adsorbato, ademais todos salientam que a área superficial do adsorvente é um dos fatores mais importantes nas operações de adsorção, uma vez que este é um fenômeno de superfície.

Os estudos envolvendo utilização de adsorventes ou biossorventes alternativos ao carvão ativado, para remoção de corantes em soluções aquosas, tiveram seu início na década de 80 e a busca por anterioridade relativo a aplicação da técnica adsorção com biossorventes é atual e está em constante desenvolvimento. Alguns autores apontam em seus estudos o uso e a origem desses adsorventes alternativos como sendo desde subprodutos industriais (como pneus gastos, cinzas de carvão e espuma de poliuretano) testados por Salleh et al (2011) e Vinhal et al (2015) e os resíduos agroindustriais (como

a casca do arroz, os bagaços de frutas, a casca de pinhão, entre outros) referidos em trabalhos de Arim (2015); Prestes et al (2016), Franco (2016) entre outros.

Nesse contexto, segundo Rangabhashiyam et al (2013) e Romão (2015) é possível enfatizar que resíduos agroindustriais podem se apresentar como uma fonte econômica e ambientalmente correta de adsorventes. Realçando que resíduos agroindustriais apresentam elevado potencial adsorativo para várias classes de contaminantes de águas residuais, devido aos componentes básicos desses materiais, que incluem celulose, hemicelulose e lignina, além de lipídios, proteínas, enzimas e hidrocarbonetos, contendo uma ampla variedade de grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção.

3.3.1 Cevada

A cevada é o quarto cereal mais utilizado no mundo (Figura 4), com uma área cultivada total de 50 milhões de hectares e uma produção anual de 150 milhões de toneladas. A cevada é utilizada principalmente na alimentação animal – área na qual o bagaço é totalmente consumido – e como fonte de malte na indústria cervejeira. (Silva, 2016). De acordo com o Ministério da Agricultura (1977), todo cereal que passa por um processo de malteação, ou seja, o grão é submetido a germinação parcial e posterior desidratação e/ou tostagem em condições tecnológicas adequadas, deverá denominar-se malte, seguido do nome do cereal. A cevada malteada, ou malte, é uma das principais matérias primas usadas na fabricação de cerveja (Reinold, 1997).

Figura 4 – Grão de cevada



Fonte: adaptado Venturini, 2001.

3.3.2 Bagaço de malte

O bagaço de malte de cevada é o resíduo cervejeiro resultante do processo inicial da fabricação da cerveja gerado a partir da filtração do mosto (mistura do malte moído e água) antes da fervura. Este bagaço (Figura 5) é constituído basicamente pelas cascas da cevada malteada. Este resíduo, bagaço de malte, é gerado após a etapa de mostura e esgotamento dos grãos de malte moídos, quando já foram extraídos todos os compostos solúveis de interesse para constituição do mosto doce e sua clarificação, durante a qual o bagaço exerce importante papel como torta filtrante. Este resíduo constitui o resíduo sólido de maior quantidade gerado no processo cervejeiro (cerca de 85% do total), sendo produzido em grandes volumes ao longo de todo ano, com baixo ou sem custo algum para sua aquisição, apresentando elevado valor nutricional. Em geral, para cada 100 kg de grãos processados, são gerados 125 a 130 kg de bagaço úmido, com cerca de 80 a 85% de umidade, o que corresponde a cerca de 14 e 20 kg de bagaço para cada hectolitro de cerveja produzida (Mathias, 2014).

Figura 5 – Bagaço de malte



Fonte: autor, 2018.

De acordo com Silva, (2017) na indústria cervejeira há a produção de aproximadamente 21 a 26 bilhões de quilos de bagaço de cevada anualmente, entretanto, este é tido como um subproduto de baixo valor agregado, uma vez que para cada tonelada de malte, são produzidos 0,6 toneladas de bagaço úmido. Este resíduo é constituído principalmente de restos de casca e polpa de malte, mas também dos grãos do adjunto,

como arroz, milho e trigo. (Cordeiro, 2012). Os valores encontrados na literatura para os teores de umidade e cinzas do bagaço de malte estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados da literatura para teores de umidade e cinzas.

Autores	Teor umidade (%)	Teor de Cinzas (%)
Santos et al (2003)	76,8 – 78,9	3,4 – 4,0
Zhaoxia et al (2012)	79,0	4,4
Robertson et al (2010)	75,0 – 80,0	–
Celus (2006)	–	3,3
Outros autores	75,0 – 85,0	2,3 – 7,9

Fonte: adaptado de Mathias, 2014.

Segundo Mattos (2010), a composição centesimal média do bagaço de malte é: 26,3% de matéria seca, 23,4% de proteína bruta, 18,5% de proteína digestível, 17,6% de fibra bruta, 7,9% de fibra digestível, 11,6% Amido, 7,7% de lipídio (gorduras) e 4,1% de cinzas totais. O amido é a maior fonte de glicose da dieta humana representando de 40 a 80% do valor energético total da alimentação diária sendo considerável sua importância nutricional. As proteínas são moléculas essenciais para manter a estrutura e o funcionamento de todos os organismos vivos tendo diferentes propriedades e funções.

Vários estudos mostraram que estes subprodutos podem ser utilizados na alimentação humana e animal, na produção de energia, para produtos de interesse industrial, e no desenvolvimento de processos biotecnológicos (Gonçalves et al 2017 apud Mussatto et al., 2006; Mussatto, 2014; Klímek et al., 2017).

Entretanto, estudos sobre a conversão termoquímica desses subprodutos é relativamente novo com poucos dados na literatura. Conversão termoquímica de biomassa através de processos, incluindo pirólise, combustão, gaseificação e liquefação, são usados para gerar energia e produzir biocombustíveis, produtos químicos e carvão (Miranda et al., 2012). Segundo Gonçalves et al. (2017) o bio-óleo produzido por pirólise de biomassa é renovável e pode ser usado como matéria prima na produção de produtos químicos de alta qualidade, ou como combustível alternativo após purificação e melhoria. Carvão, o resíduo sólido de pirólise, pode ser usado como um combustível sólido para geração de energia (Mahmood et al., 2013). Além disso, carvão pode ser ativado usando agentes físicos ou químicos para a produção de carvão ativado. O carvão ativado é um adsorvente usado por várias indústrias em múltiplos processos para a separação e purificação de produtos e para

o tratamento de efluentes líquidos e emissões gasosas (Gonçalves et al., 2017 apud Montané et al., 2005).

A reutilização desses dois principais subprodutos usando pirólise pode contribuir para uma produção mais limpa, reduzindo o impacto da indústria cervejeira, bem como reduzindo os custos da disposição final dos resíduos e adicionando valor via conversão em bio-óleo e carvão ativado (Amaya et al., 2007).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentados na forma de um artigo, o qual está publicado na revista WASTE MANAGEMENT de qualis B1 (Engenharias II) e fator de impacto 4.030. O mesmo está estruturado de acordo com a formatação do periódico a que foi submetido.

4.1 ARTIGO: Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption.

Autores: Mauro A. Franciski^a, Enrique C. Peres^a, Marcelo Godinho^b, Daniele Perondi^b, Edson L. Foletto^a, Gabriela C. Collazzo^a, Guilherme L. Dotto^{a*}

Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption

Mauro A. Franciski^a, Enrique C. Peres^a, Marcelo Godinho^b, Daniele Perondi^b, Edson L.

Foletto^a, Gabriela C. Collazzo^a, Guilherme L. Dotto^{a*}

^aChemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria – UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

^bPostgraduate Program in Engineering Processes and Technology, University of Caxias do Sul –UCS, 1130, Francisco Getúlio Vargas Street, 95070–560, Caxias do Sul, RS, Brazil.

*Corresponding author: Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil. E-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Abstract

An alternative activated biochar was developed from barley malt bagasse (BMB) through pyrolysis followed CO₂ activation. The materials BMB, biochar and activated biochar (CO₂-biochar) were characterized and tested as adsorbents for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics were studied. It was found that BMB and biochar presented surface area values lower than 1 m² g⁻¹, while CO₂-biochar was a typical mesoporous material with surface area around 80 m² g⁻¹. As consequence, the adsorption potential for methylene blue was in the following order CO₂-biochar >> biochar > BMB. Adsorption kinetics of MB on CO₂-biochar followed the pseudo-second order model. Langmuir presented the best fit with the equilibrium adsorption isotherms. The maximum adsorption capacity was 161 mg g⁻¹. MB adsorption on CO₂-biochar was spontaneous, favorable and exothermic. Pyrolysis followed by CO₂ activation was a suitable route to produce an alternative mesoporous adsorbent from barley malt bagasse.

Keywords: adsorption; barley malt; biochar; CO₂ activation; methylene blue.

1. Introduction

Nowadays, the solid wastes management in food and beverage industries is a global concern (Giroto et al., 2015; Oliveira et al., 2017). The beer processing, for example, is composed by several unit operations which generate a considerable amount of solid wastes. In the initial processing steps for the beer production, some operations turn the malt into “ready wort” for fermentation (Zarnkow, 2014). Consequently, solid and liquid

fractions are obtained. The waste solid fraction is named barley malt bagasse (BMB). It is estimated that the production of 100 L of beer generates 20 kg of dry barley malt bagasse. This waste represents 85% of the total solid wastes in the beer processing, and in some cases, the industries need to pay for the correct management (Mello and Mali, 2014). Since Brazil is the third largest beer producer in the world (Mardegan et al., 2013), a considerable amount of BMB is generated. So, alternatives for the correct exploitation and management of the barley malt bagasse are required.

Pyrolysis is an alternative to exploit several types of organic solid wastes, including the barley malt bagasse. Pyrolysis is more flexible, has lower process temperature and lower emissions of air pollutants than combustion (Czajczynska et al., 2017). The solid product of biomass pyrolysis is named biochar, and can be used in several applications, including adsorption for wastewater treatment (Weber and Quicker, 2018). Sumalinog et al. (2018) prepared an activated biochar from municipal solid wastes using pyrolysis followed by KOH activation. The material was effective to remove contaminants from aqueous solutions. Jang et al. (2018) developed a NaOH activated biochar from *Pinus taeda* and the material was an efficient adsorbent for tetracycline. As earlier demonstrated, the improvement of biochar properties can be obtained using an additional activation after the pyrolysis process. This activation can be performed by physical, chemical or physicochemical methods (Ahmed, 2017). Recent studies pointed out that the CO₂ activation provides intensive improvement on the textural characteristics of the biochars (Jung and Kim, 2014; Liu et al., 2018).

It is known that the untreated colored effluents containing dyes are extremely harmful for animals, human beings and for the environment. In parallel, adsorption is one of the most suitable unit operations used to polish colored effluents before discharge. It is of simple implementation and operation, has low energetic requirements and low cost

(Bonilla–Petriciolet et al., 2017). Adsorption is more attractive when alternative and low cost adsorbents like biochars are used. Because this, biochars and activated biochars have been used to adsorb dyes from aqueous media (Georgin et al., 2016; Sumalinog et al., 2018; Zazycki et al., 2018). Based on the best of our knowledge, there are few studies about the preparation and application of CO₂ activated biochar from barley malt bagasse.

The idea of this work is the development of an interesting material named CO₂ activated biochar, using solid wastes from a beer industry (barley malt bagasse) as precursor. The potential of CO₂ activated biochar as alternative adsorbent to remove methylene blue (MB) from aqueous media was investigated. Based on this idea, a synergistic effect on the wastes management field can be attained, i.e., an alternative material is produced from industrial solid wastes from a beer industry, and this material in turn, can be used to treat colored liquid effluents. In order to attain the proposed objectives, the solid wastes (BMB) from a beer industry were pyrolyzed with N₂, generating a biochar and then, the biochar was activated with CO₂. The precursor, the biochar and the activated biochar were characterized in detail. The potential of BMB, biochar and activated biochar to adsorb MB was evaluated in discontinuous batch system, from the kinetic, equilibrium and thermodynamic viewpoints.

2. Material and methods

2.1. Beer industry wastes

The precursor organic waste used to prepare the activated biochar was barley malt bagasse (BMB). BMB was selected since is largely generated in Brazilian beer industries and, some of these industries need to pay for the correct management of this waste. Wet

BMB was donated from a beer industry located in the Brazil southern (Santa Catarina state). The material (particle size lower than 4 mm) was sun dried for 2 days, and after, oven dried at 40°C for 6 h, to attain moisture content lower than 12% (wet basis). This material was named BMB.

2.2. Development of biochar and CO₂ activated biochar

The samples of biochar and CO₂ activated biochar were prepared by N₂ pyrolysis followed by CO₂ activation. The experiments were carried out in a tubular reactor (Sanchis, Brazil) which operates in batch system, according to the scheme presented in Fig. 1. Zazycki et al. (2018) have recently described this apparatus. It is a furnace that has a quartz reactor coupled internally. The reactor has the following dimensions: 98.1 cm length, 49 mm outside diameter and 43 mm internal diameter. The reactor was heated electrically by two resistors, each one with a 1900 W power. Two type K thermocouples were positioned inside the reactor.

The cylindrical quartz reactor was charged with approximately 120 g of the BMB sample (previously dried at 105 °C) and the system run under nitrogen gas (N₂) at 0.25 L min⁻¹. The heater temperature was increased at a heating rate of 10 °C min⁻¹ until 800 °C, being held at 800 °C for 60 min and allowed to cool still under N₂ flow to room temperature. The pyrolysis vapors condensation was conducted in accordance with CEN BT/TF 143 standard (CEN, 2004), and ten bubblers were used. In each experiment, 100 mL of isopropyl alcohol were added in each bubbler, except for the first and last (empty). All the bubblers were kept in a cold box (ice bath, salt, and isopropyl alcohol). The aim was to keep the bath bubblers at low temperature (around -10 °C). A gas meter was used to measure the volume of gas produced in the pyrolysis experiments. The bio-oil and biochar

were collected and their masses determined for yield computation. The solid material obtained in this step was named biochar. The percentage yields of biochar, pyrolytic liquid and uncondensed gases were determined as follows:

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

$$\text{Liquid Yield(\%)} = \frac{m_{\text{liquid}}}{m_{\text{BMB}}} 100 \quad (2)$$

$$\text{Gas Yield(\%)} = 100 - \text{Biochar Yield} - \text{Liquid Yield} \quad (3)$$

where, m_{BMB} (g) is the mass of precursor material inserted into the reactor, m_{biochar} (g) is the mass of solid in the reactor after the pyrolysis process and m_{liquid} (g) is the mass of liquid that was stored in the collector of the reaction system after the pyrolysis process.

Subsequently, the reactor was charged with approximately 25 g of the biochar, and the system run under carbon dioxide (CO_2) at 0.15 L min^{-1} . The heater temperature was increased at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ until $900 \text{ }^\circ\text{C}$, being held at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min and allowed to cool still under CO_2 flow to room temperature. The material obtained after this step was named CO_2 activated biochar (CO_2 -biochar). The CO_2 -biochar was collected and its mass determined for yield computation. The percentage of mass loss of the samples due to activation (burn-off %) and yield of activated biochar were calculated as follows:

$$\text{Burn - off(\%)} = \left(\frac{m_{\text{biochar}} - m_{\text{CO}_2\text{-biochar}}}{m_{\text{biochar}}} \right) 100 \quad (4)$$

$$\text{CO}_2\text{-biochar Yield}(\%) = \left(\frac{m_{\text{CO}_2\text{-biochar}}}{m_{\text{BMB}}} \right) 100 \quad (5)$$

2.3. Characterization procedures

The BMB precursor was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japan) (Silverstein et al., 2007), point of zero charge (pH_{ZPC}) (Hao et al., 2004) and immediate analysis (moisture content, fixed carbon, volatile matter and ashes) (ABNT, 1983). Biochar and CO_2 activated biochar were also characterized according to FT-IR and point of zero charge (pH_{ZPC}). The surface characteristics of biochar and CO_2 activated biochar were visualized by scanning electron microscopy (SEM) (Jeol, JSM-6610LV, Japan) (Goldstein et al., 1992). The N_2 adsorption-desorption isotherms, the pore size distribution, and also the values of specific surface area (S_A), pore volume (V_p) and average pore radius (P_R) were obtained by a volumetric adsorption analyzer (Quantachrome, New Win 2, USA) using the Bennett, Emmet and Teller (BET) and Barret, Joyner and Halenda (BJH) methods (Thommes et al., 2015). The thermal profiles of biochar and CO_2 activated biochar were verified by differential scanning calorimetry (Shimadzu, DTG60, Japan) (Wunderlich, 2001).

2.4. Methylene blue adsorption experiments

Methylene Blue (MB) (color index 52015, molar weight of $319.85 \text{ g mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=640 \text{ nm}$, purity of 99.0%, molecular size 14.47 \AA) was obtained from INLAB Ltda. (Brazil) (see chemical structure in Fig. 2). A stock solution of MB (1.0 g L^{-1}) was

prepared, and all the experiments were performed diluting this solution with deionized water.

Experiments were carried out in a thermostated agitator (Marconi, MA 093, Brazil) using Erlenmeyer flasks containing 50 mL of dye solutions, which were stirred at 150 rpm. Firstly, the adsorbent dosage effect (from 0.10 to 1.0 g L⁻¹) on the MB adsorption was investigated for BMB, biochar and CO₂-biochar. In this case, solutions with initial MB concentration of 50 mg L⁻¹ were stirred for 2 h at 298 K. Secondly, using the best adsorbent dosage, the pH effect (from 2.0 to 10.0) was also investigated for the three adsorbents, maintaining the same contact time, initial MB concentration and temperature. The pH values were adjusted with NaOH and HCl. Subsequently, MB adsorption kinetics on CO₂-biochar was studied from 0 to 120 min, under the best values of adsorbent dosage and pH. The curves were constructed at different initial MB concentrations (50, 100, 200 and 300 mg L⁻¹) under ambient temperature 298 K. Finally, equilibrium isotherm curves were obtained at 298, 308, 318 and 328 K, also using the best values of adsorbent dosage and pH. The MB concentration range used to obtain the isotherms was from 0 to 500 mg L⁻¹.

After all the experiments, samples were centrifuged at 4000 rpm for 10 min (Centribio, 80-2B, Brazil), and the remaining MB concentration in liquid phase was determined by spectrophotometry (Biospectro, SP-22, Brazil). The assays were performed in replicate (n=3) and blanks were realized. The MB removal percentage (R, %), adsorption capacity at time (q_t, mg g⁻¹) and equilibrium adsorption capacity (q_e, mg g⁻¹) were determined as:

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (6)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (8)$$

where, C_0 is the initial MB concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_e is the equilibrium MB concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_f is the final MB concentration in liquid phase (mg L^{-1}), m is amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

2.5. Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation

The kinetic profile of MB adsorption on CO_2 -biochar was interpreted based on the pseudo-first order (PFO) (Eq. 9) (Lagergren, 1898) and pseudo-second order (PSO) (Eq. 10) (Ho and McKay, 1998) models.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (9)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (10)$$

being, k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) the rate constants of PFO and PSO models; q_1 and q_2 (mg g^{-1}) the theoretical values for the adsorption capacity. The value of initial adsorption rate (h_0 , $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) was also evaluated (Eq. 11).

$$h_0 = k_2 q_2^2 \quad (11)$$

Freundlich (Eq. 12) (Freundlich, 1906) and Langmuir (Eq. 13) (Langmuir et al., 1918) models were used to interpret the equilibrium adsorption isotherms of MB on CO₂-biochar.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (13)$$

where, k_F is the Freundlich constant ((mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{-1/n}), $1/n$ is the heterogeneity factor, q_m is the maximum adsorption capacity (mg g⁻¹) and k_L is the Langmuir constant (L mg⁻¹). The separation factor (R_L) was calculated (Eq. 14).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (14)$$

The thermodynamic behavior was evaluated by the Gibb's free energy (ΔG^0) (kJ mol⁻¹), enthalpy (ΔH^0) (kJ mol⁻¹) and entropy changes (ΔS^0) (kJ mol⁻¹ K⁻¹), as follows (Atkins and de Paula, 2010; Tran et al., 2017):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (15)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (16)$$

where, T is the temperature (K), R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and K_e is the dimensionless thermodynamic equilibrium constant that was calculated as follows (Atkins and de Paula, 2010):

$$K_e = \frac{k_L M_w \gamma^{\text{MB}}}{\gamma} \quad (17)$$

being, k_L the Langmuir constant (L mg^{-1}), M_w the molecular weight of methylene blue dye (mg mol^{-1}), γ^{MB} is the activity of MB dye in solution (dimensionless) and γ is the unitary activity of MB (1 mol L^{-1}). It was assumed that the solution is sufficiently diluted in order to consider $\gamma^{\text{MB}}=1$.

All the required parameters for kinetic, isotherm and thermodynamic studies were estimated by nonlinear regression using the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA). The determination coefficient (R^2) and average relative error (ARE) were used as indicators for the fit quality (Dotto et al., 2017).

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of beer industry wastes, biochar and CO₂ activated biochar

The production of biochar and CO₂-biochar were evaluated in terms yield, being the results presented in Table 1. It was found that the yield of both, biochar and CO₂-biochar were relatively high considering that the BMB sample presented approximately 70% of volatile matter in its composition (Gonçalves et al., 2017). Gonçalves et al. (2017) produced biochar and CO₂-biochar from Brewer's spent grain using the pyrolysis process and obtained yield (%) values of 31.28, 47.57 and 21.15 for biochar, liquid and gases, respectively. Regarding the activation they found a burn-off of 25.87% and yield of 23.19%. The results of this study are very similar to those found in the literature, thus indicating that the methodology chosen is appropriate for the production of CO₂-biochar. It is also observed that the activation process is also appropriated as the yield was not much below that for the production of biochar.

FT-IR spectra of BMB, biochar and CO₂-biochar are presented in Fig. 3. In the BMB sample there were bands at 3450 cm⁻¹, 2930 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ and 1047 cm⁻¹, which could be associated with the presence of O-H, C-H, C=C, C-O-C, respectively (Zazycki et al., 2018). It was observed that after the pyrolysis process (biochar), the volatile matter was removed from the BMB sample and only the bands at 3450 and 1047 cm⁻¹ remained, but at lower intensity. This trend confirms that the volatile matter was removed, corroborating the biochar yield, and probably increasing the surface area. The spectrum for the CO₂-biochar was the same as for the biochar showing that the functional groups were not affected by CO₂ activation. Probably only the structure of the material was modified which will be corroborated with the surface area analysis of the samples produced.

To confirm these observations a structural analysis of the biochar and CO₂-biochar was carried out. Fig. 4 shows the adsorption/desorption isotherms of N₂ and Table 2 presents the surface area values and classification of these materials.

From Fig. 4, comparing the structures between biochar and CO₂-biochar, it was clearly verified that the activation with CO₂ was essential to make the material with characteristics of a good adsorbent. Note that the biochar has a mixed structure, according to IUPAC, classified with type II and IV isotherms, being then a mixed structure between macropores and mesopores. This is observed by analyzing the behavior of the pore distribution between the two samples, a more regular pore distribution is observed in CO₂-biochar. Regarding the CO₂-biochar it was classified according to IUPAC as type IV with hysteresis loop H4, being then a mesoporous material. This material had a surface area of 80.487 m² g⁻¹, a mean pore size of 11.63 Å and a pore volume of 0.0468 cm³ g⁻¹, values higher than those of the biochar sample. This confirms that the activation was carried out very efficiently, and the objective of improving the structural characteristics of the material in question was achieved.

With SEM images it is possible to see the changes in the biochar and CO₂-biochar. The microstructures of biochar are shown in Figs. 5 (a) and (b) to the magnification of 100× and 500×, respectively. It is noted that the micrographs show an irregular surface formed from the overlapping layers of barley husks. Figs. 5 (c) and (d) show the images of CO₂-biochar at the magnifications of 100× and 500×, respectively. Channels of different shapes originating from structures of barley husks fibers were observed. Due to this reason a significant increase in the value of the surface area and total pore volume occurred comparing with the biochar. These characteristics make the material produced (CO₂-biochar) an adsorbent with great potential.

3.2. Effects of adsorbent dosage, CO₂ activation and solution pH on the methylene blue adsorption

Fig. 6 shows the MB removal percentage as a function of adsorbent dosage for the three studied materials (BMB, biochar and CO₂-biochar). It can be observed for the three materials, that the adsorbent dosage increase caused an increase in the MB removal percentage. This trend is normally attributed to the higher number of adsorption sites. The maximum removal percentages were found using 1.0 g L⁻¹, and were around 10, 40 and 70% for BMB, biochar and CO₂-biochar, respectively. The subsequent tests were performed using adsorbent dosage of 1.0 g L⁻¹.

It can be seen in Fig. 6 that the BMB precursor presented very low values of MB removal percentage. This can be attributed to the characteristics of BMB. The precursor is a non-porous material with low surface area ($S_A < 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). When the biochar was used, the MB removal percentage increased. This cannot be attributed to the surface area, because the biochar surface area was also lower than $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In this sense, it is possible to infer that the N₂ flux at high temperature, which was used in the biochar preparation, caused a decomposition of weak basis groups like NH₂ on the material surface (see FT-IR). As consequence, the p_{H_{ZPC}} decreased from 8.4 (BMB) to 6.5 (biochar), making the biochar more suitable to adsorb cationic molecules like MB dye. Concerning now CO₂-biochar, this material presented the higher values of MB removal percentage. This occurred because the additional activation using CO₂ formed a microporous material (see BET analysis) with surface area of $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and also, higher values of pore volume and pore diameter than biochar. Liu et al. (2018) prepared biochars from fermentation wastes. They found that the material prepared by CO₂ activation presented best performance to uptake lead than the material prepared with N₂ flux. The results were attributed to changes

in the structural and chemical characteristics of the precursor during the process. Based on these results, it is possible to infer that pyrolysis followed CO₂ activation is a suitable route to produce an alternative microporous adsorbent from barley malt bagasse.

Fig. 7 shows the MB removal percentage as a function of pH for the three studied adsorbents (BMB, biochar and CO₂-biochar). It was verified that the removal percentage was in the following order CO₂-biochar > biochar > BMB, independent of the studied pH. Furthermore, for all adsorbents, the pH increase from 2.0 to 6.0 caused an increase in the MB removal percentage. A new increase from 6.0 to 10.0 presented a little effect. This behavior can be explained on the basis of the pK_a of the MB molecule (pK_a=5.6) and in the pH_{ZPC} of the adsorbents (pH_{ZPC}=8.4 for BMB, pH_{ZPC}=6.0 for biochar and pH_{ZPC}=6.0 for CO₂-biochar). Since its pK_a is 5.6, the MB is not dissociated at low pH values and, this explains the poor removal percentage in acid media. However, at pH values higher than 5.6, MB is a cation and can interact with negatively charged surfaces. In parallel, CO₂-biochar and biochar are negatively charged at pH values higher than 6.0, facilitating the interactions with MB in these conditions. BMB is negatively charged only from pH of 8.4. This explains its poor removal percentage. Based on the results of this section, the subsequent studies were performed using adsorbent dosage of 1.0 g L⁻¹, pH of 6.5 and CO₂-biochar.

3.3. Adsorption kinetics of methylene blue on CO₂ activated biochar

Fig. 8 shows the kinetic curves for the methylene blue adsorption on CO₂-biochar. Typical kinetic curves can be observed, where, a fast step was verified until 20 min and after, the adsorption rate was strongly decreased. The equilibrium values were attained between 120 and 180 min, depending of the initial MB concentration. The kinetic profile

indicated that the MB molecules progressively occupied the adsorbent surface. It is evident that the adsorption capacity (q_t) increased with the initial MB concentration (C_0). The maximum q_t values were around 110 mg g^{-1} , obtained with $C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$.

Adsorption kinetic curves of MB on CO_2 -biochar were fitted with the pseudo-first order and pseudo-second order models, being the results presented in Table 3. It can be verified that the R^2 values of PSO model were closer to 1. Furthermore, the ARE values of PSO model were lower than ARE values for PFO model. The q_2 values were similar with the experimental ($q_{e \text{ (exp)}}$). In this sense, the MB adsorption onto CO_2 -biochar can be represented satisfactorily by the PSO model. As expected, the q_2 values increased with the initial MB concentration, attaining 110.32 mg g^{-1} . In general, the h_0 values were higher at higher initial concentrations, indicating that, at earlier stages, the adsorption rate was faster.

3.4. Isotherms and thermodynamic parameters of methylene blue adsorption on CO_2 activated biochar

The adsorption equilibrium isotherms were obtained at four different temperatures and the results are depicted in Fig. 9. The adsorption isotherms can be classified as L1 type (Giles et al., 1960). The class L indicates normal isotherms, where, the q_e values increases progressively as a function of the C_e increase. The final portion (subclass 1) revealed that the adsorption sites were not fully occupied in this concentration range.

Fig. 9 shows that the methylene blue adsorption on CO_2 -biochar was favored by the temperature decrease, being the maximum values of q_e attained at 298 K. This effect was most pronounced at higher MB concentrations. This can be attributed to the MB solubility, which is higher at higher temperatures. In this way, comparatively, at lower

temperatures, MB has more affinity with the adsorbent. Similar trend was found by Dotto et al. (2015) in the adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. They concluded that the best results were at 298 K, and that, the adsorption was exothermic in nature.

In order to better understand the adsorption behavior, Freundlich and Langmuir models were fitted with the equilibrium data. The results are presented in Table 4. Table 4 shows that the statistical indicators R^2 and ARE were more adequate for the Langmuir model. The R^2 were higher than 0.98 and the ARE values were lower than 9%. So it is possible affirm that the Langmuir model is suitable to interpret the MB adsorption on CO₂-biochar. The k_L values increased with the temperature decrease, indicating that the adsorbent-adsorbate affinity was higher at 298 K. The R_L values were from 0 to 1, indicating that the adsorption was favorable. Furthermore, the R_L values decreased with the temperature decrease, demonstrating that the MB adsorption was more favorable at 298 K. Concerning to the q_m parameter, it was found that the higher values were found at 298 K, confirming that the adsorption capacity is favored under these conditions. The maximum adsorption capacity found in this work was 161 mg g⁻¹. This value was compared with several adsorbents from different sources, which were used to remove MB from aqueous media. The comparison is presented in Table 5. It is possible observe that the CO₂-biochar prepared in this work presented interesting adsorption capacity and can be a suitable adsorbent to remove MB from aqueous media.

From thermodynamic viewpoint, MB adsorption on CO₂-biochar was evaluated according to the values of K_e , ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 . The results are presented in Table 6. The K_e values increased with the temperature decrease. This corroborates that the adsorption was favored at 298 K, since high K_e values indicates a higher formation of the product adsorbent-adsorbate. The negative ΔG^0 values confirmed that the adsorption was

spontaneous and favorable. Comparing ΔH^0 with $T\Delta S^0$, it is possible to conclude that ΔH^0 contributed much more than $T\Delta S^0$ to attain negative ΔG^0 values. So, the MB adsorption on CO_2 -biochar can be considered an enthalpy controlled process. The negative ΔH^0 value shows the adsorption was exothermic in nature. The magnitude of ΔH^0 indicated that physisorption occurred (Bergmann and Machado, 2015).

4. Conclusion

In this work, barley malt bagasse (BMB) was used as precursor to obtain biochar and CO_2 activated biochar. The materials were properly characterized and then, applied to remove methylene blue dye from aqueous media. It was concluded that the volatile material was removed during the pyrolysis process, but no increases in surface area and pore volume occurred. In this sense, only the pyrolysis was not sufficient to become BMB a good adsorbent. However, the additional activation with CO_2 was able to produce a mesoporous material with surface area of $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

For the three materials (BMB, biochar and CO_2 -biochar) the MB adsorption was favored at pH 6.5 with adsorbent dosage of 1.0 g L^{-1} . Independent of the pH used, CO_2 -biochar was most efficient than biochar and BMB to uptake MB from the solution. Adsorption kinetics of MB on CO_2 -biochar followed the pseudo-second order model, while the equilibrium was well represented by the Langmuir model. The maximum adsorption capacity was 161 mg g^{-1} . The adsorption process was spontaneous, favorable, exothermic and physical in nature. The management and reuse of barley malt bagasse can be performed by pyrolysis followed CO_2 activation, producing then an alternative mesoporous adsorbent, which in turn can be used to remove methylene blue from aqueous media.

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Brazilian Agency for Improvement of Graduate Personnel), CNPq (National Council of Science and Technological Development) and FAPERGS (Rio Grande do Sul State Research Support Foundation) for the financial support. Furthermore, the authors would like to thank CEME–SUL/FURG (Electron Microscopy Center of South / Federal University of Rio Grande/RS/Brazil) due to the scanning electron microscopy images.

References

- A. Bonilla–Petriciolet, D.I. Mendoza–Castillo, H.E. Reynel–Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 1 (2017) Springer International Publishing.
- ABNT Brazilian association of technical standards: Mineral Carbon: Determination of fixed carbon (NBR 8299), ashes content (NBR 8289), volatile matter (NBR 8290) and moisture content (NBR 8293) (1983).
- B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1 (2001) Elsevier.
- C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*, *Journal of Chemical Society* 1 (1960) 3973–3993.
- C.P. Bergmann, F.M. Machado, *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*, (2015) Springer.

- CEN Comité Européen de Normalisation, BT/TF 143: Biomass Gasification: Tar and Particles in Product Gases Sampling and Analysis (2004).
- D. Czajczynska, L. Anguilano, H. Ghazal, R. Krzyzynska, A.J. Reynolds, N. Spencer, H. Jouhara, Potential of pyrolysis processes in the waste management sector, *Thermal Science and Engineering Progress* 3 (2017) 171–197.
- D.A.G. Sumalinog, S.C. Capareda, M.D.G. de Luna, Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, *Journal of Environmental Management* 210 (2018) 255–262.
- E.C. Peres, J.C. Slaviero, A.M. Cunha, A. Hosseini–Bandegharai, G.L. Dotto, Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 649–659.
- F. Giroto, L. Alibardi, R. Cossu, Food waste generation and industrial uses: A review, *Waste Management* 45 (2015) 32–41.
- F.J.S. Oliveira, D.S. Santana, S.S.B. Costa, L.D. Oliveira, V.S. Liduino, E.F.C. Servulo, Generation, characterization and reuse of solid wastes from a biodiesel production plant, *Waste Management* 61 (2017) 87–95.
- G.C. Gonçalves, P.K. Nakamura, D.F. Furtado, M.T. Veit, Utilization of brewery residues to produce granular activated carbon and bio–oil, *Journal of Cleaner Production* 168 (2017) 908–916.
- G.L. Dotto, J.M.N. Santos, I.L. Rodrigues, R. Rosa, F.A. Pavan, E.C. Lima, Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin, *Journal of Colloid and Interface Science* 446 (2015) 133–140.
- G.L. Dotto, N.P.G. Salau, J.S. Piccin, T.R.S. Cadaval, L.A.A. Pinto LAA, Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous systems,

- Chapter 3, In: A. Bonilla–Petriciolet, D.I. Mendoza–Castillo, H.E. Reynel–Ávila, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, 1 (2017) Springer International Publishing.
- H. Freundlich, Over the adsorption in solution, Z Phys Chem The Journal of Physical Chemistry 57 (1906) 358–471.
- H.M. Jang, S. Yoo, Y.K. Choi, S. Park, E. Kan, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*–derived activated biochar, Bioresource Technology 259 (2018) 24–31.
- H.N. Tran, S.J. You, A.H. Bandegharaei, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, Water Research 120 (2017) 88–116.
- I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society 40 (1918) 1361–1403.
- J. Georgin, G.L. Dotto, M.A. Mazutti, E.L. Foletto, Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation–pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 266–275.
- J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echil, D.C. Joy, A.D. Romig Jr., C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X–ray Microanalysis, (1992) Plenum Press.
- K. Weber, P. Quicker, Properties of biochar, Fuel 217 (2018) 240–261.
- L. Mouni, L. Belkhiri, J.C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani, H. Remini, Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, Applied Clay Science 153 (2018) 38–45.

- L.R.P.F. Mello, S. Mali, Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch, *Industrial Crops and Products* 55 (2014) 187–193.
- 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 Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
- M. Zarnkow, Beer, *Encyclopedia of Food Microbiology*, 1 (2014) Elsevier.
- M.A. Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous activated coconut shell–derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization–NaOH activation for methylene blue adsorption, *Journal of Environmental Management* 203 (2017) 237–244.
- 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, *Journal of Cleaner Production* 171 (2018) 57–65.
- M.J. Ahmed, Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons, *Environmental Toxicology Pharmacology* 50 (2017) 1–10.
- P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, (2010) W. H. Freeman and Company.
- P.M.K. Reddy, P. Verma, C. Subrahmanyam, Bio–waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 58 (2016) 500–508.
- R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, (2007) John Wiley & Sons.
- S. Lagergren, About the theory of so–called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien* 24 (1898) 1–39.

- S.F. Mardegan, T.M.M. Andrade, E.R. Sousa Neto, E.B.C. Vasconcelos, L.F.B. Martins, T.G. Mendonça, L.A. Martinelli, Stable carbon isotopic composition of Brazilian beers – a comparison between large- and small-scale breweries, *Journal of Food Composition and Analysis* 29 (2013) 52–57.
- S.H. Jung, J.S. Kim, Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO₂, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107 (2014) 116–122.
- Y. Liu, X. Zhu, X. Wei, S. Zhang, J. Chen, Z.J. Ren, CO₂ activation promotes available carbonate and phosphorus of antibiotic mycelial fermentation residue-derived biochar support for increased lead immobilization, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1101–1107.
- Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety Environmental Protection* 76 (1998) 183– 191.

Figure captions

Fig. 1. Experimental setup used for the preparation of biochar and CO₂ activated biochar.

Fig. 2. Chemical structure of methylene blue (MB) dye.

Fig. 3. FT-IR of BMB, biochar and CO₂-biochar.

Fig. 4. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and Barrett-Joyner-Halenda desorption pore size distribution (inset) for (a) biochar and (b) CO₂-biochar.

Fig. 5. SEM micrographs of biochar (a) and (b); and CO₂-activated biochar (c) and (d).

Fig. 6. Effects of adsorbent dosage and CO₂ activation on the methylene blue adsorption (T=298 K, pH=6.5, C₀=50 mg L⁻¹, t=2h).

Fig. 7. pH effect on the methylene blue adsorption (T=298 K, adsorbent dosage=1.0 g L⁻¹, C₀=50 mg L⁻¹, t=2h).

Fig. 8. Kinetic curves for the methylene blue adsorption on CO₂-biochar (T=298 K, adsorbent dosage=1.0 g L⁻¹, pH=6.5).

Fig. 9. Isotherm curves for the methylene blue adsorption on CO₂-biochar (adsorbent dosage=1.0 g L⁻¹, pH=6.5).

Table captions

Table 1. Yield of BMB and burn-off of CO₂-biochar.

Table 2. Values from structural analysis for biochar and CO₂-biochar.

Table 3. Kinetic parameters for MB adsorption on CO₂-biochar.

Table 4. Equilibrium parameters for MB adsorption on CO₂-biochar.

Table 5. Maximum adsorption capacities of CO₂-biochar and other adsorbents used to uptake MB from aqueous solutions.

Table 6. Thermodynamic parameters for MB adsorption on CO₂-biochar.



Fig. 1. Experimental setup used for the preparation of biochar and CO₂ activated biochar.

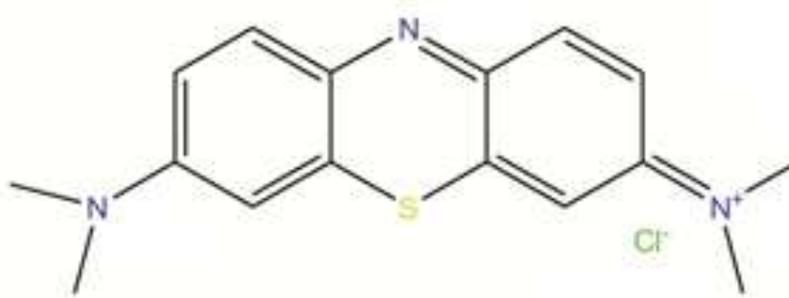


Fig. 2. Chemical structure of methylene blue (MB) dye.

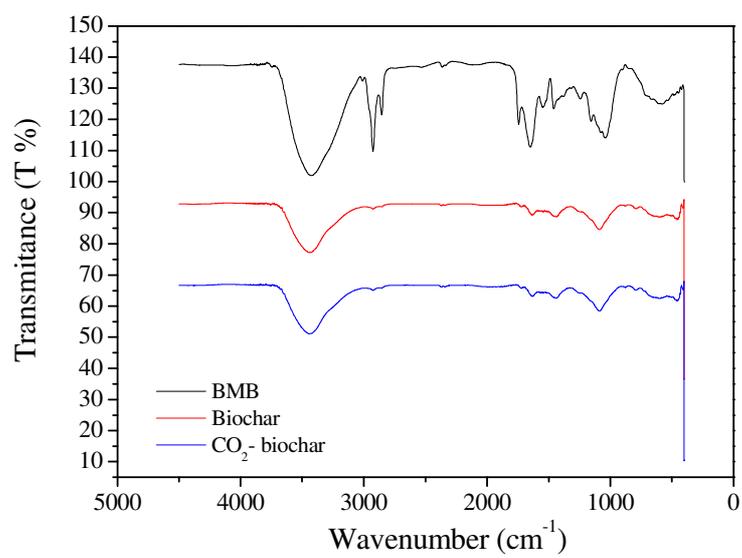


Fig. 3. FT-IR of BMB, biochar and CO₂-biochar.

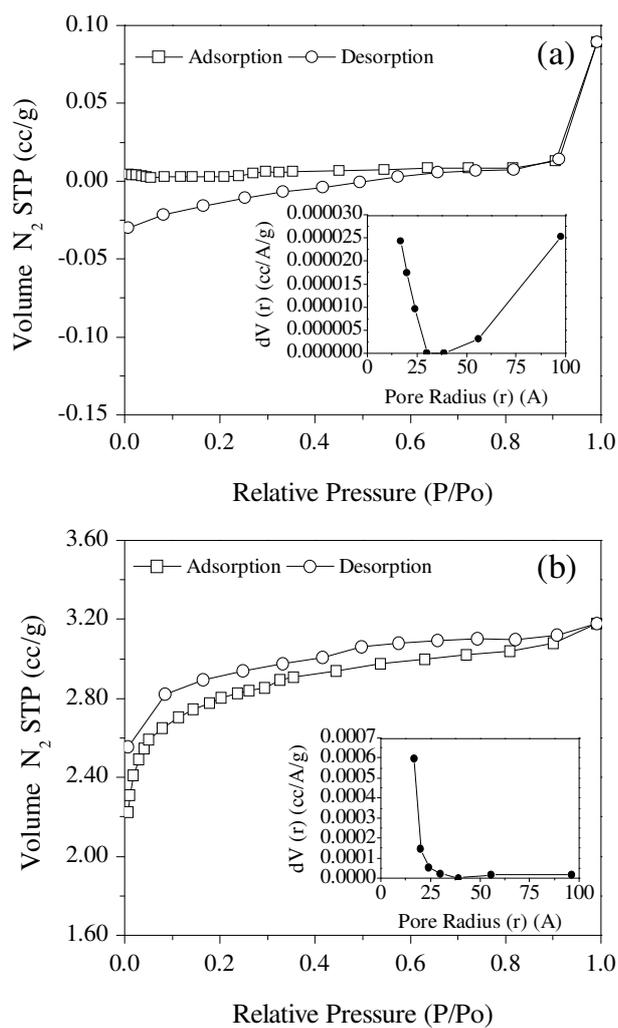


Fig. 4. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and Barrett–Joyner–Halenda desorption pore size distribution (inset) for (a) biochar and (b) CO₂-biochar.

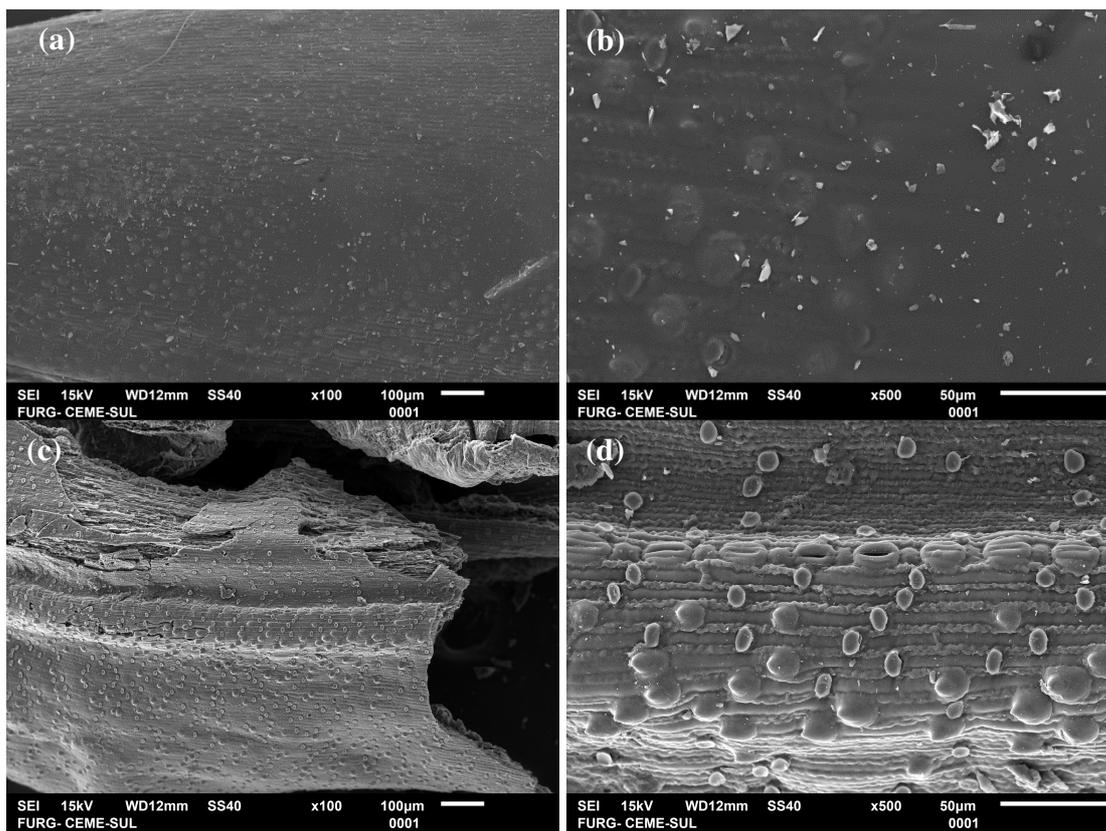


Fig. 5. SEM micrographs of biochar (a) and (b); and CO₂-activated biochar (c) and (d).

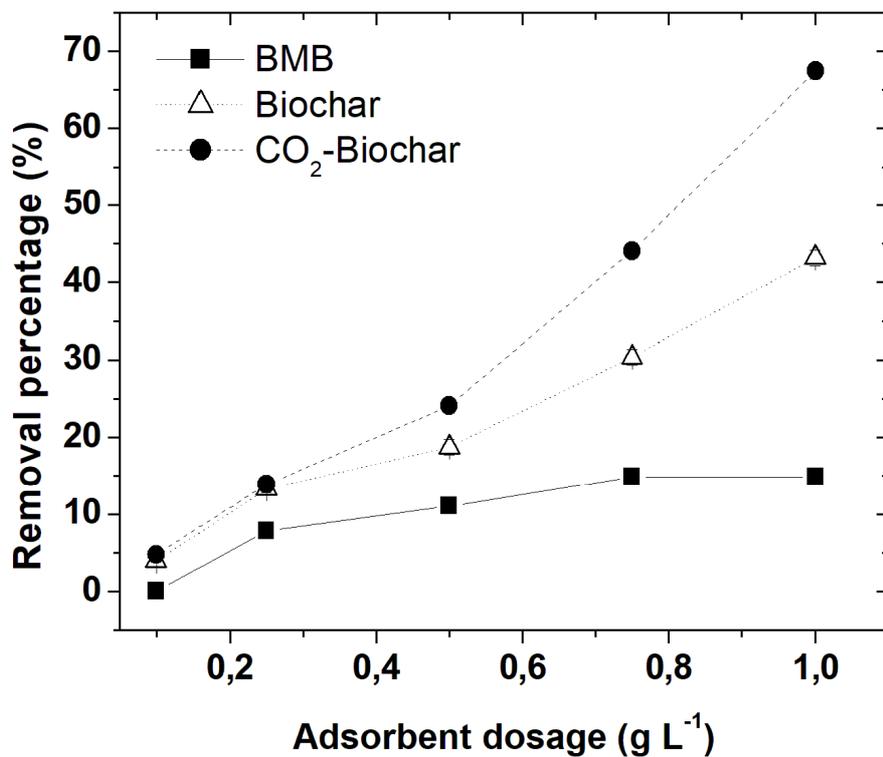


Fig. 6. Effects of adsorbent dosage and CO₂ activation on the methylene blue adsorption

(T=298 K, pH=6.5, C₀=50 mg L⁻¹, t=2h, 150 rpm).

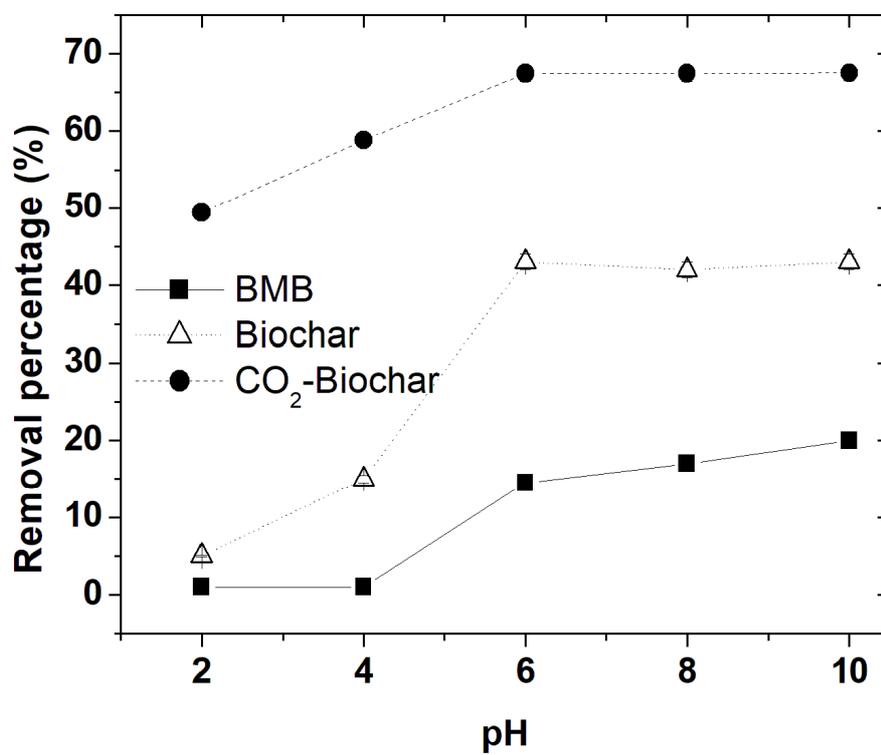


Fig. 7. pH effect on the methylene blue adsorption ($T=298\text{ K}$, adsorbent dosage= 1.0 g L^{-1} , $C_0=50\text{ mg L}^{-1}$, $t=2\text{h}$, 150 rpm).

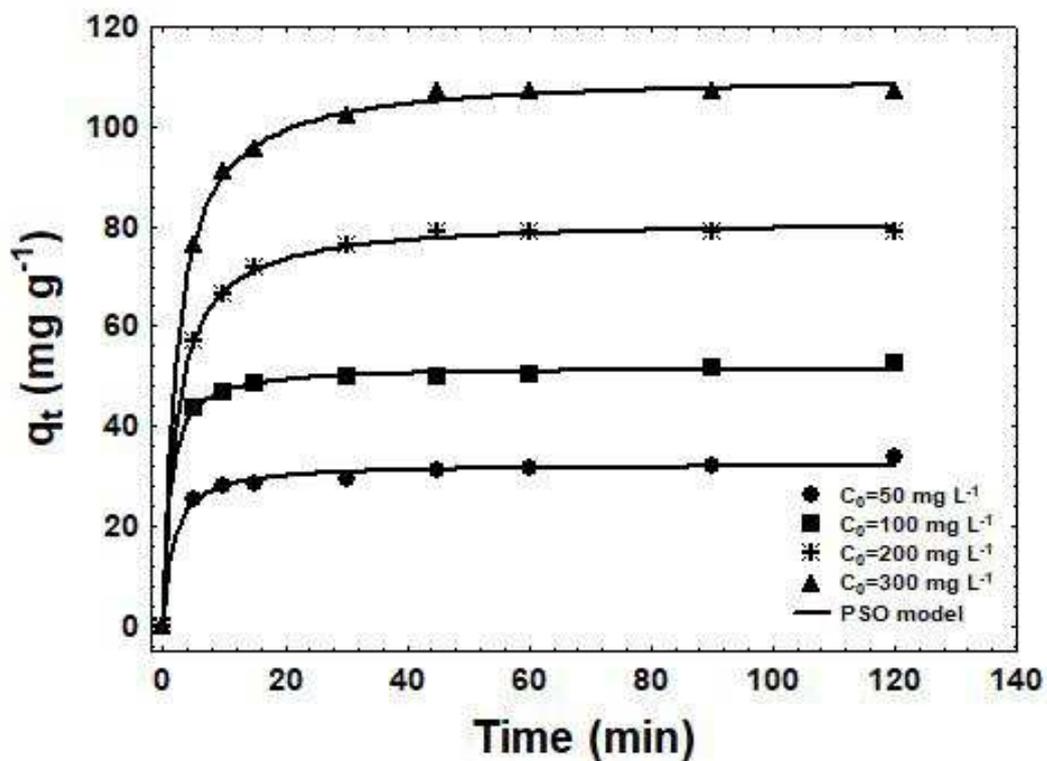


Fig. 8. Kinetic curves for the methylene blue adsorption on CO₂-biochar (T=298 K, adsorbent dosage=1.0 g L⁻¹, pH=6.5, 150 rpm).

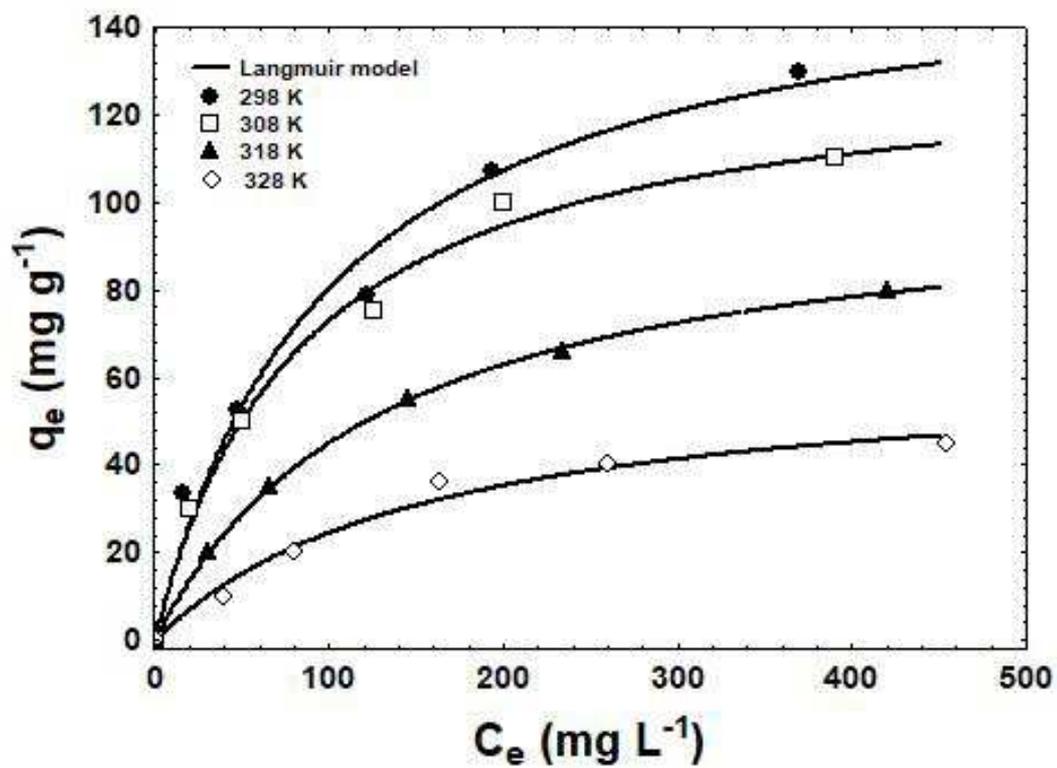


Fig. 9. Isotherm curves for the methylene blue adsorption on CO₂-biochar (adsorbent dosage=1.0 g L⁻¹, pH=6.5, 150 rpm).

Table 1. Yield of BMB and burn-off of CO₂-biochar.

Sample	Yield (%)				Burn-off (%)
	Biochar	Liquid	Gases	CO ₂ -biochar	
BMB	25.04	20.93	54.03	19.34	–
CO ₂ -biochar	–	–	–	–	22.76

Table 2. Values from structural analysis for biochar and CO₂-biochar.

Sample	Surface area BET (m ² g ⁻¹)	Average pore size (Å)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	IUPAC (Thommes et al., 2015)
Biochar	0.207	133.55	0.0014	II and IV
CO ₂ -biochar	80.487	11.63	0.0468	IV (a) with hysteresis loop H4

Table 3. Kinetic parameters for MB adsorption on CO₂-biochar.

	Initial MB concentration (mg L ⁻¹)			
	50	100	200	300
Pseudo-first order model (PFO)				
q ₁ (mg g ⁻¹)	31.00	50.29	77.45	104.86
k ₁ (min ⁻¹)	0.3135	0.3790	0.2383	0.2325
R ²	0.9776	0.9925	0.9907	0.9903
ARE (%)	3.90	2.11	2.83	2.93
Pseudo-second order model (PSO)				
q ₂ (mg g ⁻¹)	32.42	51.85	81.31	110.32
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0201	0.0192	0.0058	0.0041
h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	21.13	51.62	38.35	49.90
R ²	0.9931	0.9986	0.9993	0.9992
ARE (%)	1.98	0.94	0.69	0.73
q _{e (exp)} (mg g ⁻¹)	33.71	52.57	78.92	107.08

Table 4. Equilibrium parameters for MB adsorption on CO₂-biochar.

	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Freundlich model				
$k_F ((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$	10.06	10.74	5.16	2.64
$1/n$	0.436	0.399	0.459	0.476
R^2	0.9941	0.9784	0.9879	0.9462
ARE (%)	5.70	6.54	6.50	15.15
Langmuir model				
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	161.0	134.1	103.7	62.8
$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0.0120	0.0100	0.0077	0.0064
R_L	0.2755	0.3333	0.4329	0.5208
R^2	0.9957	0.9916	0.9997	0.9828
ARE (%)	5.29	4.56	0.77	8.57

Table 5. Maximum adsorption capacities of CO₂-biochar and other adsorbents used to uptake MB from aqueous solutions.

Adsorbent	pH	T (K)	C_0 (mg L ⁻¹)	m/V (g L ⁻¹)	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	Reference
CO ₂ -biochar	6.5	298	0–500	1.0	161	This work
Modified chitin	10	298	0–400	5.0	26.7	Dotto et al. (2015)
Kaolin	6.0	298	0–250	0.5	52.8	Mouni et al. (2018)
Silica nanoparticles	6.0	298	0–500	1.0	679.9	Peres et al. (2018)
Coconut shell hydrochar	7.0	303	0–250	1.0	200	Islam et al. (2017)
CO ₂ -activated corn cob	7.0	300	200	0.1	165	Reddy et al. (2016)
Stein-activated corn cob	7.0	300	200	0.1	135	Reddy et al. (2016)

Table 6. Thermodynamic parameters for MB adsorption on CO₂-biochar.

T (K)				
	K_e	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	3870.2	-20.47		
308	3198.5	-20.67		
318	2462.8	-20.65	-17.64	9.56×10^{-3}
328	2047.0	-20.80		

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, o bagaço de malte de cevada (BMC) foi utilizado como precursor para obtenção de biocarvão e biocarvão ativado por CO₂. Os materiais foram devidamente caracterizados e, em seguida, aplicados para remover o corante azul de metileno (AM) de meio aquoso. Concluiu-se que o material volátil foi removido durante o processo de pirólise, mas não houve aumento na área superficial e volume de poros. Neste sentido, apenas a pirólise não foi suficiente para tornar o BMC um bom adsorvente. No entanto, a ativação adicional com CO₂ foi capaz de produzir um material mesoporoso com área superficial de 80 m² g⁻¹.

Para os três materiais (BMC, biocarvão e CO₂-biocarvão) a adsorção de AM foi favorecida em pH 6,5 com dosagem de adsorvente de 1,0 g L⁻¹. Independente do pH utilizado, o CO₂-biocarvão foi mais eficiente que o biocarvão e o BMC para adsorver AM da solução. A cinética de adsorção de AM em CO₂-biocarvão seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto o equilíbrio foi bem representado pelo modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção foi de 161 mg g⁻¹. A operação de adsorção foi de natureza espontânea, favorável, exotérmica e física. O gerenciamento e reutilização do bagaço de malte de cevada podem ser realizados por pirólise seguida de ativação de CO₂, produzindo então um adsorvente mesoporoso alternativo, que por sua vez pode ser usado para remover o azul de metileno de meios aquosos.

Por ser um resíduo abundante, o bagaço de malte de cevada possui poucos estudos relacionados à obtenção de materiais alternativos para outros tipos de usos, incluindo a remoção de contaminantes de fluidos líquidos (adsorção). Para sequencia, poderia ser estudada a eficiência de remoção de outros contaminantes como corantes aniônicos, metais, moléculas, entre outros.

6 REFERÊNCIAS

AHMED, M.J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons, **Environmental Toxicology Pharmacology** **50**, (2017), p. 1 – 10.

AL-RASHED, S. M.; AL-GAID, A. A. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 209–215, 2012. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610311000032>>. Acessado em maio de 2018.

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. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216301647>> .Acessado em maio de 2018.

ARIM, A. L.; RODRIGUES, L.; de ALMEIDA, A. R. F. Análise da Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Semente de Mamão Formosa (*Carica Papaya L.*) Seca em Leito Fixo com Fluxo de Ar Paralelo. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014. Disponível em <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1684-18068-171560.pdf>> Acessado em maio de 2018.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-química**. Tradução de Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.3v, 2008.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul – RS, 2016. Disponível em <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/1232>>. Acessado em maio de 2018.

BONILLA-PETRICIOLET, A; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, 1 (2017) Springer International Publishing.

BORGES, M. S.; NETO, S. P. de S. Meio ambiente x Indústria de cerveja: um estudo de caso sobre práticas ambientais responsáveis. **In: Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, 5., 2009, Niterói. Anais... Niterói: UFF, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 166 de 12 de abril de 1977. **Padronização, classificação e comercialização do Malte cervejeiro ou Cevada malteada para fins cervejeiros**. Brasília: MAPA, 1977.

CARPINÉ, D, **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. 115p Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2011. Disponível em

<<http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/dissertaDANIELLEcarpine.pdf>>. Acessado em abril de 2018.

CERVBRASIL. **Associação Brasileira da Indústria da Cerveja**. Anuário 2016. Disponível em <http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/anuario2016/161130_CervBrasil-Anuario2016_WEB.pdf>. Acessado em maio de 2017.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir de torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2010. Disponível em <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/URMR-87QMYW/dissertacaofinal.pdf?sequence=1>>. Acessado em abril de 2018.

CZAJCZYNSKA, D.; ANGUILANO, L.; GHAZAL, H.; KRZYZYNSKA, R.; REYNOLDS, A.J.; SPENCER, N.; JOUHARA, H. Potential of pyrolysis processes in the waste management sector, **Thermal Science and Engineering Progress** 3. (2017), p. 171 – 197.

CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, Â. A.; GUSMÃO, R. P. Caracterização do bagaço de malte oriundo de cervejarias. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável Nota Técnica**, Vol. 7, n. 3, Mossoró – RN, 2012. p. 20 – 22.

DE MARCO, C. **Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso**. 2015. 79 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Disponível em <<https://repositorio.ucs.br/handle/11338/965>>. Acessado em maio de 2018.

DOTTO, G.L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010. Disponível em <<http://repositorio.furg.br/handle/1/2925>>. Acessado em abril de 2018.

EDILINE, F. **L'épuration physico-chimique des eaux – théorie et technologie**. 2^a édition. Cebedoc, Paris, 1992.

FIGUEIREDO, S.A.R.D.C. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto. Disponível em <<http://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/12405>>. Acessado em maio de 2018.

FRANCO, D.S.P. **Modificações na Casca de arroz para a adsorção de azul de metileno em batelada e leito fixo**. 2016. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

FRANCO, D. S. P.; TANABE, E. H.; DOTTO, G. L. Issue 6 Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, p. 625 – 634, 2017.

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 39 – 50, 2007. Disponível em

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014154>>. Acessado em maio de 2018.

GEORGIN, J.; DOTTO, G.L.; MAZUTTI, M.A.; FOLETTI, E.L. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation–pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions, **Journal of Environmental Chemical Engineering** 4, (2016), p. 266 – 275.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, 1º Edição, v. 4, Editora do autor, São Paulo, 1998.

GONÇALVES, G. da C.; NAKAMURA, P. K.; FURTADO, D. F; VEIT, M. T. Utilization of brewery residues to produces granular activated carbono and bio–oil, **Journal of Cleaner Production** 168, (2017), p. 908 – 916.

HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L.; LATIFF, K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, **Dyes and Pigments** 75, (2007), p. 143 – 149.

JANG, H.M.; YOO, S.; CHOI, Y.K.; PARK, S.; KAN, E. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda–derived activated biochar, **Bioresource Technology** 259, (2018), p. 24 – 31.

JUNG, S.H.; KIM, J.S. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO₂, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 107, (2014), p. 116 – 122.

LIU, Y.; ZHU, X.; WEI, X.; ZHANG, S.; CHEN, J.; REN, Z.J. CO₂ activation promotes available carbonate and phosphorus of antibiotic mycelial fermentation residue–derived biochar support for increased lead immobilization, **Chemical Engineering Journal** 334, (2018), p. 1101 – 1107.

LIMA, D.R. **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrason**, 2017. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria – RS, 2010

LORENA, S. Corantes. **Info Escola – Compostos Químicos**, 2018. Disponível em <<https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/corantes/>>. Acessado em abril de 2018.

MATHIAS, T.R.S.; MELLO, P.P.M.; SERVULO, E. F. C. Caracterização de resíduos cervejeiros. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, 2014.

MATTOS, C. **Desenvolvimento de um pão fonte de fibras a partir do bagaço de malte**, 2010. Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em

<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28403/000769912.pdf>>. Acessado em abril de 2018.

MELLO, L.R.P.F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch, **Industrial Crops and Products** **55**, (2014), p. 187 – 193.

MONTGOMERY, J. M. Water treatment principles and design. **A Wiley–Interscience Publication**. John Wiley & Sons, New York. (Ed), 1985.

MOREIRA, L. M., Et Al. Elaboração e caracterização de Barras de Cereais elaboradas com Resíduo Sólido de Cervejaria. **In: Mostra da Produção Universitária** **8**, 2009, Rio Grande – RS. Anais... Rio Grande: CIDECSUL – FURG, 2009.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em <<http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>>. Acessado em março de 2018.

NASCIMENTO, N. F.; SILVA, N. T.; THIM, G. P. Estudo da cinética de cristalização de mulita. **Instituto de Tecnologia Aeronáutica—ITA**, Departamento de Química, São José dos Campos—SP, Brasil. Disponível em <<http://www.bibl.ita.br/ixencia/artigos/FundNatalia.pdf>>. Acessado em maio de 2018.

NUNES, D. L. **Preparação de Carvão Ativado a partir da torta prensada *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. 2009. 117p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, UFMG: Belo Horizonte. Disponível em <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/URMR-87QNMV>>. Acessado em maio de 2018.

OLIVEIRA, M. A. B. de. **Cerveja: Análise sensorial e fabricação**. Espírito Santo: Noryam, 2009. p. 8.

PETRIN, N. Corantes. **Estudo Fácil – Química**, 2015. Disponível em <<https://www.estudofacil.com.br/corantes-historia-caracteristicas-e-para-a-industria-de-alimentos/>>. Acessado em abril de 2018.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 152, n. 1, p. 2–13, 2009. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000700>>. Acessado em maio de 2018.

PRESTES, E. B.; RODRIGUES, L. M.; ROSSETO, V. Evolução da adsorção do corante azul de metileno no bagaço de butiá. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 7, n. 2, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of**

Environmental Chemical Engineering, Amsterdam, v. 1, n. 4, p. 629 – 641, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713001061>>. Acessado em abril de 2016.

REINOLD, M. **Manual prático de cervejaria**. 1.ed. São Paulo: Aden, 1997. p. 213.

REHM, H.J.; REED, G. **Biotechnology**. V.3, 1st Edition, Germany: VerlagChemie, 1983.

RIBAS, M.C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais estudos em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. 159p. Tese Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/147505>>. Acessado em maio de 2018.

ROMÃO, D.R. **potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (*Zea mays* L.) para produção de celulose**. 2015. 46p. Trabalho de conclusão (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade de Brasília – UNB, Brasília. 2015.

RQI-738. **Revista de Química Industrial**. Ano 81, ed. 738, 2013, pág. 10 e 28. Disponível em <www.abq.org.br/rqi/dl.php?arquivo=2013/738/RQI-738.pdf>. Acessado em abril de 2018.

RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S.; MISHRA, V. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. Volume 148, pág 528 – 537, 2018. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651317307182>>. Acessado em maio de 2018.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering**, v. 74, p. 66 – 74, 2015. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135415000022>>. Acessado em setembro. 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Jonh Wiley & Sons. USA, 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1 – 13, 2011. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006333>>. Acessado em maio de 2018.

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

SILVA, C.E.; MANERA, C.; BIANCO, C.C.; DANELUZ, L.F.; GODINHO, M. Adsorção do corante azul de metileno com carvão ativado produzido a partir de bagaço de cevada. **57° CBQ – Congresso Brasileiro de Química**. 2017. Disponível em

<<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/5/12605-25340.html>>. Acessado em maio de 2018.

STEFANELLO, F. S., Et Al.. Resíduo de Cervejaria: bioatividade dos compostos fenólicos; aplicabilidade na nutrição animal e em alimentos funcionais. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, (2014), v. 18, p. 01 – 10.

SUMALINOG, D.A.G.; CAPAREDA, S.C.; LUNA, M.D.G. de; Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, **Journal of Environmental Management** **210**, (2018), p. 255 – 262.

TSCHOPE, E. C. **Microcervejarias e Cervejarias: A história, a arte e a tecnologia**. Editora Aden, São Paulo, 2001.

VENTURINI, W. G. Cerveja. In: **Tecnologia de Bebidas**. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. p. 550.

VENTURINI FILHO, W.G.; CEREDA, M.P. Cerveja. In: LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial. Volume 4. Biotecnologia na Produção de Alimentos**. São Paulo: Edgar Blücher, 2001. p.91-144.

VINHAL, J. O.; LAGE, M. R.; CARNEIRO, J. W. M.; LIMA, C. F.; CASSELLA, R. J. Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 200 – 208, 2015. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715001528>>. Acessado em maio de 2016.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar, **Fuel** **217**, (2018), p. 240 – 261.

WEBER, W. J. Physicochemical processes for water quality control. **Wiley-interscience**. Jr, 1972.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: L. PAWLOWSKI, G. A. e LACY, W. J. (Ed.) 1986. **Studies in Environmental Science**: Elsevier, v. 29, p.455-492. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111608709580>>. Acessado em abril de 2018.

WIKIPEDIA, **Enciclopédia Livre**. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Azul_de_metileno>, acessado em 17 de maio de 2018.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172 – 184, 2014. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389>>. Acessado em maio de 2018.

ZAZYCKI, M.A. **Adsorção de Metais (Au, CU, Ni) Presentes em Lixiviados de Contactores de Telefones Celulares.** 2016. 57p. Dissertação(mestrado)–Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós–Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2016.

ZAZYCKI, M.A.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTTO, E.L.; COLLAZZO, G.C.; DOTTO, G.L. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions, **Journal of Cleaner Production** **171**, (2018), p. 57 – 65.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 218–228, 2014. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714009887>>. Acessado em março de 2018.

ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low–cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**. v. 256, n. 8, p. 2569–2576, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209015669>>. Acessado em abril de 2018.