



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**DÉBORA BEATRIZ TELES MENDES**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ADSORTIVO DE  
BIOCARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE CERVEJEIRO**

**OURO PRETO – MG**

**2023**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Federal de Ouro Preto**  
**Instituto de Ciência e Biológicas**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

---



**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ADSORTIVO DE  
BIOCARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE CERVEJEIRO**

**Autora:** Débora Beatriz Teles Mendes

**Orientador:** Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira

**Coorientador:** Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

**Área de concentração:** Físico-Química

**OURO PRETO – MG**

**Março de 2023**

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

T269c Teles, Debora Beatriz.  
Caracterização e avaliação do potencial adsorptivo de biocarvões produzidos a partir de bagaço de malte cervejeiro. [manuscrito] / Debora Beatriz Teles. - 2023.  
96 f.: il.: color., tab.. + Fluxograma.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira.  
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira.  
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

Área de Concentração: Físico Química.

1. Adsorção. 2. Corantes. 3. Malte. 4. Biomassa. I. Ferreira, Gabriel Max Dias. II. Ferreira, Guilherme Max Dias. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 542.8

Bibliotecário(a) Responsável: Michelle Karina Assuncao Costa - SIAPE: 1.894.964



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
REITORIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Débora Beatriz Teles Mendes**

### **Caracterização e avaliação do potencial adsorptivo de biocarvões produzidos a partir de bagaço de malte cervejeiro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 05 de julho de 2023.

#### Membros da banca

Dr. Gabriel Max Dias Ferreira - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr. Guilherme Max Dias Ferreira - Coorientador - Universidade Federal de Lavras  
Dra. Jenaina Ribeiro Soares – Universidade Federal de Lavras  
Dr. Laurent Frédéric Gils – Universidade Federal de Ouro Preto

Gabriel Max Dias Ferreira, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 02/10/2023



Documento assinado eletronicamente por **Gabriel Max Dias Ferreira, COORDENADOR(A) DE CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**, em 03/10/2023, às 13:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0599086** e o código CRC **F2E67FC0**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, por toda proteção nessa caminhada e por ter colocado, no meu caminho, verdadeiros anjos que por meio deles eu consegui tornar essa dissertação de mestrado possível.

Aos meus pais e minha irmãs que sempre acreditaram em mim, mesmo não entendo muito bem o meu protejo sempre estiveram ao meu lado me apoiando, pois sabiam o quanto era importante para mim.

Ao meu marido Bruno, que foi essencial nessa jornada, pois além de companheiro, foi meu motorista em muitas idas a Ouro Preto. Jamais me deixou sozinha.

Ao meu orientador Gabriel, sem dúvida possui o maior crédito por esse projeto. Não foi apenas um professor, mas sim um verdadeiro amigo, que sempre se dispôs a me ajudar com muita paciência e empatia.

Ao meu coorientador Guilherme, pela prontidão em me ajudar, me ensinar e me proporcionar conhecimentos tão relevantes para a estrutura desse projeto.

Aos amigos que eu ganhei do LAB-64, os quais dispuseram todo o esforço e auxílio para possibilitar a concretização desse projeto.

Ao Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ/UFLA) pelas análises de FTIR, MEV e produção dos biocarvões, e ainda pelo auxílio na caracterização dos materiais produzidos.

À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de formação. Ao Laboratório LTBM da UFOP pelo apoio com as análises de UV-Vis.

*Semper Fi!*

## RESUMO

### Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo de Biocarvões Produzidos a partir de Bagaço de Malte Cervejeiro

A indústria têxtil possui um vasto uso de corantes e a remoção desses poluentes, especialmente de matrizes aquosas, tem sido cada vez mais estudada, uma vez que a presença desses em águas pode trazer riscos ao ambiente e à saúde humana. Nesse contexto, a adsorção utilizando biocarvões tem sido proposta como tecnologia sustentável e inovadora para a remoção desses contaminantes. Neste trabalho foram investigadas as propriedades de diferentes biocarvões (BC) produzidos a partir do resíduo de bagaço de malte, bem como seu potencial de adsorção frente ao corante azul de metileno. A geração de resíduo de bagaço do malte tem aumentado nos últimos anos, mostrando-se uma biomassa lignocelulósica interessante para produzir BC. Foram produzidos o biocarvão a partir da pirólise da biomassa *in natura*, bem como variações do biocarvão obtidas a partir de modificações, especificamente modificações pré-pirólise usando sais metálicos ( $\text{MnCl}_2$  ou  $\text{CoCl}_2$ ) ou surfactante catiônico (brometo de cetiltrimetilamônio) e modificações pós-pirólise usando ácido ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou ácido cítrico). Os biocarvões foram caracterizados por meio de análises de ponto de carga zero (PCZ), FTIR, MEV e número de grupos ácidos e básicos. O efeito do pH da solução sobre a capacidade de adsorção dos materiais com maior potencial de adsorção (pré-modificados com  $\text{MnCl}_2$  ou  $\text{CoCl}_2$ ) foi investigado. Estudos de cinética nos mesmos materiais foram realizados e os dados experimentais foram analisados usando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Isotermas de adsorção foram também obtidas nesses materiais e os dados experimentais foram modelados pelas isotermas de Freundlich, Langmuir, Dubinin–Radushkevich, Temkin e Redlich-Peterson. Resultados de FTIR indicaram a presença de grupos hidroxila, fenólicos e carboxílicos na superfície da biomassa *in natura*, bem como uma perda desses grupos nos biocarvões após o processo de pirólise. Também foi observado a presença de grupos específicos relacionados à incorporação de metais na estrutura dos materiais obtidos a partir da pirólise da biomassa modificada com sais metálicos. O pH no ponto de carga zero (PCZ) para todos os materiais foi próximo da neutralidade. Os valores de PCZ foram correlacionados com o número de grupos ácidos e básicos na superfície dos biocarvões. O pH da solução afetou pouco a capacidade de adsorção dos biocarvões modificados com sais metálicos, sendo levemente mais alta em pH 5,0, sugerindo uma baixa contribuição de interações eletrostáticas no processo de adsorção. Os estudos de cinética revelaram uma taxa de adsorção lenta dos materiais, sendo o tempo de equilíbrio de 48 e 70 h para os materiais modificados com os sais  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{MnCl}_2$ , respectivamente. O modelo de Elovich foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais de cinética, sugerindo que o processo envolveu quimissorção, com a formação de interações específicas entre o substrato e o adsorvato. Além disso, o modelo de isoterma que melhor descreveu a adsorção do azul de metileno sobre ambos os biocarvões modificados com sais metálicos foi o de Redlich-Peterson, apresentando parâmetros  $K_{rp}$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  iguais a  $2,97 \text{ L mg}^{-1}$ ;  $0,759 \text{ L mg}^{-1}$  e  $0,940$  para o BC contendo cobalto e iguais a  $4,21 \text{ L mg}^{-1}$ ;  $0,452 \text{ L mg}^{-1}$  e  $0,963$ , para o BC contendo manganês, respectivamente, sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada e o adsorvente possui um número definido de sítios com energias levemente distintas. Valores de  $q_{e,m\acute{a}x}$  foram iguais a  $5,14$  e  $11,43 \text{ mg g}^{-1}$  para os biocarvões contendo cobalto e manganês, respectivamente. Diante do exposto, conclui-se que os biocarvões obtidos a partir de resíduos do bagaço de malte cervejeiro

apresentam baixas capacidades de adsorção para o corante azul de metileno, embora tenha sido observado uma dependência desse valor com o tipo de sal metálico utilizado na pré-modificação da biomassa utilizada para produzir o BC. Esses resultados são importantes e revelam a necessidade do aprofundamento de estudos nessa perspectiva a fim de se viabilizar estratégias mais eficientes na produção de biocarvões produzidos a partir da biomassa avaliada nesse trabalho.

**Palavras-chave:** biocarvão, remoção de corantes, resíduo de malte, adsorção, modificação de biocarvões.

## ABSTRACT

### Characterization and Assessment of the Adsorptive Potential of Biochars Produced from Brewer's Malt Bagasse

The textile industry has a wide use of dyes, and the removal of these pollutants, especially from aqueous matrices, has been increasingly studied, as the presence of these in water can pose risks to the environment and human health. In this context, adsorption using biochar has been proposed as a sustainable and innovative technology for the removal of these contaminants. In this project, the properties of different biochars (BC) produced from malt bagasse residue were investigated, as well as their potential of adsorption for the methylene blue dye. The generation of malt bagasse residue has increased in recent years, proving to be an interesting lignocellulosic biomass to produce BC. Biochar was produced from the pyrolysis of *in natura* biomass, as well as variations of biochar were produced from modifications, specifically pre-pyrolysis modifications using metallic salts ( $\text{MnCl}_2$  or  $\text{CoCl}_2$ ) or cationic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide) and modifications post-pyrolysis using acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  or citric acid). The biochars were characterized using zero charge point (PCZ), FTIR, SEM, and number of acidic and basic group analyses. The effect of pH on the adsorption capacity of materials with the highest adsorption potential (pre-modified with  $\text{MnCl}_2$  or  $\text{CoCl}_2$ ) was investigated. Kinetic studies were also performed using the same materials and the experimental data were analyzed using pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, and intraparticle diffusion models. Adsorption isotherms were also obtained, and experimental data were modeled by Freundlich, Langmuir, Dubinin–Radushkevich, Temkin, and Redlich-Peterson isotherms. FTIR results indicated the presence of hydroxyl, phenolic, and carboxylic groups on the surface of the *in natura* biomass, as well as the loss of these groups in the biochars after the pyrolysis process. The presence of specific groups related to the incorporation of metals in the structure of the materials that were submitted to the modification process with metallic salts was also observed. The pH at the point of zero charge (PCZ) for the materials were close to neutrality. The values of PCZ were correlated with the quantity of acidic and basic functional groups on the surface of the biochars. The pH of the solution had little effect on the adsorption capacity of biochars modified with metallic salts, being slightly higher at pH 5.0, suggesting a low contribution of electrostatic interactions in the adsorption process. The kinetics studies revealed a slow adsorption rate of the materials, with the equilibrium time occurring in 48 and 70 h for the materials modified with the  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{MnCl}_2$  salts, respectively. The Elovich model best fitted the kinetics experimental data, suggesting that the process involved chemisorption, with the formation of specific interactions between substrate and adsorbate. Furthermore, the isotherm model that best described the adsorption of methylene blue on both biochars pre-modified with metallic salts was the Redlich-Peterson model, presenting values equal to  $2.97 \text{ L mg}^{-1}$ ,  $0.759 \text{ L mg}^{-1}$ , and  $0.940$  for the parameters  $K_{rp}$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  (for biochar pre-modified with  $\text{CoCl}_2$ ) and  $4.21 \text{ L mg}^{-1}$ ,  $0.452 \text{ L mg}^{-1}$ , and  $0.963$  (for biochar pre-modified with  $\text{MnCl}_2$ ), respectively, suggesting that adsorption occurs in a monolayer and the adsorbent has a defined number of sites with slightly different energies. Values of  $q_{e,\text{max}}$  were equal to  $5.14$  and  $11.43 \text{ mg g}^{-1}$  for BC pre-modified with  $\text{CoCl}_2$  and BC- $\text{MnCl}_2$ , respectively. In view of the above, it is concluded that the biochars obtained from brewer malt bagasse residues have low adsorption capacity for methylene blue dye, although there is a dependence of this value on the metallic salt used in the pre-modification of the biomass used in the biochar production. These results are important and reveal the need for further studies in this perspective in order to enable more efficient strategies in the production of biochar produced from the biomass evaluated in this project.

**Keywords:** biochar, dye removal, malt residue, adsorption, modification processes.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Composição estrutural da biomassa lignocelulósica. ....	5
<b>Figura 2</b> - Estruturas moleculares dos principais componentes que constituem as biomassas lignocelulósicas. ....	6
<b>Figura 3</b> - Métodos de produção de biocarvão por decomposição térmica. ....	7
<b>Figura 4</b> - Aplicações dos biocarvões. ....	11
<b>Figura 5</b> - Métodos de modificação de biocarvões e possíveis impactos sobre suas propriedades. ....	14
<b>Figura 6</b> - Fluxograma simplificado do processo produtivo da cerveja artesanal. ....	15
<b>Figura 7</b> - Estrutura molecular do corante azul de metileno. ....	20
<b>Figura 8</b> - Exemplos de métodos de tratamento de efluentes têxteis. ....	21
<b>Figura 9</b> - Fluxograma de preparo da biomassa in natura a partir do resíduo de malte. ....	30
<b>Figura 10</b> - Fluxograma de preparo da biomassa modificada ....	31
<b>Figura 11</b> - Fluxograma do preparo das biomassas modificadas com sais metálicos. ....	32
<b>Figura 12</b> - Fluxograma de preparo dos biocarvões a partir da biomassa in natura (BM-N) e da biomassa modificada com CTAB (BM-CTAB). ....	34
<b>Figura 13</b> - Fluxograma de preparo dos biocarvões a partir da biomassa modificada com cloreto de manganês (BM-MnCl <sub>2</sub> ) ou com cloreto de cobalto (BM-CoCl <sub>2</sub> ). ....	36
<b>Figura 14</b> - Fluxograma de preparo dos biocarvões BC-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e BC-AcC a partir da modificação ácida pós-pirólise do biocarvão BC. ....	37
<b>Figura 15</b> - Curvas de TGA e DTG das biomassas em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) ou oxidante (ar): a) BM-N em ar; b) BM-CTAB em ar; c) BM-N em N <sub>2</sub> ; d) BM-CTAB em N <sub>2</sub> ....	42
<b>Figura 16</b> - Comparação das curvas de TGA das amostras de BM-N e BM-CTAB em a) atmosfera de ar e em b) atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	43
<b>Figura 17</b> - Resíduo de bagaço do malte da cevada seco, moído e peneirado (32 mesh). ....	44
<b>Figura 18</b> - Biocarvão obtido a partir do resíduo de bagaço do malte da cevada: a) material após pirólise e b) fração de 100 mesh separada após maceração. ....	45
<b>Figura 19</b> - Espectros FTIR da biomassa in natura (BM-N), do biocarvão de resíduo de malte (BC) e do biocarvão obtido da biomassa modificada com surfactante (BC-CTAB). ....	47
<b>Figura 20</b> - Espectros FTIR do biocarvão de resíduo de malte (BC) e dos biocarvões modificados com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (BC-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e ácido cítrico (BC-AcC). ....	49

<b>Figura 21</b> - Espectros FTIR do biocarvão de resíduo de malte (BC) e dos biocarvões produzidos da biomassa modificada com cloreto de manganês (BC-MnCl <sub>2</sub> ) e cloreto de Cobalto (BC-CoCl <sub>2</sub> ).....	50
<b>Figura 22</b> - Resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para o BC.....	52
<b>Figura 23</b> - Resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para o BC-CoCl <sub>2</sub> .....	53
<b>Figura 24</b> - Resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para o BC-MnCl <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 25</b> - Gráficos de $\Delta\text{pH}$ versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para determinação do PCZ dos biocarvões BC, BC-CTAB, BC-AcC, BC-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , BC-MnCl <sub>2</sub> e BC-CoCl <sub>2</sub> .....	55
<b>Figura 26</b> - Curvas de titulação condutimétrica: a) BC-CoCl <sub>2</sub> , b) BC-MnCl <sub>2</sub> , c) BC, d) BC-AcC e e) BC-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Linhas tracejadas são ajustes lineares dos estágios da titulação. ....	58
<b>Figura 27</b> - Micrografias dos materiais a) BC, b) BC-CoCl <sub>2</sub> e c) BC-MnCl <sub>2</sub> . ....	61
<b>Figura 28</b> - Efeito de pH na adsorção de azul de metileno para BC-CoCl <sub>2</sub> e BC-MnCl <sub>2</sub> . Condições: 25 °C, 150 rpm, 10 horas de contato, 0,2 mg mL <sup>-1</sup> do adsorvente e C <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> . ....	62
<b>Figura 29</b> - Curvas de Cinética de Adsorção de azul de metileno em BC-CoCl <sub>2</sub> e BC-MnCl <sub>2</sub> . Condições: 25 °C, 150 rpm, 0,2 mg mL <sup>-1</sup> do adsorvente, C <sub>0</sub> = 15 mg L <sup>-1</sup> . ....	63
<b>Figura 30</b> - Ajustes dos modelos cinéticos aos dados de adsorção de azul de metileno sobre BC-CoCl <sub>2</sub> : a) Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PPO) e Elovich; b) Difusão Intrapartícula. ....	65
<b>Figura 31</b> - Ajustes dos modelos cinéticos aos dados de adsorção de azul de metileno sobre BC-MnCl <sub>2</sub> : a) Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PPO) e Elovich; b) Difusão Intrapartícula. ....	65
<b>Figura 32</b> - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em biocarvões BC-CoCl <sub>2</sub> e BC-MnCl <sub>2</sub> , em pH 5,0 e 25 °C, tempo de contato 48 h e 70 h, respectivamente. ....	68
<b>Figura 33</b> - Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkim, R-P e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de azul de metileno em BC-CoCl <sub>2</sub> . Condições: 25 °C; pH 5,0; 150 rpm; tempo de equilíbrio de 48 horas.....	71
<b>Figura 34</b> - Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkim, R-P e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de azul de metileno em BC-MnCl <sub>2</sub> . Condições: 25 °C; pH 5,0; 150 rpm; tempo de equilíbrio de 70 horas.....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Adsorventes provenientes de bagaço de malte ( <i>in natura</i> ou como biocarvões) aplicados para a remoção de corantes a partir de matrizes aquosas. ....	17
<b>Tabela 2</b> - Métodos de tratamento físico-químicos de efluentes de indústrias têxteis. ....	22
<b>Tabela 3</b> - Processos eletroquímicos aplicados a efluentes têxteis. ....	23
<b>Tabela 4</b> - Processos químicos convencionais e avançados em tratamento de efluentes têxteis. ....	24
<b>Tabela 5</b> - Biocarvões como adsorventes para a Remoção de Corantes. ....	26
<b>Tabela 6</b> - Reagentes utilizados, suas fórmulas químicas, teores e fornecedores. ....	29
<b>Tabela 7</b> - Temperaturas de degradação térmica de BM-N e BM-CTAB. ....	43
<b>Tabela 8</b> - Rendimentos obtidos no processo de produção do biocarvão obtido a partir da biomassa do resíduo de malte <i>in natura</i> (BC). ....	45
<b>Tabela 9</b> - Rendimentos dos biocarvões obtidos na produção de BC-MnCl <sub>2</sub> e BC-CoCl <sub>2</sub> . ....	46
<b>Tabela 10</b> - PCZ dos biocarvões BC, BC-CTAB, BC-AcC, BC-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , BC-MnCl <sub>2</sub> e BC-CoCl <sub>2</sub> . ....	56
<b>Tabela 11</b> - Número de funções ácidas (Nfa) e básicas (Nfb) dos biocarvões. ....	60
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de Cinética Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Modelo de Elovich e Modelo de Difusão Intrapartícula. ...	66
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkim, R-P e D-R aos dados das isotermas de adsorção de azul de metileno em BC-CoCl <sub>2</sub> e BC-MnCl <sub>2</sub> , a 25 °C e pH 5,0. ....	72

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	2
<b>2.1 A agroindústria e a geração de resíduos de biomassa .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Biomassa lignocelulósica .....</b>	<b>4</b>
<b>2.3 Biocarvões.....</b>	<b>7</b>
<i>Obtenção de Biocarvões por pirólise de biomassa lignocelulósica .....</i>	<i>7</i>
<i>Propriedades dos Biocarvões .....</i>	<i>9</i>
<i>Aplicações de biocarvões .....</i>	<i>10</i>
<b>2.4 Modificação de biocarvões como estratégia no desenvolvimento de adsorventes ..</b>	<b>11</b>
<b>2.5 Resíduo do Bagaço do Malte de Cevada como matéria-prima para biocarvões ....</b>	<b>14</b>
<b>2.6 A problemática ambiental da indústria têxtil .....</b>	<b>18</b>
<b>2.7 Impactos dos corantes à saúde humana.....</b>	<b>18</b>
<b>2.8 Azul de Metileno .....</b>	<b>20</b>
<b>2.9 Métodos de tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos.....</b>	<b>20</b>
<b>2.10 Uso de biocarvões como adsorventes para a remoção de corantes .....</b>	<b>25</b>
3. OBJETIVOS.....	28
<b>3.1 Objetivo geral.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>28</b>
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
<b>4.1 Reagentes .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2 Obtenção dos materiais adsorventes .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2.1 Preparo da biomassa <i>in natura</i> .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2.2 Preparo da biomassa modificada com surfactante CTAB.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2.3 Análise termogravimétrica da biomassa <i>in natura</i> e modificada com CTAB ..</b>	<b>31</b>
<b>4.2.4 Preparo das biomassas modificadas com sais metálicos .....</b>	<b>32</b>

4.2.5	Obtenção dos biocarvões .....	33
4.2.5.1	Obtenção de BC e BC-CTAB.....	33
4.2.5.2	Obtenção de BC-MnCl <sub>2</sub> e BC-CoCl <sub>2</sub> .....	34
4.2.6	Modificação ácida do biocarvão BC pós-pirólise.....	37
4.3	Caracterização dos materiais.....	38
4.3.1	Ponto de carga zero (PZC).....	38
4.3.2	Número de funções ácidas e básicas.....	38
4.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR .....	39
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	39
4.4	Estudos de Adsorção.....	39
4.4.1	Efeito de pH.....	39
4.4.2	Cinética de Adsorção .....	40
4.4.3	Isotermas de Adsorção .....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
5.1	Análise Termogravimétrica .....	42
5.2	Produção e rendimento dos biocarvões .....	44
5.3	Caracterização dos biocarvões .....	47
5.3.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	47
5.3.2	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	51
5.3.3	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	55
5.3.4	Número de funções ácidas e básicas.....	57
5.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	60
5.4	Estudos de Adsorção.....	61
5.4.1	Efeito de pH.....	61
5.4.2	Cinética de adsorção.....	63
5.4.3	Isotermas de Adsorção .....	67

<b>5.4.4 Mecanismo de Adsorção.....</b>	<b>73</b>
6. CONCLUSÕES.....	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76

## 1. INTRODUÇÃO

Biocarvão consiste em um dos produtos obtidos a partir da pirólise de uma biomassa em atmosfera controlada (DAI et al., 2019). O uso de tal material vem se destacando em processos de adsorção por ser um material de baixo custo, fácil obtenção e versatilidade na remoção de vários poluentes presentes em ambientes aquáticos, no ar e em solos (ZAZYCKI et al., 2018). Nesse cenário, o estudo da aplicação de biocarvões em processos de adsorção visando à remoção de poluentes de matrizes diversas é de extrema relevância a fim de ampliar e consolidar o potencial de uso desses materiais em aplicações de larga escala.

Entre as diversas classes de poluentes para as quais biocarvões podem ser utilizados como adsorventes pode-se destacar a classe dos corantes. Efluentes de águas residuais carregados de corantes ocorrem predominantemente nas indústrias têxteis, de papel, borracha e plástico, sendo o efeito de coloração dos corantes na água facilmente visível, mesmo em concentrações muito baixas. Particularmente, corantes sintéticos, que são os mais utilizados por essas indústrias, apresentam numerosas desvantagens para o meio ambiente quando liberados nos corpos d'água, pois são cancerígenos e mutagênicos para organismos vivos, incluindo humanos. Tais efeitos prejudiciais aumentam a necessidade de eliminar das águas residuais industriais esses corantes antes de sua disposição em corpos d'água receptores (SEWU et al., 2017), onde o uso de biocarvões pode se fazer estratégico. Essa necessidade se faz ainda mais presente em um cenário em que diversos setores da sociedade demonstram preocupação com a geração e o descarte de resíduos nocivos ao meio ambiente por diversos ramos da indústria, sendo cada vez mais rígidas as leis que regulamentam sobre o tratamento e a destinação adequada destes resíduos (Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), NBR 10.004/2004 – Classificação de Resíduos Sólidos e resolução CONAMA 430/2011).

A despeito do amplo uso de biocarvões como adsorventes para corantes, aspectos associados à compreensão dos mecanismos de adsorção e ao aumento da capacidade de adsorção desses materiais são alvos de interesse da comunidade científica, havendo espaço para estudos de aplicação de biocarvões obtidos a partir de diferentes biomassas para diferentes corantes. Isso é de extrema relevância, posto que diferentes adsorvatos podem apresentar mecanismos específicos de adsorção em um dado biocarvão, o que irá definir o sucesso do uso do biocarvão como adsorvente para um dado corante. Isso se soma às características do biocarvão que pode ter sua química superficial determinada por diferentes aspectos incluindo o tipo de biomassa usado na produção do biocarvão, as condições de obtenção do biocarvão, bem

como modificações na superfície do biocarvão (pré ou pós-pirólise). Esses aspectos também afetam a estrutura física do biocarvão, principalmente área de superfície específica e tamanho dos poros, que podem determinar a acessibilidade de um adsorvato aos sítios de adsorção do biocarvão (LI et al., 2019).

Diferentes biomassas podem ser utilizadas na produção de biocarvões, dentre as quais destacam-se os resíduos de produções agrícolas que incluem cascas, folhas e grãos que são materiais lignocelulósicos com grande potencial para uso como matéria prima na produção de materiais à base de carbono. Dentre uma vasta variedade de resíduos de biomassa provenientes do setor agrícola, podemos destacar aqueles resíduos provenientes da produção da cevada. A cevada consiste no quarto cereal mais cultivado no mundo, sendo utilizada predominantemente como grão de ração animal e malte para a produção de bebidas alcoólicas. Durante o processo produtivo da cerveja, cerca de 210 kg de resíduo de malte são gerados para cada 1000 litros de cerveja produzidos. Dessa forma, constitui um resíduo abundante, sustentável e de baixo custo, com grande potencial de aplicação na produção de biocarvões.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção do corante azul de metileno sobre biocarvões produzidos a partir do resíduo de malte, avaliando o uso do biocarvão bruto e do biocarvão modificado a partir de diferentes rotas.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 A agroindústria e a geração de resíduos de biomassa**

A agropecuária é uma das atividades socioeconômicas mais importantes a nível mundial, pois além de visar à produção de alimentos para a sociedade, é responsável por uma grande geração de empregos. Neste contexto, o Brasil figura em posição de destaque, sendo apontado como um dos maiores produtores e fornecedores mundiais de alimentos da agroindústria atual e do futuro. Segundo estimativa da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), o Brasil deve produzir uma safra recorde de 268,3 milhões de toneladas de grãos em 2020/21 (CONAB, 2021). Além disso, em 2020, o Brasil foi o segundo maior exportador de grãos do mundo, de acordo com dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (MAPA, 2021).

O Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio brasileiro, calculado pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea), em parceria com a Confederação da

Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), cresceu 4,33% no segundo trimestre de 2021, acumulando alta de 9,81% no primeiro semestre desse ano. Entre os segmentos do agronegócio, o segmento primário da agricultura e o de insumos voltados à pecuária mantiveram destaque no trimestre e no acumulado semestral. Considerando-se o desempenho do agronegócio até setembro de 2021 e da economia brasileira como um todo, a participação do setor no PIB total brasileiro representa em torno de 30% (CEPEA, 2021).

Associado à atividade agrícola, entretanto, está a geração, em grande escala, de resíduos de biomassa. Resíduos de biomassa são aqueles produzidos durante o processamento de produtos agrícolas como, por exemplo, cascas, palhas, colmos, ramas, raízes, caroços, sabugo etc., aos quais pode-se agregar valor, gerando uma nova cadeia produtiva (TORRES et al., 2012). Segundo dados recentes do Ministério da Agricultura e Pecuária, houve um crescimento dos volumes dos produtos agropecuários exportados devido ao aumento da produção da safra de grãos 2021/2022, que alcançou 271,4 milhões de toneladas, com destaque para o milho e a soja (MAPA, 2023). Grande parte dos resíduos gerados nesse setor são utilizados no próprio terreno para proteção do solo ou como adubo. Além disso, grandes volumes de biomassa e resíduos de biomassa também são utilizados em processos produtivos como na produção de alimentos, bioenergia, bioplásticos e papel (TORRES et al., 2012). No entanto, muitas vezes esses resíduos não são tratados e são descartados no meio ambiente de maneira inadequada, podendo causar poluição da água dos rios e dos lençóis freáticos e do solo, gerando danos à vegetação e aos animais (IPEA, 2012).

O cultivo e o processamento de culturas como cana-de-açúcar, açaí e mandioca, destaques na agricultura brasileira, geram, por exemplo, resíduos como o bagaço da cana-de-açúcar, o caroço do açaí e a manipueira da mandioca, respectivamente. Estima-se que uma tonelada de cana-de-açúcar produz em média 280 kg de bagaço e 234 kg de palha e pontas; no processamento do fruto do açaí para a produção do vinho, apenas 15% da massa corresponde à polpa do fruto, ou seja, cerca de 85% do volume total do fruto é constituído pelo caroço e fibras; e para cada tonelada de raiz de mandioca processada são produzidos cerca de 928,6 kg de bagaço (CORDEIRO et al., 2020). Outras culturas importantes no país também são responsáveis por contribuir com esse montante de resíduos, incluindo a cultura do café, do milho, da soja e do algodão, bem como algumas atividades pecuárias que podem gerar dejetos, carcaças e vísceras de animais, além de efluentes provenientes do processamento de carnes com

presença de sangue, gorduras, excrementos e lavagem de pisos, equipamentos e utensílios (IPEA, 2012).

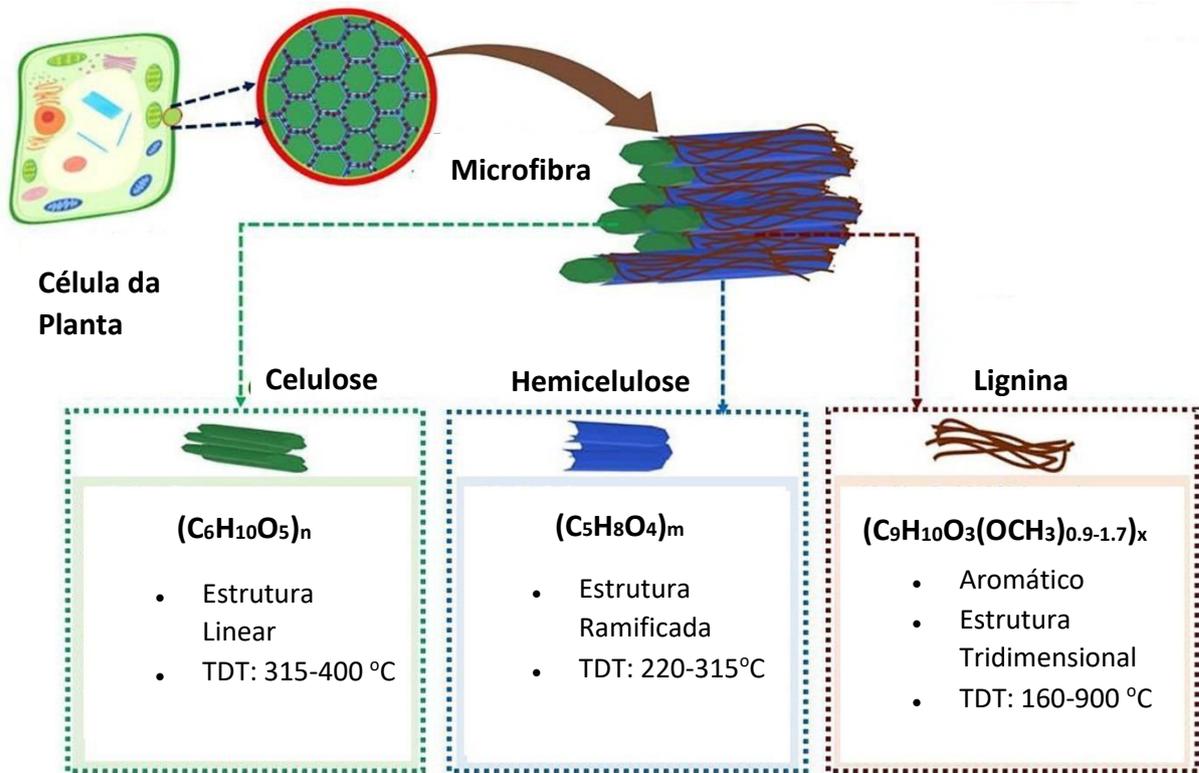
No contexto em questão e dada as previsões de aumento de demandas para produção de alimentos e de energia (SAATH et al., 2018; MME, 2021), que irão requerer um cultivo cada vez maior de produtos do agronegócio, é uma consequência o aumento na geração de resíduos de biomassa. Em virtude disso e baseado no baixo custo e alta disponibilidade destes resíduos, a busca por aplicações e aproveitamentos desses materiais é uma área de pesquisa de extrema relevância, na qual o uso de biomassa lignocelulósica tem se sobressaído nas últimas décadas.

## **2.2 Biomassa lignocelulósica**

A biomassa é um tipo de matéria-prima à base de carbono (matéria orgânica) obtida de plantas, animais ou micro-organismos. A composição da biomassa é variável, podendo ser classificada como lignocelulósica, o que inclui os resíduos agrícolas, ou não lignocelulósicas como a biomassa proveniente de algas (PEREIRA et al., 2012).

A biomassa lignocelulósica apresenta uma estrutura cristalina vegetal estável, sendo composta principalmente por celulose (35-50% em massa), hemicelulose (20-35% em massa) e lignina (10-25% em massa) (Figura 1). A proporção entre esses componentes depende da fonte que deu origem à biomassa e das condições ambientais nas quais a biomassa foi produzida (ZHOU et al., 2015). A biomassa não-lignocelulósica de algas pode possuir em sua composição química pigmentos, carboidratos, proteínas e lipídeos, sendo que o conteúdo desses componentes se altera de acordo com gênero, espécie e estirpe. Diferente da biomassa lignocelulósica, ela não apresenta lignina em sua constituição (PEREIRA et al., 2012).

**Figura 1** - Composição estrutural da biomassa lignocelulósica.



\*TDT = Temperatura de Decomposição Térmica

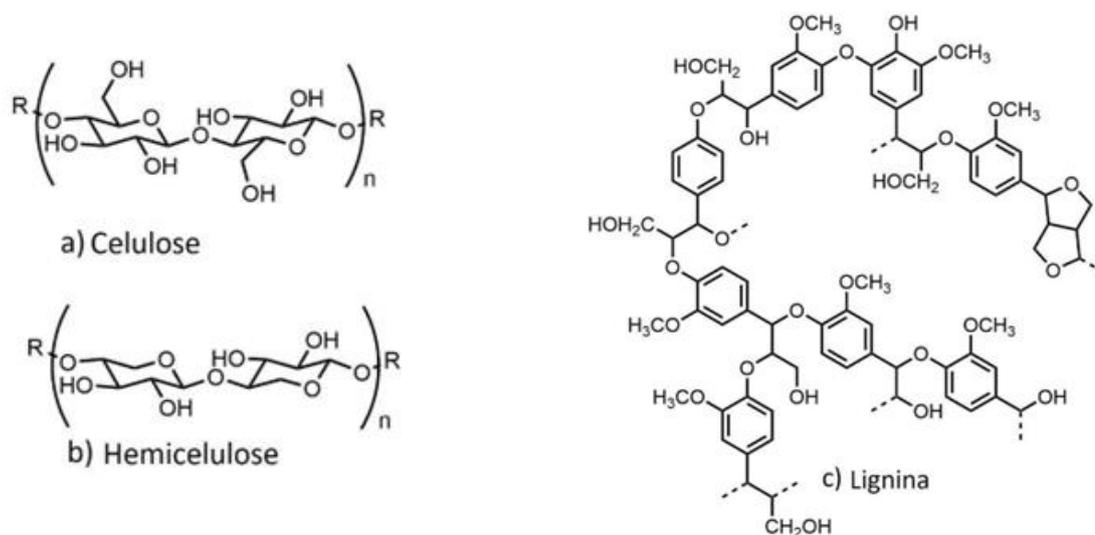
**Fonte:** Adaptado de ASHOKKUMAR et al, 2021.

A celulose (Figura 2a) é o principal homopolímero integral e estrutural da biomassa lignocelulósica. Ela apresenta uma cadeia linear de unidades repetidas de  $\beta$ -D-glicopiranosose ligadas covalentemente por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1, 4) que dão rigidez e estabilidade à parede celular. Ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals ligam as cadeias de celulose vizinhas, reforçando o alinhamento paralelo entre as cadeias do homopolímero e formando uma estrutura cristalina com uma conformação helicoidal dupla plana estendida (ASHOKKUMAR et al., 2021).

A hemicelulose (Figura 2b) é o segundo polímero heterogeneamente ramificado mais abundante na estrutura da biomassa lignocelulósica. Ela é composta por pentoses (D-xilose e L-arabinose), hexoses (D-glicose, D-manose, D-galactose), grupos acetila e ácidos urônicos, sendo seu grau de polimerização de cerca de 50 a 300 unidades de monossacarídeos. A hemicelulose carece de estrutura cristalina devido à sua estrutura ramificada e à presença do grupo acetila, sendo facilmente degradada devido à sua natureza amorfa (BHATIA et al., 2020)

A lignina (Figura 2c) é um polímero de estrutura tridimensional com unidades químicas básicas de fenilpropano ligadas entre si para formar uma estrutura não cristalina e sem uma estrutura primária definida. Essa estrutura é composta por diferentes grupos funcionais (hidroxil, metoxil e carbonil) formando blocos heterogêneos de cadeia longa, altamente ramificadas e majoritariamente reticulados com hemicelulose por meio de ligações covalentes e ligações de hidrogênio. Portanto, a lignina atua como uma “cola” celular, preenchendo as lacunas entre as fibrilas de celulose e hemicelulose, mantendo esses polímeros unidos. Os grupos hidroxila e estruturas aromáticas na estrutura da lignina servem como precursores na definição de suas características e propriedades (ASHOKKUMAR et al., 2021; ZHOU et al., 2015).

**Figura 2** - Estruturas moleculares dos principais componentes que constituem as biomassa lignocelulósicas.



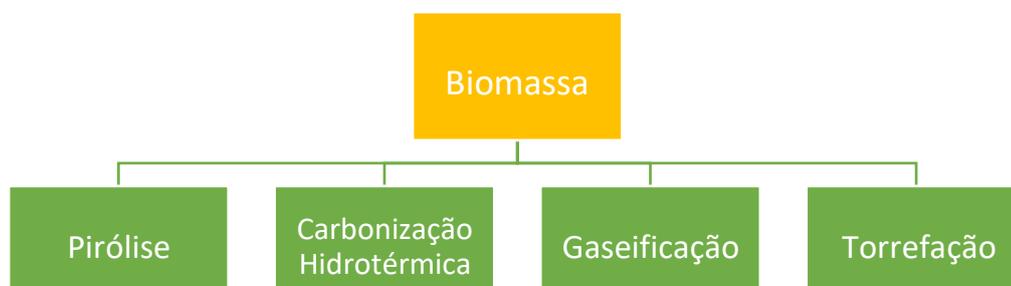
**Fonte:** Adaptado de KAZMI et al., 2019.

Em virtude da composição que apresentam, materiais lignocelulósicos possuem grande potencial como matéria prima para produção de materiais à base de carbono, as quais são de baixo custo, de alta disponibilidade e de fácil obtenção. Nesse contexto, a produção de biocarvões a partir de resíduos de biomassa tem atraído a atenção da comunidade científica nas últimas duas décadas, podendo essa prática contribuir com os fundamentos de economia circular.

## 2.3 Biocarvões

Biocarvões são materiais sólidos ricos em carbono, produzidos a partir da decomposição térmica de matéria orgânica bruta em um ambiente de atmosfera controlada em condições limitadas de oxigênio (DAI et al., 2019). Diversas biomassas provenientes de resíduos orgânicos de origem animal ou vegetal podem ser utilizadas na produção de biocarvões como, por exemplo, cascas, caroços e bagaços de frutas, resíduos florestais e excrementos de animais, sendo a composição da matéria-prima utilizada no preparo do biocarvão um dos fatores principais que determinam as propriedades desse material (MAIA et al., 2011). Além disso, a condição em que ocorre a decomposição térmica da biomassa tem grande influência nas propriedades físicas e químicas dos biocarvões, podendo afetar sua porosidade, área superficial específica, capacidade de troca iônica, densidade, entre outros (ZHOU et al., 2015). Existem diferentes tecnologias utilizadas para decompor termicamente uma biomassa para produzir um biocarvão, entre as quais destacam-se a pirólise, a torrefação, a gaseificação e a carbonização hidrotérmica (Figura 3). Nesta revisão bibliográfica será discutido em maiores detalhes a pirólise de biomassas lignocelulósicas.

**Figura 3** - Métodos de produção de biocarvão por decomposição térmica.



**Fonte:** Adaptado de ZHOU et al., 2021.

### *Obtenção de Biocarvões por pirólise de biomassa lignocelulósica*

A pirólise consiste na degradação térmica de uma matriz em temperatura elevada em condições não oxidantes ou na ausência de oxigênio em ambiente controlado. Este processo tem atraído muita atenção hoje em dia por sua flexibilidade para gerar uma variedade de

produtos sólidos, líquidos e gasosos a partir de biomassa lignocelulósica. Além do biocarvão, outro produto proveniente desse processo pode ser o bio-óleo, um produto líquido que normalmente aparece quando a biomassa é submetida a altas temperaturas, em um curto intervalo de tempo (CHI et al., 2021). A pirólise pode ser classificada em pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise instantânea (ou *flash*), a depender da taxa de aquecimento, temperatura final de pirólise e tempo de residência da amostra na condição de aquecimento (YOGALAKSHMI et al., 2022).

A pirólise lenta ocorre em tempos de residência mais longos, em uma temperatura inferior a 400 °C e a uma taxa de aquecimento menor que 10 °C min<sup>-1</sup>. Na pirólise rápida as temperaturas são maiores, geralmente entre 500 e 700 °C, as taxas de aquecimento variam entre 10 e 100 °C s<sup>-1</sup> e os tempos de residência podem ser inferiores a 2 segundos. Por fim, na pirólise instantânea, a biomassa é pirolisada em temperaturas acima de 1000 °C. A taxa de aquecimento nesse caso permite que temperaturas nessa faixa sejam alcançadas em um curto espaço de tempo, o qual pode ser inferior a uma dezena de segundos. Tais condições usualmente promovem uma alta produção de bio-óleo e baixo rendimento na produção do biocarvão (ZHOU et al., 2021). Em geral, o rendimento na produção de um biocarvão é inversamente proporcional à temperatura final de pirólise, ou seja, em temperaturas mais baixas o máximo rendimento é obtido, mas conforme a temperatura final de pirólise aumenta e as reações de craqueamento ocorrem, menor conteúdo de biocarvão é gerado (AKHIL et al., 2021).

O processo de pirólise de uma biomassa lignocelulósica pode ser compreendido em três estágios principais, definidos de acordo com a natureza das reações químicas que levam à degradação da biomassa, sendo eles: (i) perda de umidade da biomassa, (ii) degradação da biomassa primária e (iii) reações secundárias, incluindo reações de craqueamento de óleo e repolimerização (YOGALAKSHMI et al., 2022). Durante o primeiro estágio, observado em temperaturas inferiores a 200 °C, pode ocorrer, além da desidratação, a liberação de alguns gases adsorvidos na biomassa (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, por exemplo) (AKHIL et al., 2021). Durante o estágio de degradação da biomassa ocorrem as decomposições da hemicelulose, entre 250 e 350 °C, e da celulose, entre 325 e 400 °C (YOGALAKSHMI et al., 2022). Nesse processo, as longas cadeias de carbono das estruturas de celulose e hemicelulose são quebradas, levando à formação de pequenas moléculas orgânicas que são volatilizadas. Nesse processo exotérmico, uma fase líquida (bio-óleo) rica em compostos como ácidos orgânicos, hidrocarbonetos aromáticos, alcatrão, metanol, acetona e ácido acético é separada a partir da biomassa, enquanto gases como CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> podem ser formados e liberados, reduzindo o conteúdo de compostos

voláteis no biocarvão e aumentando o teor de carbono no material sólido. A lignina, por se tratar de uma estrutura mais estável, se degrada em temperaturas mais elevadas, acima de 300-550 °C, e possui um papel relevante na estrutura final dos biocarvões, uma vez que a biomassa lenhosa gera biocarvões resistentes, ásperos e com maiores teores de carbono (AKHIL et al., 2021).

### *Propriedades dos Biocarvões*

A estrutura e as propriedades físico-químicas dos biocarvões dependem diretamente das condições do processo que levou à sua obtenção (temperatura final de pirólise, taxa de aquecimento e tempo de residência) e da natureza do material que o deu origem. Mas de forma geral, os biocarvões são materiais de carbono com elevada área superficial, alta capacidade de troca catiônica e com porosidade hierárquica, isto é, podendo possuir microporos, mesoporos e/ou macroporos. São considerados como materiais altamente aromáticos, contendo camadas de grafeno e estruturas gráficas não ordenadas. Comparativamente aos carvões ativados, os biocarvões possuem aromaticidade e hidrofobicidade menores, especialmente por possuírem maior conteúdo de matéria orgânica não carbonizada (LOPES et al., 2021).

As propriedades químicas dos biocarvões dependem principalmente dos teores de C, H, N, S e O na estrutura do material, os quais são definidos pela composição química da biomassa e condições do processo de pirólise. Tais elementos estão presentes na biomassa bruta formando biomoléculas complexas (hemicelulose, lignina e celulose) e outros constituintes inorgânicos como  $\text{HCO}_3^{3-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , além de pequenas quantidades de pectina, proteínas e extrativos, como clorofila, ceras e açúcares não estruturais. As razões atômicas O/C, H/C, (O + N)/C, (O + N + S)/C na biomassa diminuem com o processo de pirólise, devido ao processo de decomposição térmica que leva à formação e volatilização de componentes gasosos condensáveis e não condensáveis como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ , elevando o nível de carbono no biocarvão. Nesse sentido, processos de pirólise em temperaturas mais elevadas aumentam a natureza hidrofóbica do biocarvão devido à uma maior decomposição da estrutura lignocelulósica, com consequente aumento da perda de grupos voláteis contendo heteroátomos (JEYASUBRAMANIAN et al., 2021; BHATIA et al., 2020).

A presença de minerais abundantes (por exemplo, K, Ca, Na e Mg) na biomassa também favorece a formação de grupos funcionais na superfície do biocarvão e contribuem para o alto valor de capacidade de troca catiônica desses materiais (ZHOU et al., 2021). Grupos

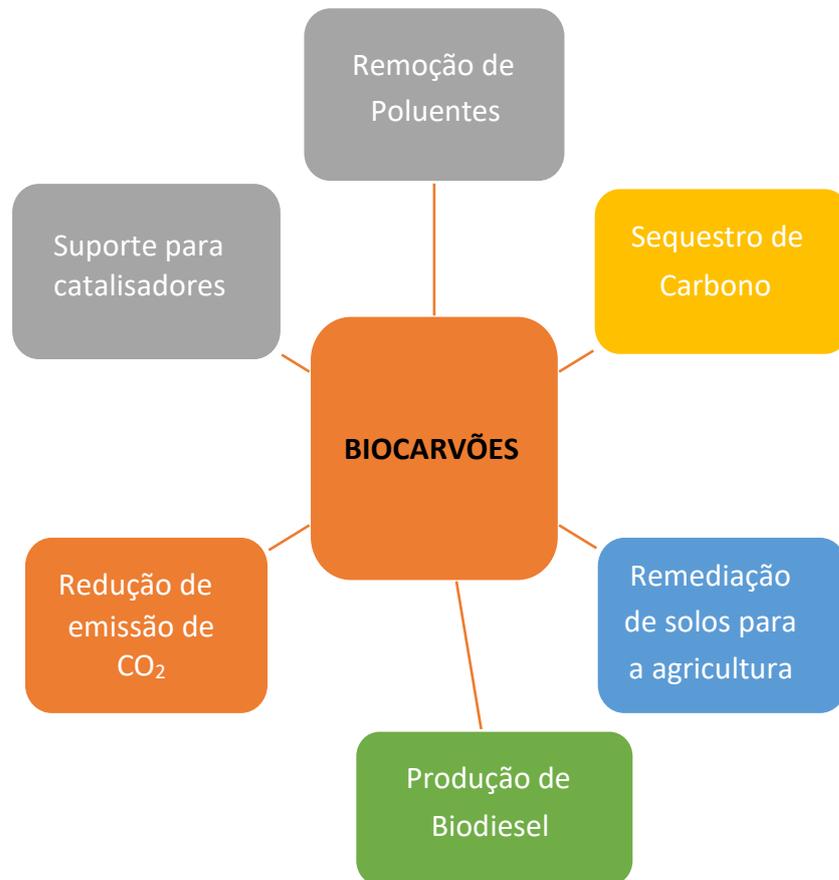
funcionais comumente identificados na superfície de biocarvões incluem: C=C aromático, COOH, C – OH fenólico, CH aromático e CH alifático (LI et al., 2020). A natureza e quantidade relativa desses grupos definem a densidade de carga na superfície dos biocarvões, a qual é usualmente negativa, especialmente em biocarvões produzidos em baixas temperaturas, em que os biocarvões são obtidos com um maior conteúdo de grupos funcionais oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (DOMINGUES et al., 2017).

### *Aplicações de biocarvões*

Biocarvões são considerados eficazes em diversas aplicações. Por exemplo, devido sua resistência à decomposição química e biológica, eles podem ser utilizados como ferramenta para reduzir o aquecimento global, atuando no sequestro de dióxido de carbono (ZHANG et al., 2020). Eles também podem auxiliar na remediação de solos, proporcionando uma melhora das propriedades físicas e químicas dos mesmos e, conseqüentemente, uma melhora da produção agrícola (WANG et al., 2020). Além disso, como adsorventes, podem ser utilizados para a remoção de poluentes diversos a partir de matrizes aquosas (SINGH et al., 2021; DAI et al., 2019; LUO et al., 2021). Além de suas vantagens de uso, o processo de obtenção de biocarvões é uma via estratégica para minimização de resíduos de biomassa de diversas fontes que podem caracterizar um problema ambiental (ZHOU et al., 2021).

Outras aplicações de biocarvões incluem seu uso para a produção de células combustíveis, supercapacitores, suportes para catálise e produção de novos compósitos (LOPES et al., 2021). A Figura 4 resume as principais aplicações de biocarvões.

**Figura 4** - Aplicações dos biocarvões.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

Biocarvões *in natura* não são muito utilizados na maioria dessas aplicações, sendo que modificações químicas e/ou físicas, incorporando nanoestruturas ou por meio de ativação, são feitas na estrutura desses materiais para melhorar as propriedades de tamanho de poro, porosidade e/ou grupos superficiais (AKHIL et al., 2021). Esses processos de modificação também podem ser utilizados a fim de melhorar as propriedades adsorptivas de um biocarvão frente a uma classe de poluentes específica.

#### **2.4 Modificação de biocarvões como estratégia no desenvolvimento de adsorventes**

Como adsorventes, os biocarvões são propostos como materiais promissores na remoção de diferentes classes de contaminantes a partir de matrizes aquosas. Entretanto, a capacidade adsorptiva de biocarvões é dependente de vários fatores que incluem, além das propriedades do biocarvão, definidas pela natureza da biomassa e condições de pirólise, as

propriedades do adsorvato. Nesse sentido, a capacidade adsorvativa de certo biocarvão para um poluente específico pode ser baixa, requerendo alternativas que viabilizem o uso do biocarvão como adsorvente. Nesse contexto, a modificação de biocarvões surge como alternativa interessante (MISSAU et al., 2021). Os métodos de modificação de biocarvões podem ser classificados em métodos físicos e químicos. A modificação química consiste, geralmente, de um tratamento básico ou ácido do biocarvão enquanto os principais métodos de modificação física incluem o tratamento a vapor e o processo de impregnação com óxidos ou sais de metais para criar uma carga líquida positiva na superfície do biocarvão (BENIS et al., 2020).

Processos de modificação química podem ser feitos antes ou após a pirólise da biomassa e alteram as propriedades físico-químicas e morfológicas da superfície do biocarvão. A ativação com ácido altera as características da superfície do material significativamente, especialmente devido à remoção de resíduos metálicos e/ou impurezas e adição de grupos carboxílicos à superfície do biocarvão (BENIS et al., 2020). O uso de ácido fosfórico é uma forma comum de ativar quimicamente um biocarvão. Além de ser uma alternativa viável economicamente, o ácido fosfórico possui baixa corrosividade em comparação com outros ácidos (AKHIL et al., 2021).

O tratamento básico usa óxidos e hidróxidos para melhorar as características do biocarvão. Usualmente promove o aumento da área superficial e de grupos funcionais que contêm oxigênio. Os agentes básicos mais comuns incluem hidróxido de potássio e hidróxido de sódio (WANG et al., 2019). Quando usado, o hidróxido de potássio, por exemplo, pode reagir com grupos da superfície do biocarvão levando à formação de potássio e carbonato de potássio, os quais causam irregularidades na superfície do material e ajudam na formação de compostos intercalados. Seu uso também aumenta a porcentagem de oxigênio no biocarvão, especialmente pelo surgimento de grupos funcionais como grupos carboxílicos e fenólicos. A desvantagem do tratamento com hidróxido de potássio é o aumento do nível de teor de cinzas devido à incorporação de íons  $K^+$  à estrutura do biocarvão (AKHIL et al., 2021).

Diferente da modificação química que altera, além da morfologia, a química superficial do biocarvão, a modificação física altera especialmente a morfologia desse material. Na modificação com tratamento a vapor a alta temperatura, por exemplo, um vapor superaquecido em uma faixa de temperatura de 650-950 °C passa pela amostra de biocarvão, visando ao aumento do volume dos poros e da área superficial. Esse aumento é decorrente da formação de carbono cristalino no biocarvão e da remoção de produtos da combustão incompleta produzidos

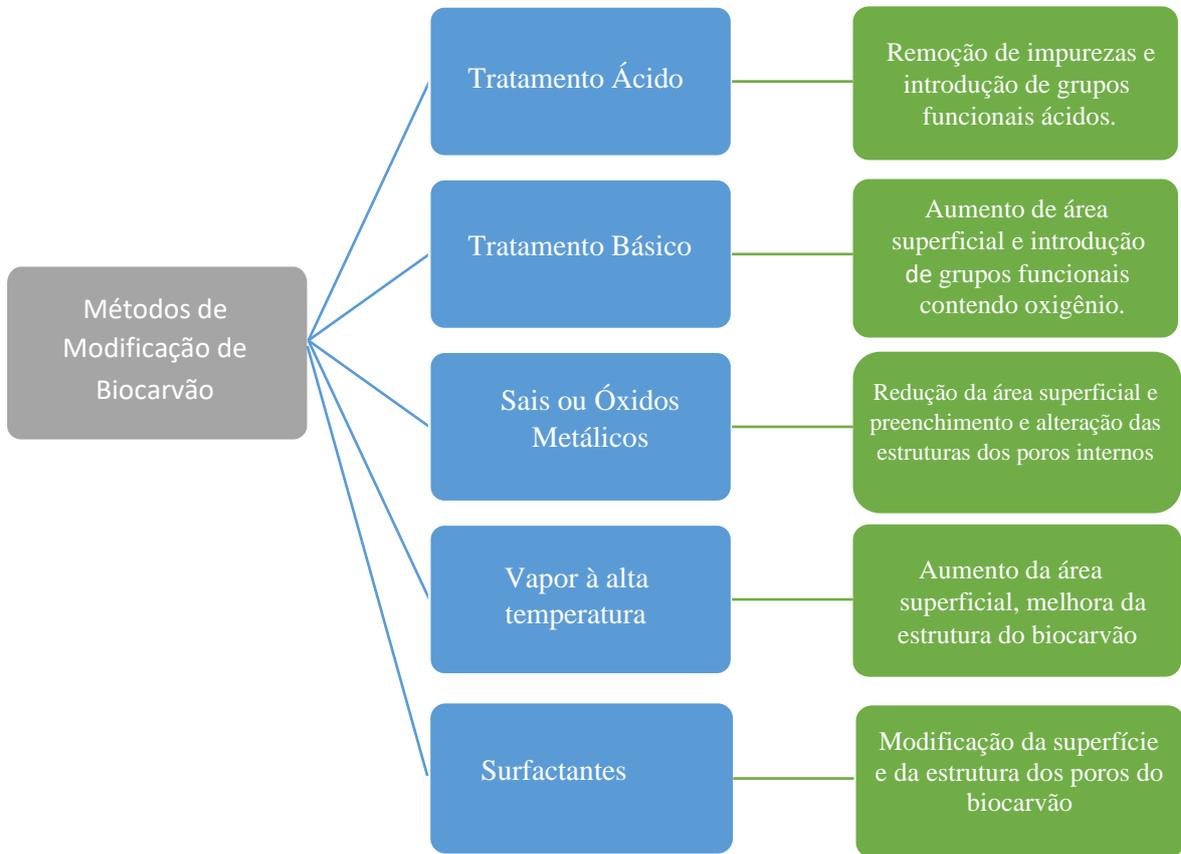
durante o primeiro processo de pirólise, aprisionados em poros do biocarvão (WANG et al., 2019).

A modificação com sais ou óxidos de metais pode ser realizada de duas formas: (i) pela mistura desses compostos com a matéria-prima seguido do processo de pirólise para produzir o biocarvão ou (ii) pirólise da matéria-prima para preparar o biocarvão, o qual é misturado com sais ou óxidos de metal, sob certas condições. Os metais comumente utilizados são ferro, magnésio, alumínio e manganês (WANG et al., 2019). Essa modificação usualmente leva à redução da área superficial específica do biocarvão devido ao preenchimento dos poros e à alteração das estruturas dos poros internos (BENIS et al., 2020), tendo se mostrado muito útil na melhora da capacidade adsortiva de biocarvões. Por exemplo, JIANG et al. (2022) apresentaram uma boa perspectiva desse tipo de modificação ao avaliar a remoção de Cr (VI) de águas subterrâneas utilizando biocarvão de palha de trigo modificado com  $\text{FeCl}_3$ , assim como ZUBBRI et al. (2020), na tentativa de melhorar a capacidade de adsorção de biocarvão produzido a partir de casca de rambutã, realizaram a impregnação dessa biomassa com vários sais de magnésio, seguida de tratamento térmico para criar sítios ativos (óxidos metálicos) na superfície do biocarvão, verificando melhora na capacidade do adsorvente para a captura de  $\text{CO}_2$ .

Surfactantes catiônicos e aniônicos também têm sido propostos para modificação de biocarvões (AKHIL et al., 2021). A presença de grupos hidrofóbicos nos surfactantes pode permitir sua interação com regiões hidrofóbicas do biocarvão, permitindo que o surfactante modifique a superfície do material. De outra forma, a impregnação da biomassa com surfactante, seguida do processo de pirólise, pode modificar a estrutura de poros do material, modificando, por exemplo, a capacidade adsortiva do biocarvão frente a alguns adsorvatos. O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), por exemplo, é um surfactante catiônico que pode ser utilizado na modificação pós-pirólise a fim de fornecer sítios carregados positivamente ao biocarvão e aumentar a capacidade de adsorção do biocarvão para adsorvatos de carga negativa (LI et al., 2018) ou que pode ser usado na modificação pré-pirólise a fim de alterar a morfologia do material também visando o aumento da capacidade de adsorção do material.

A Figura 5 resume os métodos de modificação de biocarvão descritos e as principais consequências do processo de modificação sobre as propriedades do material.

**Figura 5** - Métodos de modificação de biocarvões e possíveis impactos sobre suas propriedades.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

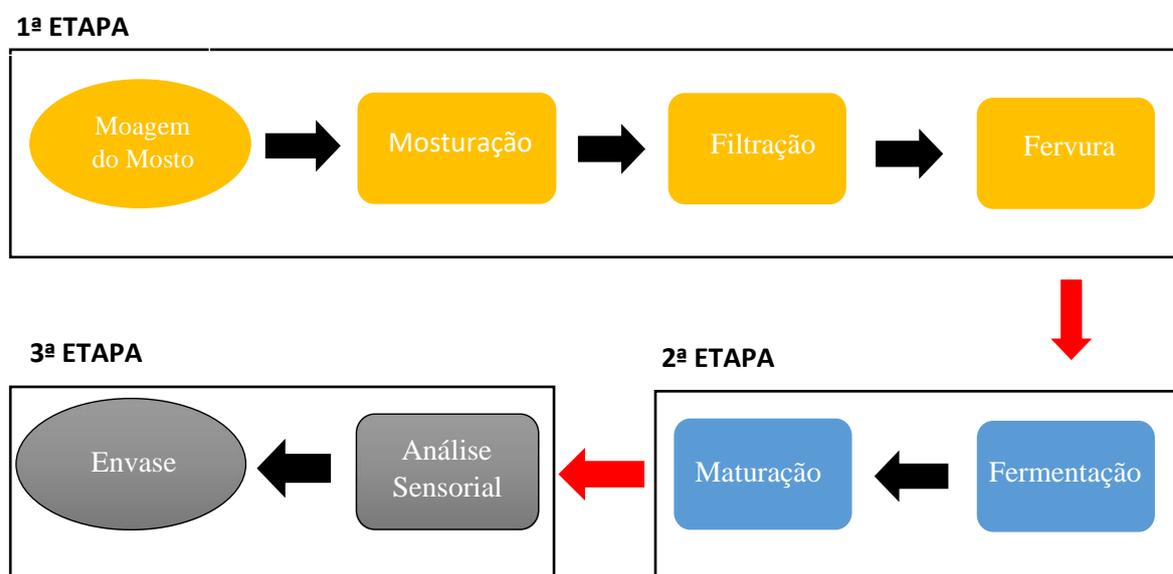
## 2.5 Resíduo do Bagaço do Malte de Cevada como matéria-prima para biocarvões

A cevada é o quarto cereal mais cultivado no mundo, cultivada predominantemente como grão de ração e para geração de malte para a produção de bebidas alcoólicas. Em 2019, o Brasil importou 671 mil toneladas de grãos de cevada, ocupando o 11º lugar entre os maiores importadores de cevada do mundo. Importou também 1,09 milhão de toneladas de malte, ficando em primeiro lugar entre os maiores importadores mundiais desse insumo (MAPA, 2021).

O malte é utilizado na primeira etapa do processamento da cerveja, o qual é dividido em três etapas. A primeira etapa consiste na produção do mosto, que envolve a moagem do malte, mosturação, filtração, fervura e classificação do mosto. Essa etapa é de suma importância, pois produz os nutrientes essenciais para a fermentação, sendo o mosto rico em açúcares, aminoácidos, vitaminas, íons inorgânicos e lipídios. A segunda etapa consiste no processo fermentativo que envolve a fermentação e a maturação do produto. Nessa fase ocorre a

transformação dos açúcares fermentescíveis em etanol e gás carbônico sob condições anaeróbicas, além da síntese de compostos de aroma e sabor característicos da cerveja. Por fim, a terceira etapa consiste no pós-tratamento da cerveja, o qual envolve operações de filtração para a remoção de componentes em suspensão (leveduras, resinas do lúpulo e complexos taninos-proteicos) e operações de modificação do sabor e aroma, padronização da cor e pasteurização. Então, o produto segue para o envase que pode ser realizado em barris, garrafas de vidro ou latas de alumínio (TSCHOEKE et al., 2018). A Figura 6 apresenta um fluxograma das etapas da produção de cerveja artesanal.

**Figura 6** - Fluxograma simplificado do processo produtivo da cerveja artesanal.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

Nesse processo o principal resíduo gerado é o bagaço de malte de cevada, proveniente da filtração do mosto, o qual é constituído basicamente pelas cascas da cevada maltada. Estima-se que a produção de 100 litros de cerveja gere cerca de 20 kg de bagaço de malte seco de cevada. Esse resíduo representa 85% do total de resíduos sólidos na fabricação da cerveja e, em alguns casos, as indústrias precisam pagar pelo manejo correto desse resíduo (LYNCH et al., 2016). No mundo, a produção média anual de bagaço de malte é de aproximadamente 39 milhões de toneladas e no Brasil, estima-se uma geração anual de 2 milhões de toneladas (JUCHEN et al., 2018).

Por possuir alto valor de fibras, proteínas e açúcares, o bagaço de malte é utilizado em produtos de panificação, como pães de forma e biscoitos, onde o incremento principalmente de

fibras no produto traz benefícios ao consumidor do ponto de vista nutricional e de funcionalidade (COSTA et al., 2019). Entretanto, essa aplicação é em pequena escala, pois é realizada, em sua maior parte, em residências. Assim, devido ao seu alto valor nutritivo, esse resíduo é normalmente comercializado para produção de ração animal, sendo a recomendação de dosagem desse resíduo na alimentação fixada em torno de 20% para atender as necessidades nutricionais dos animais (MARSARIOLI et al., 2019). Portanto, nota-se que ainda há a necessidade de buscar novas alternativas para destinação desse resíduo.

Cabe mencionar que as micro cervejarias representam atualmente o setor cervejeiro que mais cresce no Brasil e, com isso, são potenciais geradoras de resíduos do malte. Além disso, por não disporem dos recursos tecnológicos como as grandes cervejarias para disposição adequada desses resíduos, as micro cervejarias tendem a contribuir com uma destinação inadequada deles, desconsiderando questões ambientais e oportunidades de retorno. Em 2020 foram registradas 204 novas cervejarias no Brasil, chegando a um total de 1.383 cervejarias em todo país (MAPA, 2021). Esse aumento da produção causa uma preocupação em relação ao descarte dos resíduos gerados pelo processo de fabricação da cerveja. Isso torna a busca por formas de aproveitamento do resíduo do malte relevante no sentido de obter meios econômicos, sustentáveis e viáveis em sua aplicação que possam minimizar o montante desse resíduo que cresce a cada dia.

Entre possíveis aplicações para o bagaço de malte, tem sido considerado na literatura seu uso como adsorvente, seja como biomassa *in natura* ou como biocarvão, especialmente para corantes. A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos em que o bagaço de malte *in natura* ou biocarvões produzidos a partir desse resíduo foram utilizados como adsorventes de corantes a partir de matrizes aquosas.

**Tabela 1** - Adsorventes provenientes de bagaço de malte (in natura ou como biocarvões) aplicados para a remoção de corantes a partir de matrizes aquosas.

Adsorvente	Condições de Pirólise	Adsorvato	$q_e / (\text{mg g}^{-1})^a$	Referência
Bagaço de malte <i>in natura</i>	-	Corante Reativo Azul BF-5G	42,58	JUCHEN et al., 2018.
Bagaço de malte <i>in natura</i>	-	Corante Reativo Laranja TGL	23,2	FONTANA et al., 2016.
Biocarvão ativado por CO <sub>2</sub> a partir do bagaço de malte	Taxa Aquecimento: 10 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 800 °C. Tempo de Residência: 1 hora	Azul de metileno	161	FRANCISKI et al., 2018.
Biocarvão de bagaço de malte com a dopagem de nanopartículas de CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Temperatura de Pirólise: 350 °C. Tempo de Residência: 1 hora. Método de sol-gel para o suporte do catalisador no biocarvão	Rodamina B	Eficiência de remoção de 88% <sup>b</sup>	LEICHTWEIS et al., 2021

<sup>a</sup> Capacidade máxima de adsorção do material; <sup>b</sup> O estudo não reportou valores de  $q_e$ .

**Fonte:** Própria autora, 2023.

Com base nos trabalhos apresentados na Tabela 1, observa-se que há poucos trabalhos avaliando a aplicação da biomassa de resíduo de malte como adsorventes para corantes. Especialmente na utilização de biocarvões à base daquela biomassa, há uma lacuna na avaliação de formas de modificação do material (pré ou pós-pirólise) no sentido de obter novos materiais para aplicação como adsorventes para corantes.

## **2.6 A problemática ambiental da indústria têxtil**

A produção mundial de tintas têxteis é estimada em mais de 10.000 toneladas por ano e cerca de 100 toneladas/ano de corantes são liberados em água residuais. Isso decorre principalmente pelo fato de na etapa de tingimento uma grande quantidade de água ser utilizada para remover os corantes hidrolisados da fibra, o que aumenta a carga de corante nos efluentes que necessitam ser tratados antes de seu descarte na rede de esgoto (BENKHAYA et al., 2020).

Segundo a Associação Mineira de Defesa do Meio ambiente, a indústria têxtil gasta 93 bilhões de metros cúbicos de água por ano e, além desse elevado consumo, cerca de 20% da poluição industrial da água em todo mundo provém desse ramo (AMDA, 2018). O efluente proveniente dessa indústria é de alta toxicidade, cancerígeno e resistente à degradação microbiana, sendo a perda de corantes reativos para o efluente de cerca de 50% em sua forma hidrolisada e não fixada. Tais corantes, em contato com organismos vivos, podem bioacumular-se, levando à morte de animais aquáticos e afetando a cadeia alimentar. Além disso, a presença desses compostos reduz a penetração da radiação luminosa na água, causando alteração da atividade de fotossíntese, alterando, conseqüentemente, o equilíbrio natural da flora e da fauna (COLLIVIGNARELLI et al., 2019).

Diante das questões pontuadas acima, efluentes não tratados que contêm carga do tingimento têxtil ao atingir reservatórios e estações de tratamento de água constituem um problema ecológico grave. Neste contexto, há uma abundância de normas e regulamentações referente à disposição de efluentes em corpos d'água que tem gerado um grande impacto na indústria de corantes e correlatos. Pode-se mencionar, além da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), as normas ABNT, por exemplo, NBR 10.004/2004 – Classificação de Resíduos Sólidos e a resolução CONAMA 430/2011, que prevê os padrões para o lançamento de efluentes quanto aos limites dos padrões a serem mantidos no curso d'água após o ponto de lançamento de efluentes.

## **2.7 Impactos dos corantes à saúde humana**

Os riscos toxicológicos de corantes à saúde humana estão relacionados principalmente ao modo e ao tempo de exposição a eles. As principais vias de exposição humana aos corantes são a oral, podendo ocorrer na ingestão de alimentos, medicamentos ou água contaminada, e a

dérmica, podendo ocorrer por meio do contato dos corantes de tecidos e cosméticos com a pele (ZANONI et al., 2016).

A análise do grau de toxicidade oral dos corantes, medida por meio do LD<sub>50</sub> (50% da dose letal), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes apresenta toxicidade aguda (LD<sub>50</sub> < 5 g Kg<sup>-1</sup>), especialmente os corantes bis-azo e catiônicos. Tem sido mostrado que os corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados, são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. Já os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água, que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, nem todo o corante ou seus metabólitos mostram potencial de bioacumulação, sendo os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários atribuídos a suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (GUARATINI et al., 2000). Isto é, podem ocasionar mutações no DNA (ácido desoxirribonucleico) e/ou favorecer o desenvolvimento de tumores.

O DNA, juntamente com outros componentes celulares, pode ser modificado por substâncias eletrofílicas, tanto de origem exógena quanto endógena. As lesões geradas podem ser mutagênicas e contribuir para o processo de carcinogênese. Desse modo, os desvios significativos da estrutura da dupla hélice desempenham um papel relevante no metabolismo do DNA, sendo que algumas dessas lesões podem ser causadas por subprodutos intermediários ou do próprio metabolismo celular, enquanto outras ainda podem ser induzidas por agentes genotóxicos que estão presentes no meio ambiente, como ocorre com diversos corantes. A persistência ao dano devido a longa exposição pode resultar em alterações da infração genética ou dificultar processos vitais como a replicação e a transcrição do DNA (ZANONI et al., 2016).

Os corantes sintéticos que apresentam o grupo azo (-N=N-), amplamente utilizados pela indústria alimentícia, por exemplo, podem ser metabolizados pela microflora intestinal e se mostram mutagênicos. Estudos mais específicos, como por exemplo com o corante Green S, apontaram para o potencial mutagênico desse corante em camundongos após tratamento agudo, tendo aumentado a frequência de aberrações cromossômicas nas células da medula óssea (GUARATINI et al., 2000).

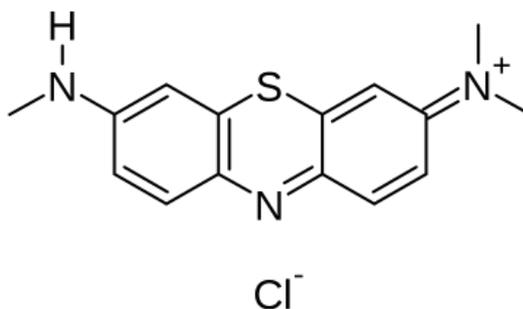
Adicionalmente, a exposição da pele e/ou do sistema respiratório a corantes também pode ser perigoso, pois eles podem ser absorvidos, promovendo sensibilização da pele ou das vias respiratórias. Por exemplo, dermatites de contato podem ser causadas por certos corantes

não incorporados totalmente à fibra, causando danos em áreas de grande proximidade entre o tecido e zonas da pele sujeitas à transpiração. E ainda, pode-se citar problemas respiratórios como sintomas de asma e rinites alérgicas (GUARATINI et al., 2000).

## 2.8 Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante catiônico, pertencente à classe das fenotiazinas, orgânico, aromático, heterocíclico e solúvel em solventes polares, como água e álcool. É o contaminante mais estudado em testes de adsorção, uma vez que serve como molécula modelo para o estudo da remoção de corantes orgânicos em solução aquosa, além de ser o corante mais utilizado no setor industrial para tingimento de acrílico, nylon, seda e lã, principalmente, na indústria têxtil (HE, J. et al, 2018). Estima-se que cerca de 10 a 15% do corante usado é perdido no efluente das unidades têxteis (DOD, R. et al., 2012). O azul de metileno possui como fórmula química  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ , massa molecular  $319,86 \text{ g mol}^{-1}$  e estrutura molecular representada na Figura 7.

**Figura 7** - Estrutura molecular do corante azul de metileno.



**Fonte:** Adaptado de FRANCISKI et al., 2018.

A exposição ao azul de metileno pode causar problemas de saúde em seres humanos como choque, vômito, icterícia, cianose e necrose tecidual. Dessa forma, a remoção de azul de metileno de efluentes industriais tornou-se um tópico de pesquisa relevante (HE, J. et al, 2018).

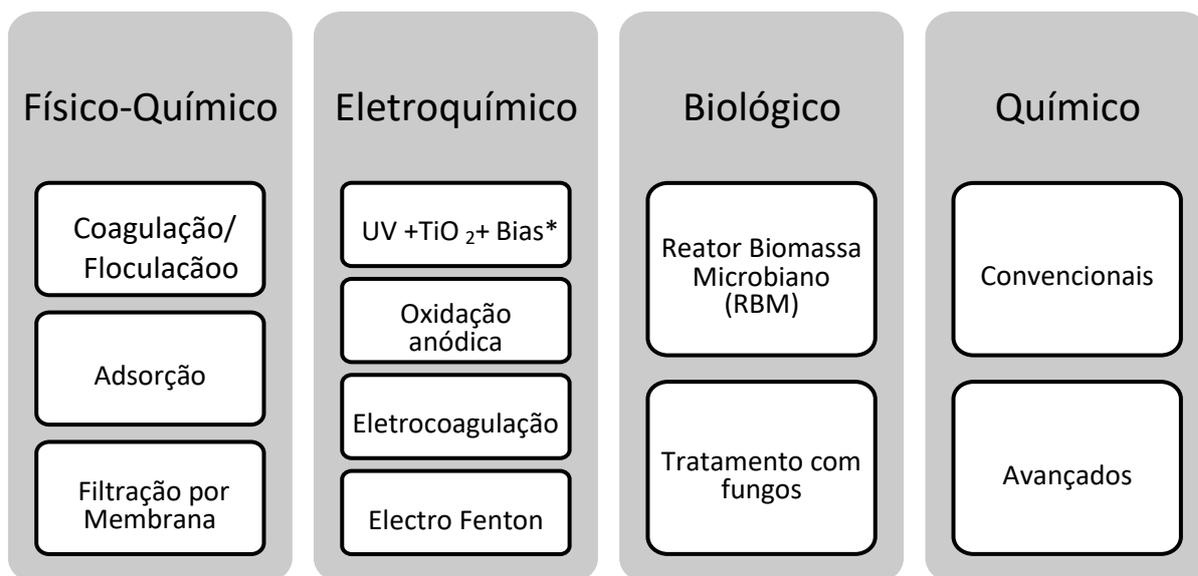
## 2.9 Métodos de tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos

Em sua maioria, os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas e estáveis, sendo projetados para resistir ao desbotamento sob várias condições como exposição

ao suor, à luz, à água, a produtos químicos diversos, incluindo agentes oxidantes, e ao ataque microbiano (DAI et al., 2018). Nesse sentido, o tratamento de efluentes ricos nesses compostos, visando à sua descoloração, usualmente requer mais de um tipo de método de tratamento.

Os métodos comumente propostos para o tratamento de efluentes contendo corantes podem ser classificados em processos biológicos, químicos, físico-químicos e eletroquímicos (COLLIVIGNARELLI et al., 2019). Na Figura 8 são apresentados alguns dos métodos propostos para tratamento de efluentes têxteis, visando a descoloração ou degradação de corantes de águas residuais, classificados segundo os aspectos físicos, químicos e biológicos do fenômeno no qual o método se baseia.

**Figura 8** - Exemplos de métodos de tratamento de efluentes têxteis.



\* polarização elétrica.

**Fonte:** Adaptado de COLLIVIGNARELLI et al., 2019.

A seguir são apresentados os principais fundamentos por trás da aplicação de alguns desses métodos no contexto de tratamento de efluentes têxteis.

#### *Processos Físico-químicos*

Os processos físico-químicos abrangem os métodos físicos de tratamento que são responsáveis pela remoção de sólidos em suspensão, areais, óleos e gorduras e os métodos

químicos que são responsáveis pela retirada de materiais coloidais, cor, turbidez, odor, alcalinidade, acidez e metais pesados. A Tabela 2 descreve as principais tecnologias baseadas em processos físico-químicos, bem como suas vantagens e desvantagens.

**Tabela 2** - Métodos de tratamento físico-químicos de efluentes de indústrias têxteis.

<b>Tecnologia</b>	<b>Princípio</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Coagulação/ Floculação</b>	Coagulação: processo químico que desestabiliza as suspensões coloidais pela neutralização de suas cargas. Floculação: processo físico de agregação de partículas coloidais	Processo simples, baixo custo	Alta produção de lodo
<b>Filtração por Membrana</b>	Uso de membranas como barreira para reter partículas de tamanho maior que o diâmetro de seus poros	Alta eficiência, resistência térmica	Vida curta, economicamente inviável
<b>Adsorção</b>	Uso de material poroso para reter superficialmente contaminantes presentes em um fluido	Processo simples, alta eficiência, baixo custo	Ineficaz para certos corantes, regeneração do adsorvente requer alto custo

**Fonte:** Própria autora, 2023.

### *Processos Eletroquímicos*

Os processos eletroquímicos consistem na eletrólise do efluente, com uma diferença de potencial elétrico que seja capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse, transformando os poluentes em substâncias mais simples, às vezes, até completa mineralização. A adição de reagente químicos é limitada à adição de substâncias que elevam a condutividade do meio (eletrólitos de suporte) (ALVES et al., 2010). A Tabela 3 descreve as principais tecnologias baseadas em processos eletroquímicos, bem como suas vantagens e desvantagens.

**Tabela 3** - Processos eletroquímicos aplicados a efluentes têxteis.

<b>Tecnologia</b>	<b>Princípio</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>UV + TiO<sub>2</sub> + bias*</b>	Baseado na exploração da reatividade fotoinduzida do dióxido de titânio que permite a formação de espécies oxidantes, como os radicais hidroxila.	Baixa temperatura de operação, baixo consumo de energia	Limitações para uso em larga escala. Alto custo.
<b>Oxidação anódica</b>	Adsorção de poluentes na superfície do anodo e seguido de sua decomposição por reação anódica de transferência de elétrons	Não requer uso de produtos químicos oxidantes. Não produz poluentes ou subprodutos tóxicos	Baixa estabilidade. Alto custo operacional
<b>Eletro-coagulação</b>	Desestabilização das cargas elétricas de coloides que permitem sua agregação.	Baixo custo, fácil manuseio, remoção de partículas coloidais, baixa produção de lama	Alto consumo de energia. Passivação na superfície dos eletrodos
<b>Electro Fenton</b>	Processo de oxidação que utiliza a ativação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com uso de metais de transição, por exemplo, o ferro.	Alta eficiência, simplicidade de operação	Riscos com transporte e armazenamento de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e uso de grandes quantidades de reagentes

\* polarização elétrica.

**Fonte:** Própria autora, 2023.

### *Processos Químicos*

Os métodos químicos consistem no tratamento do efluente com uso de reagentes químicos com alto potencial oxidante. Tais métodos existentes são classificados em convencional e avançado. Os métodos convencionais envolvem apenas transferência de fase, reduzem significativamente o volume do meio contaminado, mas não há a destruição dos poluentes; os métodos avançados caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila (TEIXEIRA et al., 2004). A Tabela 4 descreve as principais tecnologias baseadas em processos químicos, bem como suas vantagens e desvantagens.

**Tabela 4 - Processos químicos em tratamento de efluentes têxteis.**

Processo Químico	Conceito	Vantagens	Desvantagens	
<b>Métodos Convencionais</b>	<b>O<sub>3</sub> - ozônio</b>	Oxidante reage com as formas ionizadas e dissociadas de compostos orgânicos	Alto potencial redox. Produz uma oxidação direta e seletiva. Reação preferencial com as formas ionizadas e dissociadas dos compostos orgânicos	Formação de subprodutos tóxicos a partir de substâncias biodegradáveis presentes nos efluentes
	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de hidrogênio atua como agente oxidante contra moléculas orgânicas	Alto potencial redox permite ação contra moléculas orgânicas, incluindo corantes	Necessário o uso com outras combinações de métodos para aumentar sua eficiência
	<b>Cloro – baseado em reagentes</b>	Adição de compostos de cloro para reagir com grupos aminas de certos corantes.	Alta eficiência na remoção de corantes com grupo amino ou corantes azo, que representam consumo de 70% dos pigmentos produzidos no mundo	Menos eficiente na remoção de corantes reativos. Causa de potenciais problemas de saúde e ambientais
<b>Métodos Avançados</b>	<b>O<sub>3</sub> + (UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	O <sub>3</sub> absorve radiação UV entre 200 e 360 nm, gerando radicais hidroxila; com a adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ao processo há aumento da taxa de geração desses radicais, acelerando a degradação de poluentes	Elevado grau de desmineralização	Alto custo com a irradiação UV e reagentes
	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV</b>	O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> é fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300 nm, ocasionando a quebra da ligação O-O da molécula e gerando radicais hidroxila, que agem na degradação de espécies orgânicas	Alta eficiência para remoção de corantes reativos; alto poder desinfetante	Baixas vazões de efluente a ser tratado. Custo varia conforme tipo e corante presente
	<b>Processos Fenton</b>	Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) dissolvido na presença de íons ferro geram espécies fortemente oxidantes para degradar ou destruir uma variedade de poluentes orgânicos	Operação simples e flexível, facilidade de manuseio, uso de produtos químicos de baixo custo e ausência de entrada de energia	Não alcança a mineralização total dos poluentes orgânicos. Necessidade de grandes quantidades de reagentes, alto custo.
	<b>Oxidação Úmida</b>	Uso de ar ou oxigênio puro (O <sub>2</sub> ), em condições particulares de temperatura (150-350 °C) e pressão (60-250 bar), em efluentes para oxidar substâncias cromóforas	A água nas condições particulares do processo permanece no estado líquido, otimizando o contato entre o substrato e agente oxidante	Baixa eficiência em corantes azo

**Fonte:** Própria autora, 2023.

## *Processos Biológicos*

Os processos biológicos envolvem a remoção de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão com formação de lodo, a partir do uso de agentes biológicos como, por exemplo, enzimas, algas, bactérias e protozoários (ALVES et al., 2010). No caso de tratamento de efluentes contendo corantes usando tais métodos, diversos fatores que afetam a descoloração do efluente são o tipo e concentração de corante, tempo de contato, concentração de biomassa e toxicidade do corante. Possui como vantagem a produção do biogás, que pode ser reaproveitado para produzir calor e energia, reduzindo os custos de energia na planta de operação.

Apesar dos vários métodos existentes, devido à alta variabilidade e complexidade dos compostos presentes nos efluentes têxteis, especialmente dos corantes, a eficiência de um processo pode ser variada para diferentes efluentes, sendo necessários estudos constantes que visem a melhoria e aumentem a versatilidade dos métodos. Dentre esses métodos, a adsorção tem atraído grande atenção devido à sua viabilidade técnica, flexibilidade e simplicidade de operação, havendo grande apelo pelo desenvolvimento de novos adsorventes.

### **2.10 Uso de biocarvões como adsorventes para a remoção de corantes**

A adsorção é um fenômeno de superfície que consiste na concentração preferencial de um soluto na região interfacial de um sistema em comparação à sua concentração nas fases em contato. Quando as fases em contato são um líquido e um sólido, a adsorção do soluto na interface sólido-líquido pode possibilitar a separação deste a partir da fase líquida onde estava inicialmente concentrado. Nesse caso, diz-se que o soluto se adsorve sobre a fase sólida, denominada adsorvente, sendo a eficiência do processo de adsorção dependente de diversos aspectos como a área superficial específica do adsorvente, a natureza dos grupos químicos presentes em sua superfície, bem como das propriedades do soluto a ser adsorvido (adsorvato) e das propriedades da fase líquida como pH, temperatura e força iônica (NASCIMENTO et al., 2014). Os biocarvões, devido suas propriedades de elevada área superficial, alta porosidade e diversidade de grupos funcionais superficiais têm sido propostos como adsorventes para diversas classes de solutos, entre as quais estão os corantes. A Tabela 5 apresenta alguns estudos recentes em que biocarvões foram utilizados com o objetivo de remover corantes a partir de soluções aquosas.

**Tabela 5** - Biocarvões como adsorventes para a Remoção de Corantes.

Biocarvão	Condições de Pirólise	Adsorvato	q <sub>e</sub> / (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
<b>Resíduo de Lama Vermelha com palha de milho</b>	Taxa de Aquecimento: 10 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 700 °C. Tempo de Residência: 2 horas	Preto ácido Preto amino	69,293 87,364	GAO et al., 2021.
<b>Casca de Batata</b>	Taxa de Aquecimento: 27 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 800 °C. Tempo de Residência: 1 hora	Azul Cibacron P3R	270,3	BOUHADJRA et al., 2021.
<b>Cavacos de Madeira carregado com Ferro</b>	Temperatura de Pirólise: 600 °C. Tempo de Residência: 4 horas	Vermelho reativo 120	90,1	FENG et al., 2021.
<b>Ossos de galinha modificado com magnetita</b>	Temperatura de Pirólise: 500 °C. Tempo de Residência: 2 horas	Rodamina B	113,31	OLADIPO et al., 2018.
<b>Repolho coreano</b>	Taxa de Aquecimento: 10 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 500 °C. Tempo de Residência: 1 hora	Violeta Cristal	1304	SEWU et al., 2017.
<b>Esterco de Vaca</b>	Taxa de Aquecimento: 5 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 500 °C. Tempo de Residência: 3 horas	Azul de metileno	17,506	AHMAD et al., 2020.
<b>Casca de árvore modificada com sais metálicos de FeCl<sub>3</sub></b>	Taxa de Aquecimento: 27 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 500 °C. Tempo de Residência: 1 hora	Vermelho do Congo	130	NGUYEN et al., 2021.
<b>Casca da tapioca com quitosana dopada com enxofre</b>	Temperatura de Pirólise: 600 °C. Tempo de Residência: 2 horas	Verde Malaquita Rodamina B	53,35 40,86	VIGNESHWARAN et al., 2021
<b>Raiz de lótus</b>	Taxa de Aquecimento: 4 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 800 °C. Tempo de Residência: 4 horas	Laranja de Metila	320	HOU et al., 2021.
<b>Cascas da Noz-Pecã</b>	Taxa de Aquecimento: 10 °C min <sup>-1</sup> . Temperatura de Pirólise: 800 °C. Tempo de Residência: 1 hora	Vermelho Reativo 141	130	ZAZYCKI, et al., 2018.

\* Capacidade máxima de adsorção do material.

**Fonte:** Própria autora, 2023.

O processo de adsorção a partir de tais materiais se torna algo promissor, uma vez que, em comparação com outras técnicas, possuem baixo custo, disponibilidade, facilidade de implementação e operação, alta eficiência de remoção e capacidade de regeneração (ZAZYCKI

et al., 2018). Além disso, a avaliação do efeito de novas formas de modificação do material na produção do biocarvão sobre a capacidade de adsorção do material é um aspecto que pode ajudar na compreensão dos mecanismos de adsorção envolvendo esse tipo de material.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

É objetivo geral desse trabalho estudar o comportamento de adsorção do corante azul de metileno sobre biocarvões modificados produzidos a partir do resíduo de malte gerado na produção de cerveja.

#### **3.2 Objetivos específicos**

São objetivos específicos desse trabalho:

- Obter e preparar a biomassa a partir do resíduo de malte gerado na produção de cerveja;
- Produzir biocarvão a partir da biomassa preparada;
- Modificar o biocarvão obtido da biomassa preparada usando diferentes tratamentos ácidos;
- Realizar o pré-tratamento da biomassa com surfactante e sais de metais para a produção de biocarvões;
- Caracterizar os materiais obtidos utilizando diferentes técnicas espectroscópicas e análises químicas;
- Avaliar o efeito do pH sobre a adsorção do corante azul de metileno nos biocarvões produzidos;
- Realizar estudos de cinética e isoterma de adsorção do corante azul de metileno sobre os biocarvões;
- Aplicar diferentes modelos de cinética e isoterma aos dados obtidos a fim de compreender o processo adsorptivo;
- Avaliar as interações intermoleculares entre a superfície do biocarvão e o corante de forma a compreender os mecanismos de adsorção envolvidos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

A Tabela 6 apresenta os reagentes utilizados no desenvolvimento desse trabalho, com os seus respectivos teores e fornecedores. O preparo de todas as soluções foi com uso de água destilada.

**Tabela 6** - Reagentes utilizados, suas fórmulas químicas, teores e fornecedores.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Hidróxido de sódio	NaOH	99%	Synth
Ácido Clorídrico	HCl	37%	Neon
Cloreto de Sódio	NaCl	98%	Merck
Brometo de Cetiltrimetilamônio	CTAB	99,5%	Vetec
Azul de Metileno	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	99%	Labsynth
Ácido Fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%	Synth
Ácido Cítrico Anidro	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	99%	Synth
Cloreto de Manganês (II)	MnCl <sub>2</sub>	98%	Êxodo Científica
Cloreto de Cobalto (II)	CoCl <sub>2</sub>	98%	Êxodo Científica

Fonte: Própria autora, 2023.

O resíduo de bagaço do malte de cevada foi obtido da cervejaria artesanal Kampai Bier, localizada na cidade de Lagoa Santa-MG. O resíduo foi coletado após a filtração do mosto cervejeiro, o qual consiste na mistura obtida após o processo de fermentação alcoólica do malte de cevada por ação de levedura e adição do lúpulo.

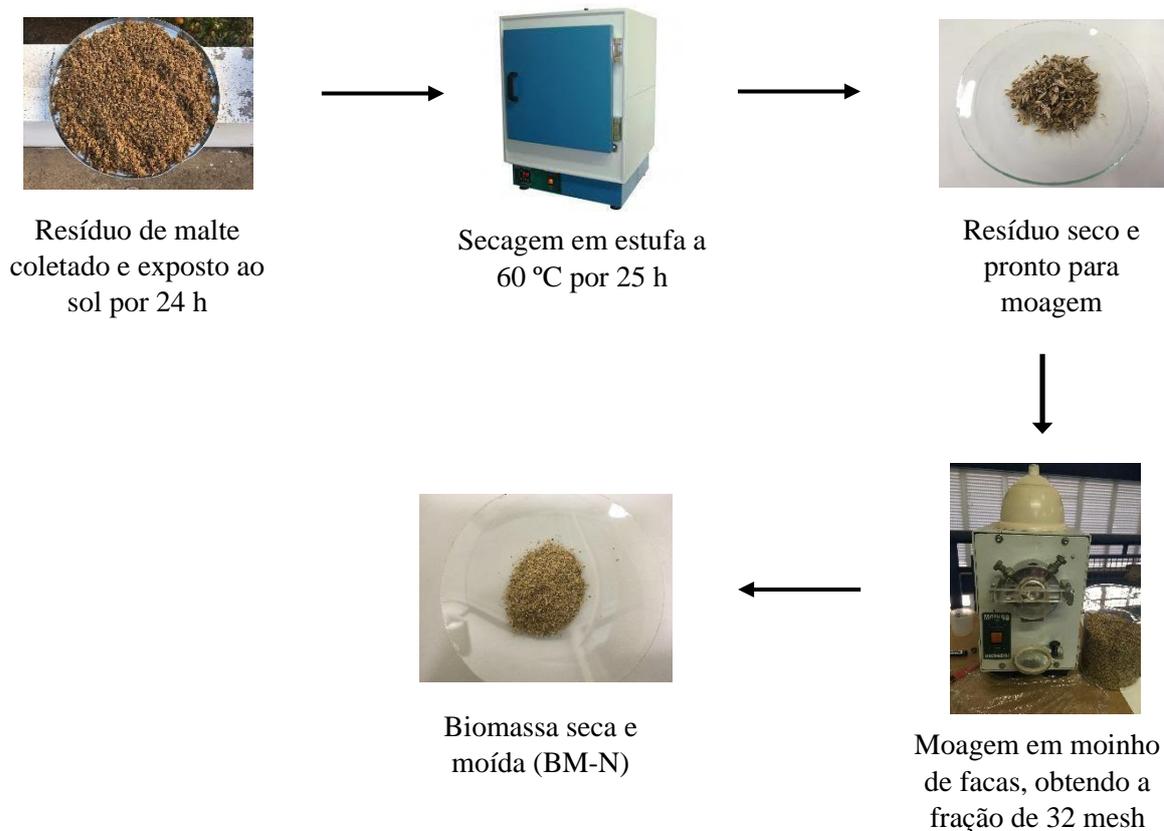
### 4.2 Obtenção dos materiais adsorventes

#### 4.2.1 Preparo da biomassa *in natura*

O resíduo de bagaço do malte da cevada, sem nenhum tratamento prévio, foi inicialmente exposto ao sol durante 24 horas para remover o excesso de umidade e logo após

foi submetido a um processo de secagem em estufa a 60 °C por 25 horas. O material seco foi processado em um moinho de facas (Modelo MA048 – Marconi), obtendo-se a fração de 32 mesh. O material obtido foi armazenado em dessecador e posteriormente utilizado para o preparo dos biocarvões. A Figura 9 apresenta um fluxograma das etapas de preparo da biomassa *in natura* (BM-N).

**Figura 9** - Fluxograma de preparo da biomassa *in natura* a partir do resíduo de malte.



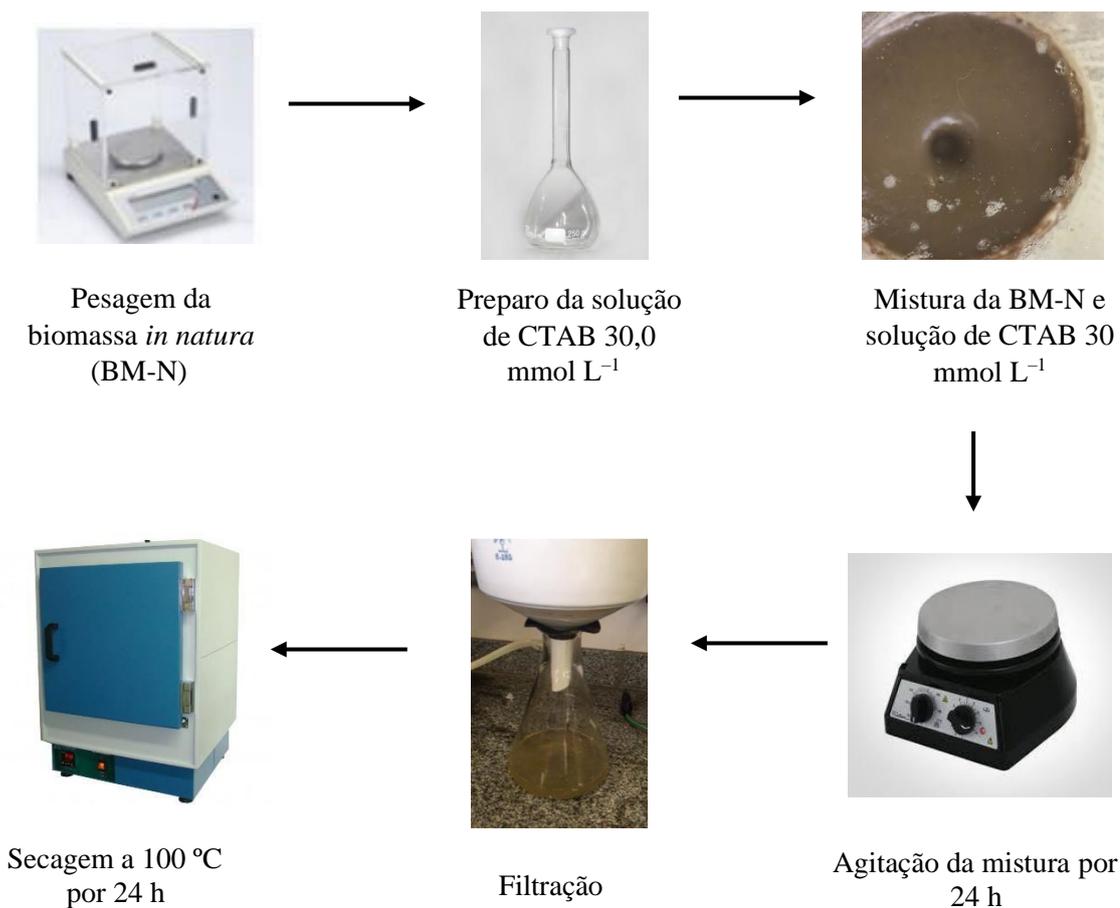
**Fonte:** Própria autora, 2023.

#### 4.2.2 Preparo da biomassa modificada com surfactante CTAB

Para obter a biomassa modificada com surfactante, 75 g da biomassa *in natura* (BM-N) foi colocada em contato com 50 mL de uma solução do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 30,0 mmol L<sup>-1</sup>, em pH 9,0. A mistura obtida foi mantida em agitação constante durante 24 horas e filtrada utilizando um sistema de filtração a vácuo. O material sólido retido no filtro, com aspecto pastoso, foi seco em estufa a 100 °C durante 48

horas e, posteriormente, armazenado em dessecador. O material obtido, nomeado BM-CTAB, foi então utilizado para produção de biocarvão. A Figura 10 apresenta um fluxograma das etapas de obtenção da biomassa modificada com surfactante CTAB.

**Figura 10** - Fluxograma de preparo da biomassa modificada com CTAB (BM-CTAB) a partir da biomassa *in natura* (BM-N).



**Fonte:** Própria autora, 2023.

#### 4.2.3 Análise termogravimétrica da biomassa *in natura* e modificada com CTAB

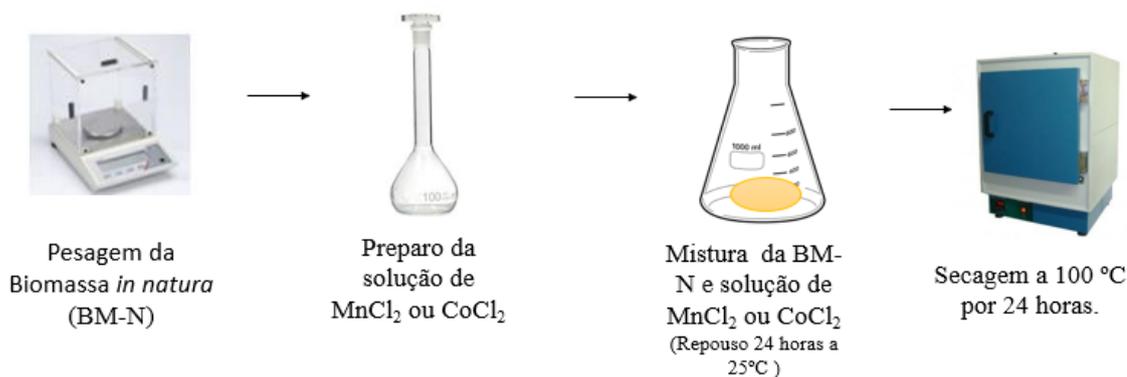
Análises termogravimétricas do bagaço de malte *in natura* (BM-N) e do bagaço de malte modificado com CTAB (BM-CTAB) foram realizadas usando um analisador termogravimétrico (TGA Q5000, TA Instruments, USA), a fim de estabelecer as condições de pirólise para produção dos biocarvões. As condições experimentais de análise utilizadas foram: massa de amostra de 10,0 mg; taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>; vazão volumétrica de 50

mL min<sup>-1</sup>; atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) ou atmosfera oxidante (ar). As análises foram realizadas utilizando-se um cadinho de alumina.

#### 4.2.4 Preparo das biomassas modificadas com sais metálicos

Para modificação da biomassa *in natura* (BM-N) com os sais metálicos MnCl<sub>2</sub> ou CoCl<sub>2</sub> procedeu-se conforme fluxograma apresentado na Figura 11. Inicialmente foi definido a proporção de agente modificante para a massa de biomassa a ser tratada, sendo esse valor previamente estabelecido como 0,0025 mol do agente modificante para cada grama de biomassa. Essa proporção foi baseada em estudos anteriores do grupo de pesquisa. Para cada modificação realizada foram utilizadas aproximadamente 30 g de biomassa. A massa adequada de agente modificante foi adicionada em um béquer com posterior adição de 125 g de água. O agente modificante foi solubilizado e, em seguida, a biomassa foi adicionada ao sistema, permanecendo a mistura em repouso e à temperatura ambiente por 24 h. Finalmente, a mistura foi transferida para uma cápsula de evaporação, que foi deixada em estufa por 24 h, à 60 °C, para secagem do material. As biomassas modificadas e secas, nomeadas BM-MnCl<sub>2</sub> e BM-CoCl<sub>2</sub>, seguiram para o processo de pirólise para produção dos biocarvões.

**Figura 11** - Fluxograma do preparo das biomassas modificadas com sais metálicos.



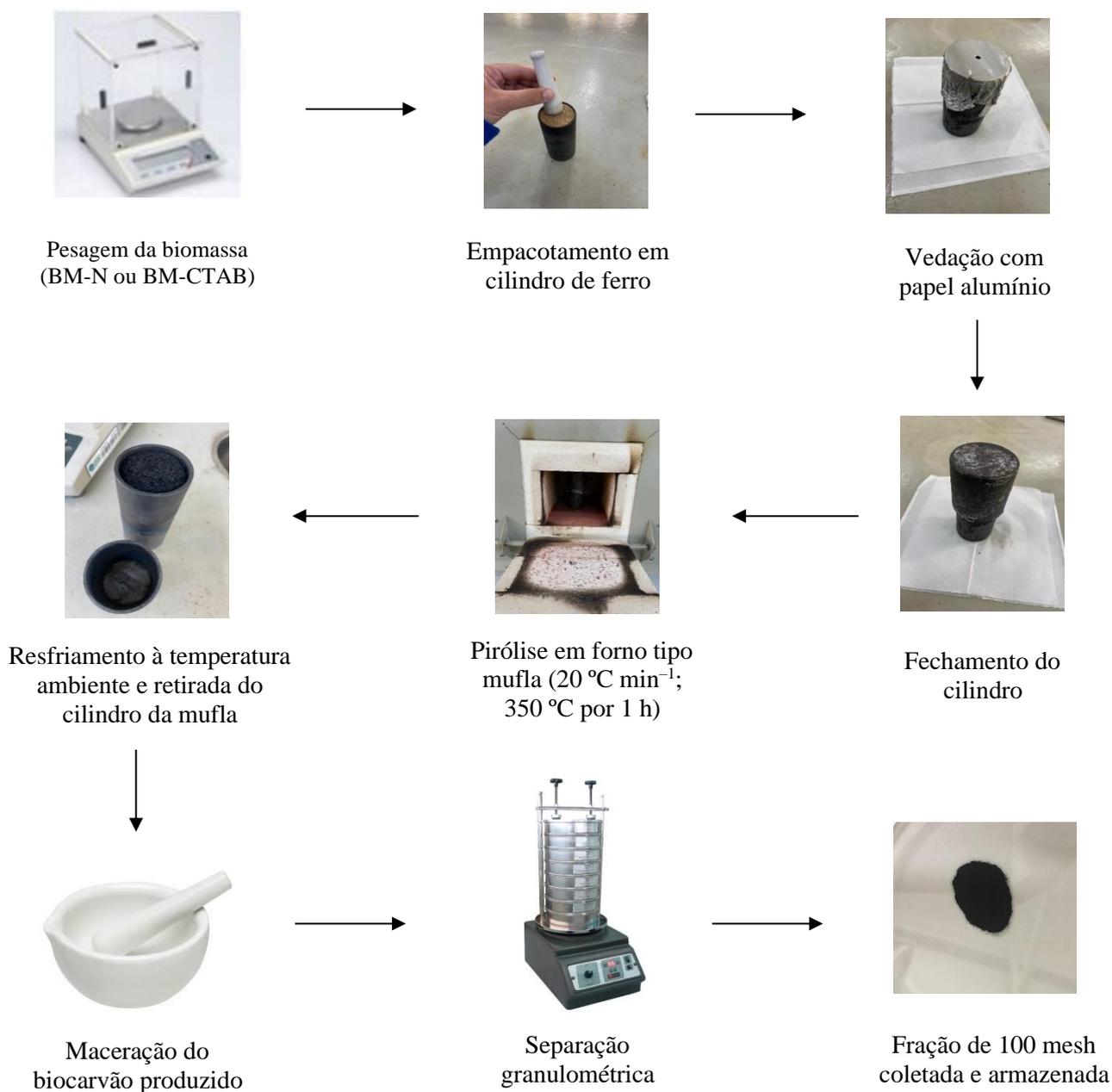
**Fonte:** Própria Autora, 2023.

## 4.2.5 Obtenção dos biocarvões

### 4.2.5.1 Obtenção de BC e BC-CTAB

Para a produção dos biocarvões a partir da biomassa *in natura* (BM-N) e da biomassa modificada com CTAB (BM-CTAB), estas foram submetidas a um processo de pirólise utilizando um forno tipo mufla, conforme descrito a seguir. Uma massa do material foi empacotada em um cilindro de ferro fechado e vedado com papel alumínio, a fim de gerar um ambiente de atmosfera controlada, isto é, com baixo nível de oxigênio. O cilindro contendo a respectiva biomassa foi levado para mufla (SP-1200, SPLabor), onde foi aquecido a uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até uma temperatura final de pirólise de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por 1 h. Após esse tempo, o cilindro contendo cada biomassa foi resfriado à temperatura ambiente e o biocarvão obtido para cada modificação foi transferido para um almofariz para maceração. Após maceração, procedeu-se com a separação, em peneira, das frações de 100 mesh, as quais foram armazenadas em dessecador. O procedimento foi realizado em duplicata para o biocarvão obtido a partir da biomassa *in natura* (BM-N). Os biocarvões obtidos a partir das biomassas BM-N e BM-CTAB foram denominados BC e BC-CTAB, respectivamente. A Figura 12 apresenta um fluxograma das etapas de obtenção desses biocarvões.

**Figura 12** - Fluxograma de preparo dos biocarvões a partir da biomassa *in natura* (BM-N) e da biomassa modificada com CTAB (BM-CTAB).



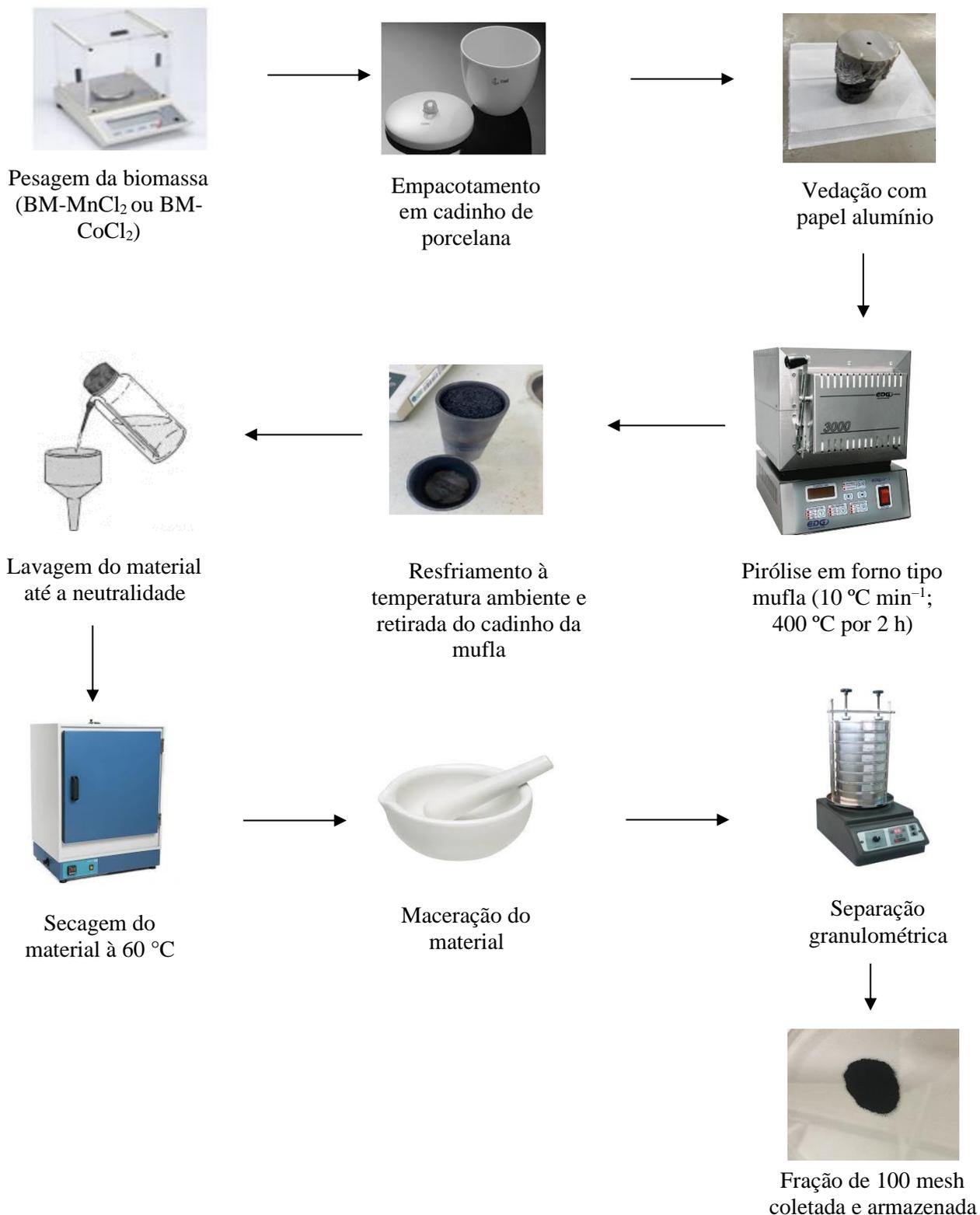
**Fonte:** Própria autora, 2023.

#### 4.2.5.2 Obtenção de BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>

Para a produção dos biocarvões a partir da biomassa modificada com cloreto de manganês (BM-MnCl<sub>2</sub>) e da biomassa modificada com cloreto de cobalto (BM-CoCl<sub>2</sub>), estas

foram submetidas a um processo de pirólise utilizando um forno tipo mufla, conforme descrito a seguir. Cada biomassa modificada foi introduzida no interior de dois cadinhos de porcelana de mesmo diâmetro com auxílio de um pistilo para compactação. Após completamente preenchidos, os dois cadinhos foram sobrepostos de forma a encapsular todo o material. Uma folha de papel alumínio foi utilizada para envolver o sistema e minimizar a troca de oxigênio com o meio externo. Em seguida, o sistema foi colocado num forno mufla (EDG 3000 3P), com as seguintes condições de pirólise: taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , tempo de residência de 2 h e temperatura final de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após resfriar naturalmente à temperatura ambiente, os cadinhos foram retirados da mufla, os biocarvões foram removidos, pesados, lavados com água deionizada até condição de neutralidade e secos em estufa à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O biocarvão obtido para cada modificação foi transferido para um almofariz para maceração. Após maceração, procedeu-se com a separação, em peneira, das frações de 100 mesh, as quais foram armazenadas em dessecador. Os biocarvões obtidos a partir das biomassas BM-MnCl<sub>2</sub> e BM-CoCl<sub>2</sub> foram denominados BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>, respectivamente. A Figura 13 apresenta o fluxograma das etapas de obtenção desses biocarvões.

**Figura 13** - Fluxograma de preparo dos biocarvões a partir da biomassa modificada com cloreto de manganês (BM-MnCl<sub>2</sub>) ou com cloreto de cobalto (BM-CoCl<sub>2</sub>).

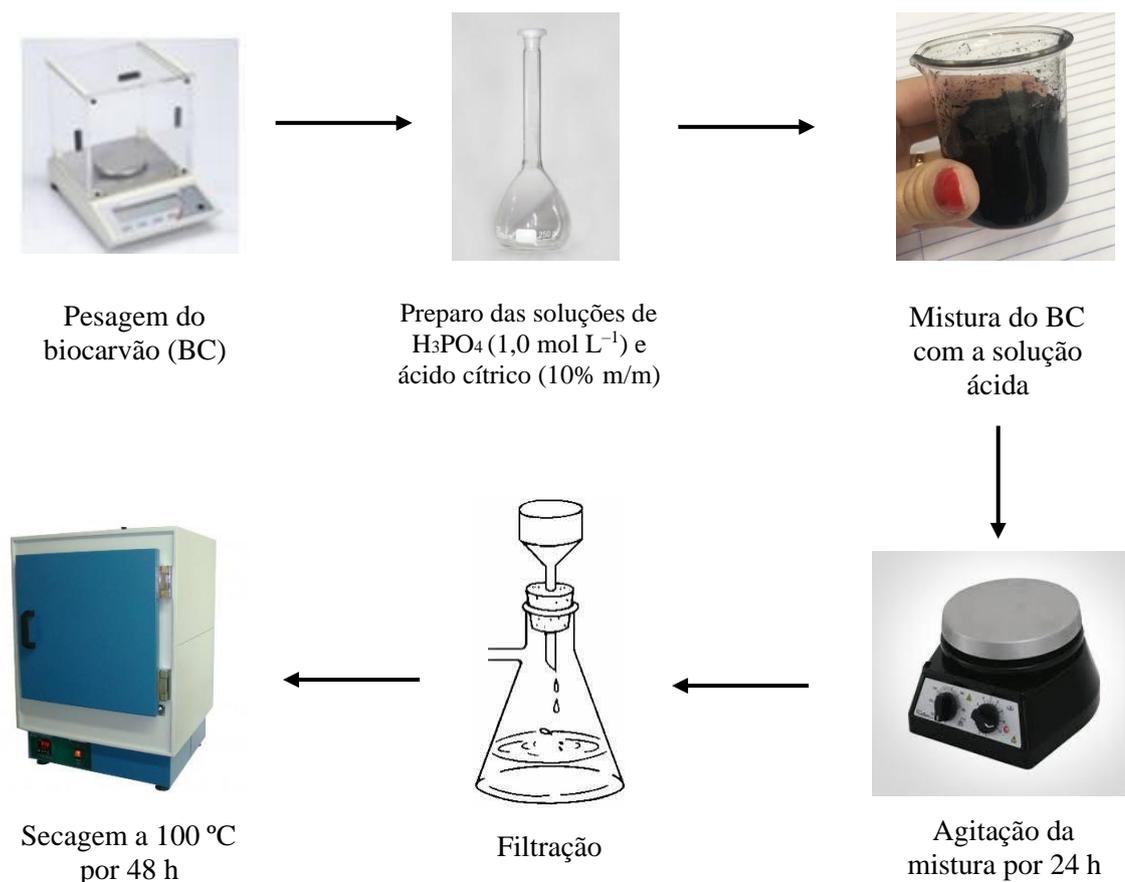


**Fonte:** Própria autora, 2023.

#### 4.2.6 Modificação ácida do biocarvão BC pós-pirólise

Biocarvões modificados com ácidos fosfórico ou cítrico foram obtidos da seguinte forma: 50 mL de solução de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou 20 mL de solução de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 10% m/m) foram colocados em contato com 2,0 g do biocarvão produzido a partir de biomassa *in natura* (BC) durante 24 h sob agitação constante. Após agitação, a mistura foi filtrada utilizando um sistema de filtração a vácuo e o filtrado foi lavado até a água de lavagem apresentar pH próximo da neutralidade. O material sólido retido no filtro foi seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 48 h e, posteriormente, armazenado em dessecador. Os materiais obtidos foram nomeados BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$  e BC-AcC. A Figura 14 apresenta um fluxograma das etapas de obtenção dos biocarvões modificados em meio ácido (BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$  e BC-AcC).

**Figura 14** - Fluxograma de preparo dos biocarvões BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$  e BC-AcC a partir da modificação ácida pós-pirólise do biocarvão BC.



Fonte: Própria autora, 2023.

### 4.3 Caracterização dos materiais

#### 4.3.1 Ponto de carga zero (PZC)

Os pontos de carga zero (PCZ) dos diferentes biocarvões obtidos foram determinados pelo método de adição de sólido. Em um erlenmeyer de 125 mL contendo 20 mg de cada material foram adicionados 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH ajustado em 3,0; 5,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 ou 12,0 (pH<sub>inicial</sub>). O sistema obtido foi vedado e mantido sob agitação em uma incubadora shaker com controle de temperatura (TECNAL TE-424) a 150 rpm e 25 °C durante 24 h. Após esse tempo, o sobrenadante foi recolhido e teve seu pH medido (pH<sub>final</sub>). Então, um gráfico de ΔpH (pH<sub>final</sub> – pH<sub>inicial</sub>) versus pH inicial foi obtido e o PCZ de cada material foi definido como o valor de pH inicial no qual a curva interceptou o eixo das abscissas. Os experimentos foram feitos em duplicata e os ajustes de pH das soluções foram feitos com soluções de NaOH ou HCl, ambas com concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Medições de pH foram realizadas em um pHmetro (HI2221 – Hanna Instruments).

#### 4.3.2 Número de funções ácidas e básicas

Para determinar o número de funções ácidas e básicas dos biocarvões produzidos, utilizou-se a titulação condutimétrica em acordo com a metodologia proposta por Rodríguez-Laguna (2015). As curvas condutimétricas foram obtidas em um condutivímetro (MS TECNOPON), com um sistema de porta amostra encamisado para controle de temperatura, o qual foi realizado por um banho termostático (LUCADEMA). Para cada biocarvão, cerca de 0,150 g de material foi misturado com 70,00 mL de uma solução de HCl 0,03189 mol L<sup>-1</sup>, no interior da cela de amostra do condutivímetro, registrando-se a condutividade da dispersão quando o valor dessa permaneceu constante. Então, a mistura foi titulada com solução de NaOH 0,1953 mol L<sup>-1</sup> adicionando-se alíquotas de 0,150 ou 0,300 mL, até que o volume total de titulante adicionado fosse de cerca de 21 mL. Experimentos de branco foram igualmente realizados na ausência dos biocarvões.

A condutividade elétrica de cada dispersão foi corrigida ( $K_{\text{corrigida}}$ ) em função do volume de NaOH adicionado, de acordo com a Equação 01:

$$K_{\text{corrigida}} = \frac{K(V_i+V)}{V_i} \quad \text{Eq. 01}$$

em que  $K$  é a condutividade elétrica medida ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) para cada valor de volume  $V$  (mL) da solução titulante adicionado ao sistema e  $V_i$  é o volume inicial da solução aquosa de HCl (mL).

#### **4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR**

Análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de avaliar os possíveis grupos funcionais presentes na superfície da biomassa *in natura* (BM-N) e nos biocarvões obtidos (BC, BC-CTAB, BC-AcC, BC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>). Os espectros FTIR foram obtidos em um espectrômetro Varian 600-IR Series operado no modo de reflexão total atenuada. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e varredura de 32 scans.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)**

Para avaliação da morfologia e composição química de superfície dos biocarvões produzidos, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura de ultra alta resolução (CLARA - Tescan) com sistema de análise de energia dispersiva de raios-X acoplado, empregando uma tensão de 5k eV e 20k eV, respectivamente. Análises foram conduzidas para os materiais BC, BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>. Para preparo das amostras, cerca de 8 mg dos biocarvões foram colocados sobre suportes de alumínio cobertos com fita de carbono dupla face, e em seguida foram deixados sob vácuo e banho de carbono.

### **4.4 Estudos de Adsorção**

Baseados nos resultados de caracterização química dos materiais obtidos e em testes preliminares para avaliar o potencial de adsorção dos mesmos frente ao corante azul de metileno como adsorvato, os estudos de adsorção se restringiram aos biocarvões BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>.

#### **4.4.1 Efeito de pH**

O efeito do pH na adsorção do corante azul de metileno sobre os materiais BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub> foi avaliado procedendo-se como descrito a seguir. Inicialmente, 20 mL de solução contendo o corante com concentração 10  $\text{mg L}^{-1}$ , em pH 3,0, 5,0, 8,0 ou 10,0, foram colocados

em contato com 4 mg de cada adsorvente. O sistema obtido foi vedado e mantido sob agitação em uma incubadora shaker com controle de temperatura (TECNAL TE-424) a 150 rpm e 25 °C durante 10 horas. Ao término desse período, os sistemas foram transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL e centrifugados a 5000 rpm durante 10 min (EXCELSA MOD 280). Por fim, o sobrenadante foi recolhido para análise da concentração do corante usando espectroscopia UV/Visível (UV1800 Shimadzu). Análises foram realizadas em 616 nm. Experimentos foram realizados em duplicata e os ajustes de pH das soluções foram feitos com soluções de NaOH ou HCl. Medições de pH foram realizadas em um pHmetro (HI2221 – Hanna Instruments).

A capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de cada biocarvão, em cada valor de pH, foi calculada a partir da Equação 02:

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{m} \cdot V \quad \text{Eq. 02}$$

em que  $C_0$  e  $C_f$  são as concentrações de azul de metileno no início e após o tempo de contato do sobrenadante com o adsorvente, em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume do sobrenadante, em L, e  $m$  é a massa de adsorvente (g).

#### 4.4.2 Cinética de Adsorção

Para cada biocarvão (BC-MnCl<sub>2</sub> ou BC-CoCl<sub>2</sub>), 20 mL de solução do corante azul de metileno com concentração 15  $\text{mg L}^{-1}$  foram adicionados a erlenmeyers de 125 mL contendo 4 mg do material. Então, os sistemas foram submetidos à agitação a 150 rpm em uma incubadora shaker com controle de temperatura (TE-424, Tecnal) por diferentes intervalos de tempo (0,5, 1, 3, 7, 12, 15, 19, 24, 36, 48, 64 h) para o BC-CoCl<sub>2</sub> e (0,5, 1, 3, 7, 12, 15, 19, 24, 36, 48, 64, 70 e 96 h) para o BC-MnCl<sub>2</sub>, a 25 °C. Ao término de cada período, os sistemas foram transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL e centrifugados em uma centrífuga (EXCELSA MOD 280) a 5000 rpm durante 10 min. Por fim, o sobrenadante foi recolhido para análise da concentração do corante usando espectroscopia UV/Visível (UV-1800 Shimadzu). Análises foram realizadas em 616 nm. Experimentos foram feitos em triplicata e a capacidade de

adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) foi calculada pela Equação 02, em que  $q_e$  foi substituído por  $q_t$  e  $C_f$  é a concentração de corante no sobrenadante, no tempo  $t$ .

#### 4.4.3 Isotermas de Adsorção

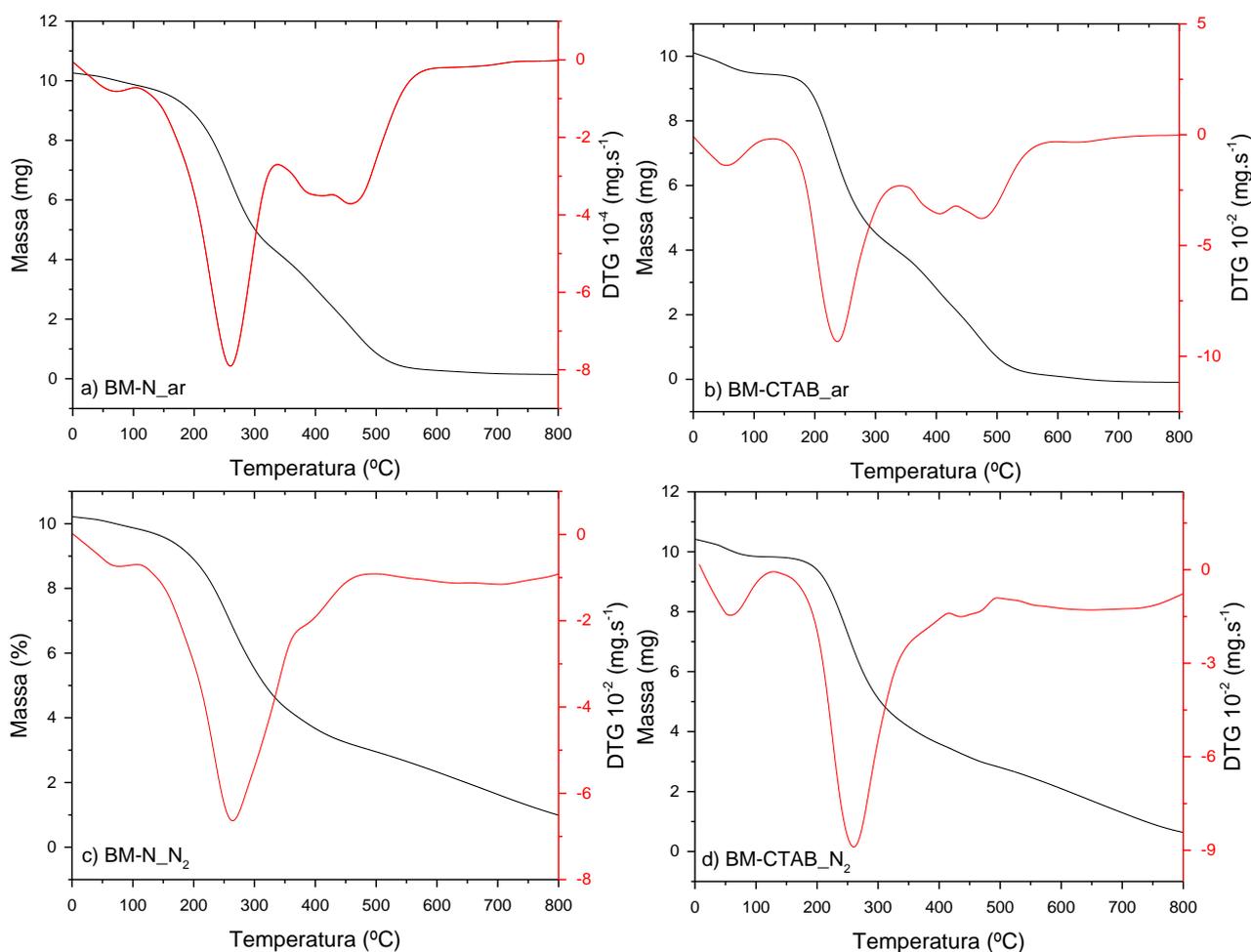
Para cada biocarvão (BC-MnCl<sub>2</sub> ou BC-CoCl<sub>2</sub>), 20 mL de solução do corante (3, 6, 12, 18, 24, 36, 48 ou 64 mg L<sup>-1</sup>), foram adicionados a erlenmeyers de 125 mL contendo 4 mg do material. Então, os sistemas foram submetidos à agitação a 150 rpm em uma incubadora shaker com controle de temperatura (TE-424, Tecnal) por 48 h e 70 h utilizando o BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>, respectivamente, a 25 °C. Ao término desse período, os sistemas foram transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL e centrifugados em uma centrífuga (EXCELSA MOD 280) a 5000 rpm durante 10 min. Por fim, o sobrenadante foi recolhido para análise da concentração do corante usando espectroscopia UV/Visível (UV-1800 Shimadzu). Análises foram realizadas em 616 nm. Experimentos foram feitos em duplicata e a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) foi calculada pela Equação 02, em que  $C_f$  é a concentração de equilíbrio do corante no sobrenadante.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Termogravimétrica

A Figura 15 apresenta as curvas de TGA e DTG para as amostras de BM-N e BM-CTAB, obtidas em atmosfera inerte e oxidante.

**Figura 15** - Curvas de TGA e DTG das biomassas em atmosfera inerte ( $N_2$ ) ou oxidante (ar):  
a) BM-N em ar; b) BM-CTAB em ar; c) BM-N em  $N_2$ ; d) BM-CTAB em  $N_2$



**Fonte:** Própria autora, 2023.

De forma geral, os perfis de decomposição térmica dos materiais BM-N e BM-CTAB, para ambas as atmosferas utilizadas, foram semelhantes entre si, sendo verificados 4 estágios principais de degradação térmica. As temperaturas em torno das quais estes eventos são observados foram determinadas a partir dos mínimos das curvas de DTG e são apresentadas na Tabela 7.

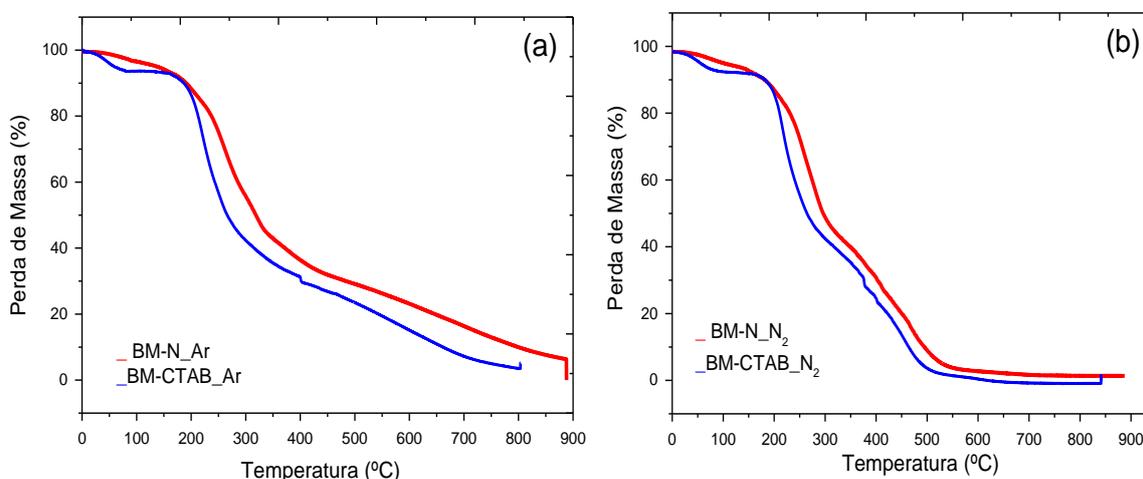
**Tabela 7** - Temperaturas de degradação térmica de BM-N e BM-CTAB.

Atmosfera	Amostra	T <sub>1</sub> / °C	T <sub>2</sub> / °C	T <sub>3</sub> / °C	T <sub>4</sub> / °C
Ar	BM-N	82	288	493	687
	BM-CTAB	62	268	511	653
N <sub>2</sub>	BM-N	92	290	428	718
	BM-CTAB	63	275	453	665

Fonte: Própria autora, 2023.

O primeiro estágio de perda de massa, observado em temperaturas menores que 150 °C, é associado à perda de componentes voláteis de baixa massa molecular e de umidade. O segundo estágio, que ocorre na faixa de temperatura em torno de 268-290 °C, associa-se com a degradação de hemicelulose, enquanto o terceiro estágio, em torno de 428-511 °C, relaciona-se com a decomposição térmica da celulose. O último estágio, em temperaturas mais elevadas, está associado com a decomposição térmica da lignina (SCHNEIDER et al., 2018; GUILHEN et al., 2018). Destaca-se que em relação ao estágio de degradação da lignina, esta ocorreu numa faixa de temperatura mais ampla, se estendendo até 900 °C, quando a atmosfera foi de N<sub>2</sub>, o que está associado à ausência de um agente oxidante que possa reagir especificamente com os grupos da lignina (GIOLITO et al., 2004). A Figura 16 mostra a comparação das curvas de TGA cada biomassa, nas diferentes atmosferas.

**Figura 16** - Comparação das curvas de TGA das amostras de BM-N e BM-CTAB em a) atmosfera de ar e em b) atmosfera de N<sub>2</sub>.



Fonte: Própria autora, 2023.

Observa-se que a modificação da biomassa com CTAB diminuiu levemente as temperaturas em torno das quais foram observados o primeiro e o segundo eventos de degradação térmica (Tabela 7), o que pode ser justificado pela impregnação do CTAB na superfície da amostra, o qual é degradado no início do processo de degradação térmica, uma vez que o surfactante CTAB possui uma temperatura de decomposição térmica em torno de 232 °C (HASHEMI et al., 2019).

A partir da análise termogravimétrica realizada definiu-se a temperatura final para o processo de pirólise das biomassas BM-N e BM-CTAB como sendo 350 °C, uma vez que nessa temperatura já ocorre a decomposição dos constituintes da biomassa lignocelulósica, bem como se espera que em temperaturas de pirólise mais baixas se tenha um biocarvão mais rico em grupos funcionais (HASHEMI et al., 2019, HLAING et al., 2016).

## 5.2 Produção e rendimento dos biocarvões

Após o resíduo de bagaço do malte da cevada ser submetido aos processos de secagem, moagem e peneiramento, foi obtido uma biomassa seca (BM-N) de aspecto como aquele registrado na Figura 17.

**Figura 17** - Resíduo de bagaço do malte da cevada seco, moído e peneirado (32 mesh).

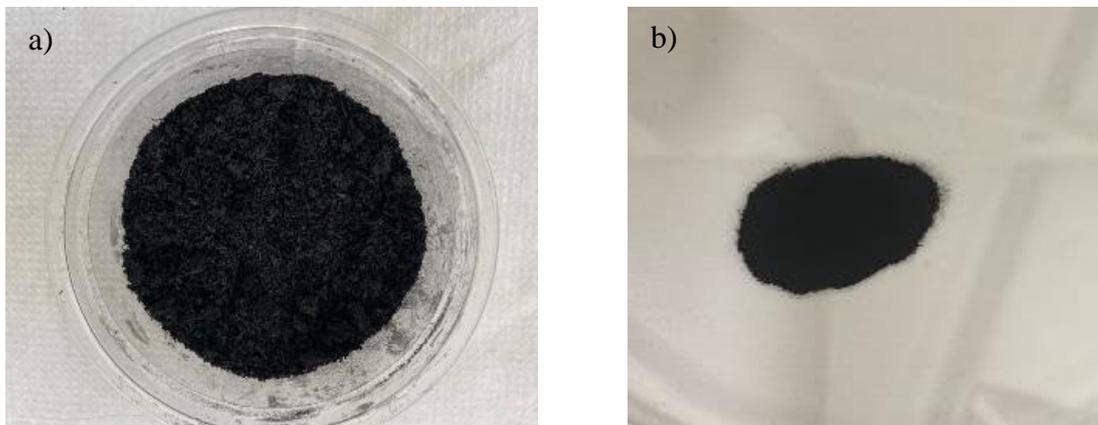


**Fonte:** Própria autora, 2023.

A pirólise da biomassa *in natura* (BM-N) gerou o biocarvão (BC) de aspecto como aquele da Figura 18a, que após maceração e separação granulométrica em peneira de 100 mesh

levou à obtenção de um pó fino de aspecto como aquele da Figura 18b (para todos os biocarvões produzidos os mesmos aspectos foram observados).

**Figura 18** - Biocarvão obtido a partir do resíduo de bagaço do malte da cevada: a) material após pirólise e b) fração de 100 mesh separada após maceração.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

Os rendimentos na produção dos biocarvões foram determinados a partir da razão entre a massa de biocarvão obtida ao final do processo de pirólise e a massa de material de partida pirolisada. A Tabela 8 apresenta os rendimentos obtidos para o biocarvão BC para o qual a etapa de produção foi realizada em duplicata.

**Tabela 8** - Rendimentos obtidos no processo de produção do biocarvão obtido a partir da biomassa do resíduo de malte in natura (BC).

<b>Experimento</b>	<b>Massa de biomassa (g)</b>	<b>Massa de biocarvão (g)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>1</b>	105,48	38,71	36,71
<b>2</b>	87,54	32,18	36,76

**Fonte:** Própria autora, 2023.

Para ambas as amostras de biocarvão produzidas, os rendimentos na pirólise foram os mesmos, indicando que o controle sobre as condições de produção do biocarvão foi adequado e permitiu a reprodutibilidade em processos de produção independentes. É possível observar uma perda de aproximadamente 63% da biomassa, a qual é atribuída à perda de componentes voláteis, decorrentes principalmente de reações de craqueamento que favorecem a formação de

compostos orgânicos de baixa massa molecular durante o aquecimento da biomassa (KARAM et al., 2021).

O rendimento obtido (~37%) é coerente com aquele reportado para produção de biocarvões a partir da biomassa do bagaço de malte. Por exemplo, MACHADO et al. (2020), usando um reator tubular de quartzo horizontal, alimentado com N<sub>2</sub> a 150 mL min<sup>-1</sup> e com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até uma temperatura final de 500 °C, mantida durante 10 minutos, obtiveram rendimento de 29,7% na produção de biocarvão a partir do bagaço de malte com ativação física e química. FRANCISKI et al. (2018), usando o mesmo modelo de reator, alimentado com N<sub>2</sub> a 250 mL min<sup>-1</sup> e com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 800 °C, mantido por 60 min, por meio de ativação física utilizando CO<sub>2</sub>, obtiveram rendimento de 25% na produção de biocarvão do bagaço de malte. Entretanto deve-se atentar que o rendimento na produção de biocarvões é um parâmetro complexo de ser comparado diretamente, mesmo com biomassas similares, pois depende de uma série de parâmetros como taxa de aquecimento, temperatura final de pirólise, tipo de forno, entre outros.

Para a produção do biocarvão proveniente da biomassa modificada com surfactante CTAB (BC-CTAB), a partir de 90,52 g da biomassa BM-CTAB obteve-se 29,09 g do biocarvão (BC-CTAB), o que levou a um rendimento de 32,14%. Esse rendimento foi inferior àquele da produção do biocarvão obtido a partir da biomassa *in natura*, o que está associado à diminuição da fração mássica de material lignocelulósico na amostra pirolisada devido ao surfactante impregnado, o qual possui baixa temperatura de degradação térmica.

Para a produção dos biocarvões modificados com sais de metais, a partir de 30 g das biomassas modificadas, BM-MnCl<sub>2</sub> e BM-CoCl<sub>2</sub>, obteve-se 12,07 e 13,76 g de BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>, com rendimentos de 41 e 48%, respectivamente. Esses resultados são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Rendimentos dos biocarvões obtidos na produção de BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>.

<b>Biocarvão</b>	<b>Massa de biomassa (g)</b>	<b>Massa de biocarvão (g)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>BC-MnCl<sub>2</sub></b>	29,48	12,07	40,95
<b>BC-CoCl<sub>2</sub></b>	28,85	13,76	47,68

**Fonte:** Própria autora, 2023.

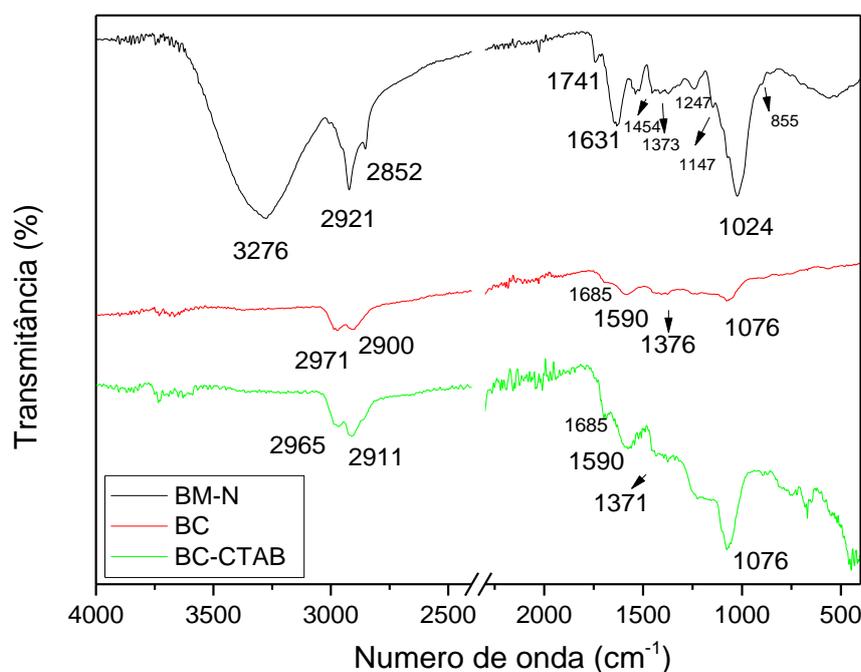
Observa-se que o rendimento dos biocarvões modificados com os sais de metais foram bem superiores em comparação aos demais biocarvões obtidos, mesmo com uma temperatura de pirólise levemente maior. Isso se deve à redução da fração mássica de material lignocelulósico na amostra pirolisada causada pela incorporação dos sais de metal. Estes não são termicamente decompostos na temperatura em que os biocarvões foram produzidos, contribuindo para um maior rendimento na pirólise.

### 5.3 Caracterização dos biocarvões

#### 5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

Espectros de infravermelho da biomassa *in natura* (BM-N), do biocarvão (BC), do biocarvão modificado com surfactante (BC-CTAB), dos biocarvões modificados com ácidos (BC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e BC-AcC) e dos biocarvões modificados com sais (BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>) foram obtidos a fim de se realizar uma análise qualitativa dos grupos funcionais presentes na superfície desses materiais. Na Figura 19, os espectros FTIR dos materiais BC e BC-CTAB são comparados com o espectro da biomassa *in natura*.

**Figura 19** - Espectros FTIR da biomassa *in natura* (BM-N), do biocarvão de resíduo de malte (BC) e do biocarvão obtido da biomassa modificada com surfactante (BC-CTAB).



Fonte: Própria autora, 2023.

O espectro infravermelho da biomassa *in natura* (BM-N) exibe bandas características observadas em outras biomassas lignocelulósicas, essencialmente constituídas por celulose, hemicelulose e lignina. A banda larga em torno de  $3276\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação O-H, associada à presença de grupos hidroxilas nas estruturas da celulose, hemicelulose e lignina, além de grupos fenólicos presentes na estrutura da lignina. As bandas em  $2921$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação C-H de cadeias alifáticas ( $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ ). Bandas em  $1454$  e  $1373\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao dobramento da ligação C-H em grupos metileno e metila, respectivamente. As bandas em  $1242$ ,  $1147$ ,  $1024$  e  $855\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de C-O-C, de éteres dialquílicos e arílicos. A banda em  $1741\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de alongamento C=O altamente conjugado. Além disso, a banda em  $1631\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C=C de anéis aromáticos (ZAZYCKI, 2018). Esses resultados são similares, por exemplo, com os reportados por FONTANA et al. (2016) e MACHADO et al. (2020), para a biomassa proveniente de bagaço de malte.

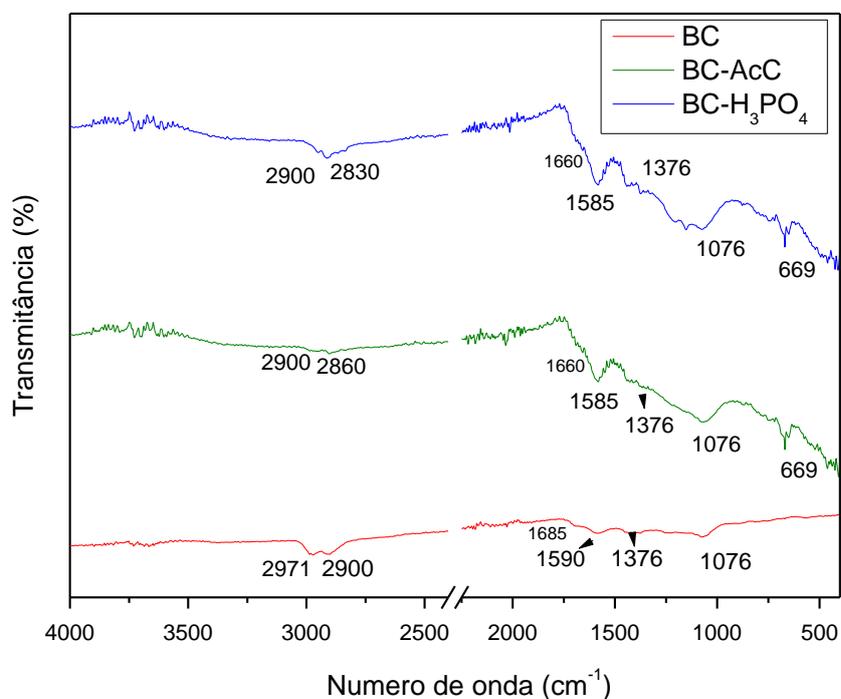
Ao analisar o espectro infravermelho do biocarvão (BC) é possível verificar que a pirólise da biomassa alterou a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão. A banda ampla em torno de  $3276\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1741\text{ cm}^{-1}$ , presentes no espectro da biomassa, desapareceram no espectro do biocarvão, indicando a perda de grupos funcionais oxigenados, especialmente hidroxilas ligadas à cadeia alifática da celulose e hemicelulose, grupos fenólicos da lignina e grupos C=O. Apesar disso, a banda em  $1590\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento de C=O de grupo carboxilato. As bandas em  $2971$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento da ligação C-H de cadeias alifáticas, e a banda em  $1376\text{ cm}^{-1}$ , associada ao dobramento da ligação C-H em grupo metila são observadas. A banda em torno de  $1076\text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento de C-O-C, de éteres dialquílicos e arílicos. A banda em torno de  $1685\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C=C de anéis aromáticos (BOUHADJRA, 2021), principalmente, presente na estrutura da lignina que não é decomposta na temperatura de pirólise analisada.

Na análise do espectro do biocarvão proveniente da biomassa modificada com o surfactante (BC-CTAB), o espectro apresentou apenas pequenas alterações quando comparado ao espectro do BC. A banda em torno de  $3276\text{ cm}^{-1}$  presente na biomassa também não é observada no espectro do BC-CTAB, mas as bandas atribuídas ao estiramento da ligação C-H de cadeias alifáticas no espectro BC também são observadas no espectro do BC-CTAB. Estas,

no entanto, aparecem levemente deslocadas, sendo observadas em 2965 e 2911  $\text{cm}^{-1}$ . A banda associada ao dobramento da ligação C-H de grupo metila também é observada em 1371  $\text{cm}^{-1}$  e a banda associada ao estiramento de C-O-C, de éteres dialquílicos e arílicos, aparece em torno de 1076  $\text{cm}^{-1}$  (LI et al., 2018). Ainda, observa-se a presença da banda em torno de 1685  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à ligação C=C de anéis aromáticos.

A Figura 20 apresenta os espectros FTIR dos materiais modificados com ácidos juntamente com o espectro FTIR do material BC, a fim de avaliar se essa modificação levou à incorporação de grupos oxigenados no material.

**Figura 20** - Espectros FTIR do biocarvão de resíduo de malte (BC) e dos biocarvões modificados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e ácido cítrico (BC-AcC).



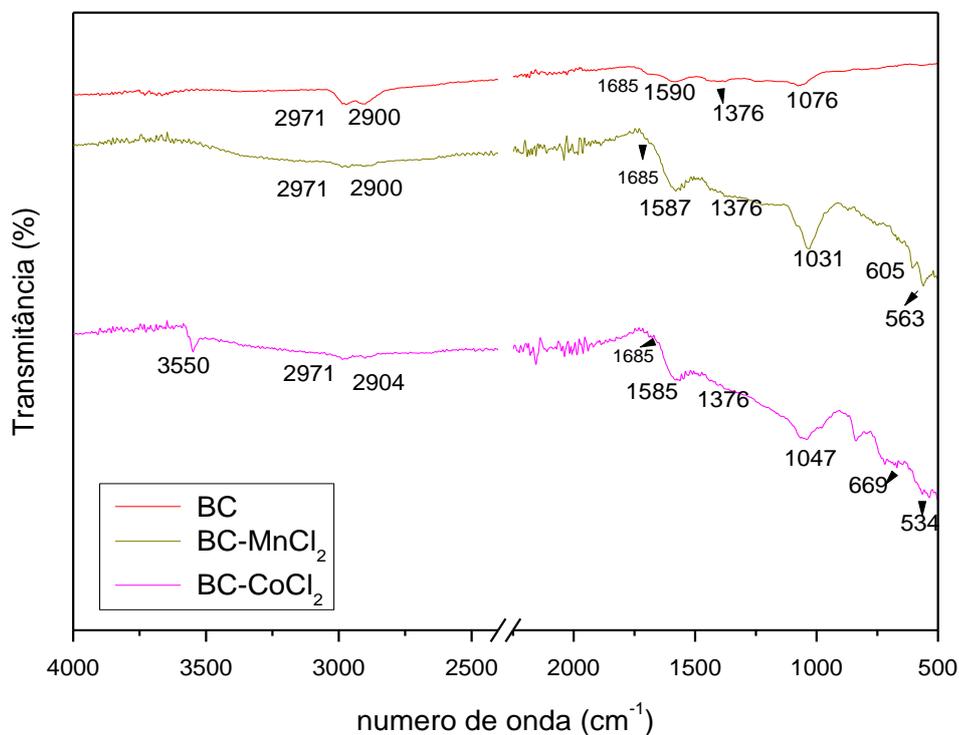
**Fonte:** Própria autora, 2023.

Na comparação dos espectros dos biocarvões modificados com ácido fosfórico (BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e com ácido cítrico (BC-AcC) com o espectro do biocarvão BC, as bandas desse último são mantidas nos espectros dos materiais modificados com ácido, com algumas diferenças a destacar. As bandas em 2971 e 2900  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do BC, atribuídas ao estiramento da ligação C-H de cadeias alifáticas, aparecem deslocadas nos espectros do BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$  e do BC-AcC, sendo observadas em 2900 e 2830  $\text{cm}^{-1}$  para o primeiro e em 2900 e 2860  $\text{cm}^{-1}$  para o segundo. A banda associada ao dobramento da ligação C-H de grupo metila é observada em

1376  $\text{cm}^{-1}$  para os três materiais. A banda em 1590  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento da ligação C=O de grupo carboxilato (LOPES et al., 2021) no BC também está presente nos espectros do BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$  e do BC-AcC, sendo observadas em maior intensidade em 1585  $\text{cm}^{-1}$ . Este resultado pode ser associado ao efeito da modificação realizada. A banda em torno de 1660  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C=C de anéis aromáticos, como observada para o BC em 1685  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, a banda em torno de 1076  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento de C-O-C de éteres dialquílicos e arílicos também são observadas para os três materiais. Por fim, uma banda em torno de 669  $\text{cm}^{-1}$  é observada nos biocarvões modificados em meio ácido, estando presente em baixa intensidade no espectro do BC. Esta é associada ao estiramento da ligação -CH=CH-.

A Figura 21 compara os espectros FTIR dos materiais produzidos a partir da biomassa modificada com os sais de metais ( $\text{MnCl}_2$  ou  $\text{CoCl}_2$ ) com o espectro do material BC.

**Figura 21** - Espectros FTIR do biocarvão de resíduo de malte (BC) e dos biocarvões produzidos da biomassa modificada com cloreto de manganês (BC- $\text{MnCl}_2$ ) e cloreto de Cobalto (BC- $\text{CoCl}_2$ ).



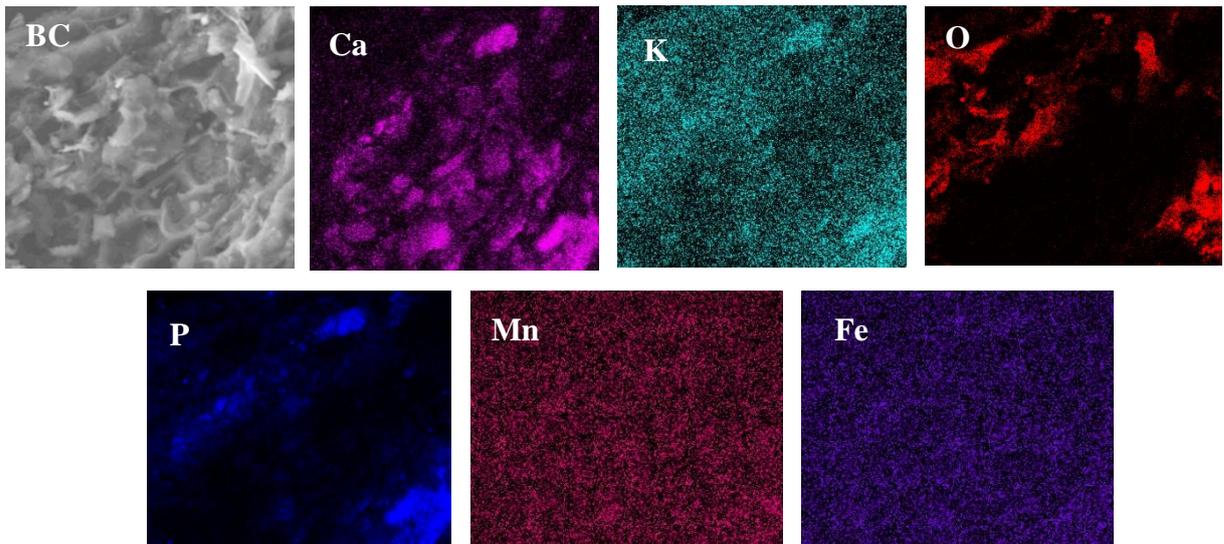
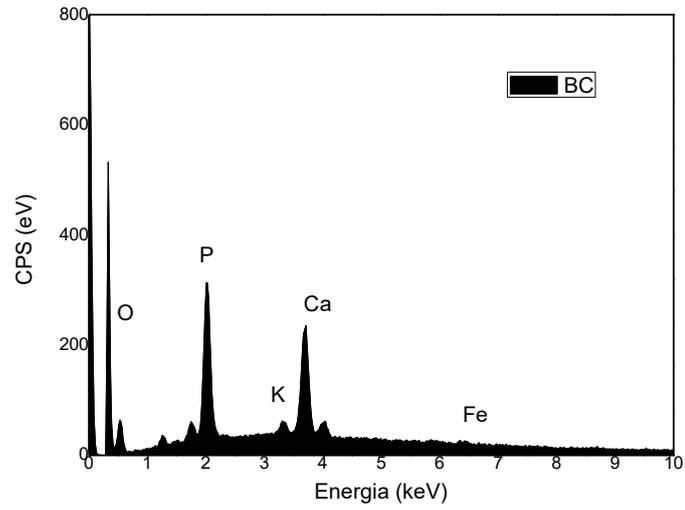
Fonte: Própria autora, 2023.

Os espectros de infravermelho dos biocarvões BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub> (Figura 21) são similares ao espectro do biocarvão BC em relação às bandas já destacadas anteriormente no espectro do BC, com algumas mudanças de intensidade relativa e deslocamentos de bandas. Destaca-se os deslocamentos ocorridos na banda localizada em 1076 cm<sup>-1</sup> (espectro do BC) que apareceu em 1031 e 1047 cm<sup>-1</sup> para BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub> respectivamente, atribuídas ao estiramento de C-O-C, bem como o aparecimento de novas bandas em torno de 563 cm<sup>-1</sup> no espectro do BC-MnCl<sub>2</sub>, atribuída à ligação Mn-O (LIU et al., 2019), e em 534 cm<sup>-1</sup> no espectro do BC-CoCl<sub>2</sub>, atribuída à ligação Co-O, (HE et al., 2022). que confirmaram a impregnação do metal na superfície do material. A banda em 1590 cm<sup>-1</sup>, associada ao estiramento da ligação C=O de grupo carboxilato presente no BC, também está presente para o BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub> em 1587 e 1585 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, a banda em torno de 3550 cm<sup>-1</sup>, presente no espectro do BC-CoCl<sub>2</sub>, pode ser atribuída aos grupos O-H em ponte que ligam aglomerados metálicos na estrutura do material (OLIVEIRA et al, 2023). A banda em torno de 1685 cm<sup>-1</sup>, que permaneceu nos materiais após modificação, que pode ser atribuída à ligação C=C de anéis aromáticos (BOUHADJRA, 2021).

### **5.3.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)**

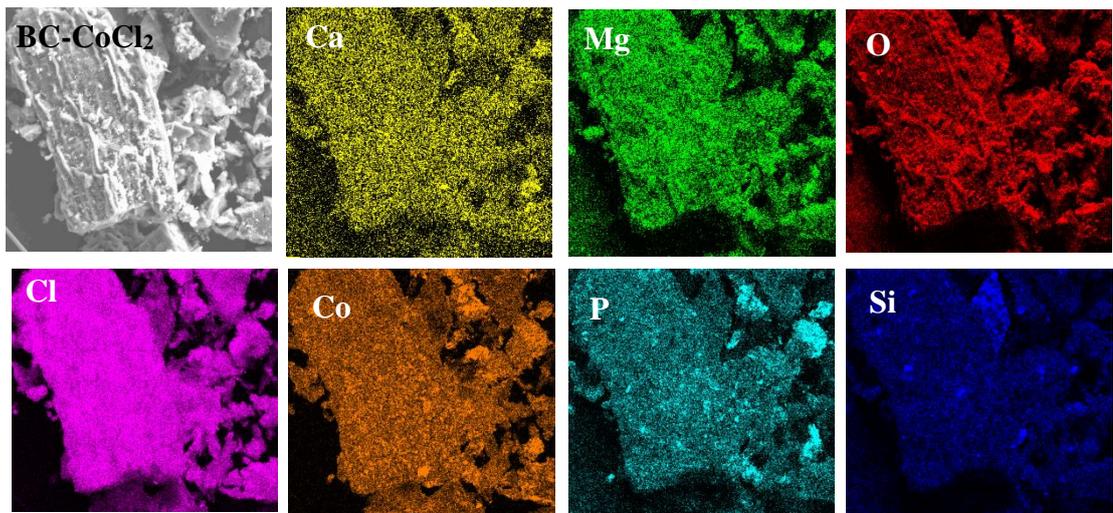
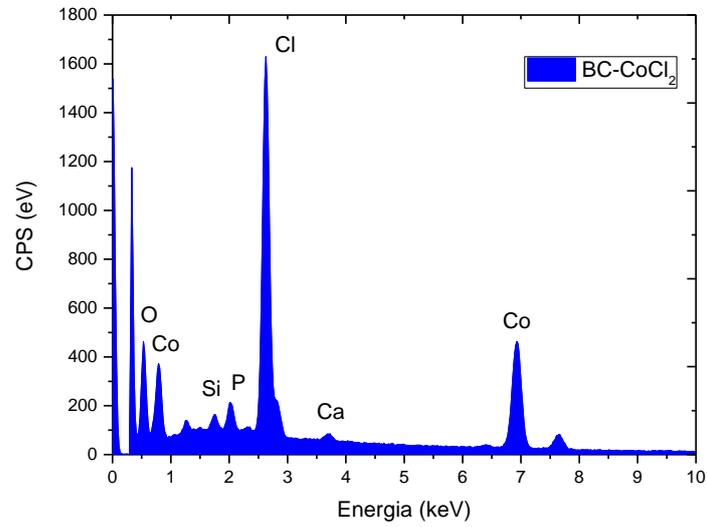
A presença dos metais na estrutura do biocarvão pode ser confirmada por meio da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que apontou a presença dos elementos Co e Mn na estrutura dos materiais pré-modificados com CoCl<sub>2</sub> e MnCl<sub>2</sub>, respectivamente, ao contrário do que foi verificado a partir da análise de EDS realizada para o biocarvão sem modificação (BC) que apresentou em sua estrutura elementos como Ca, K, O, P e Fe. As Figuras 22-24 apresentam os resultados das análises de EDS para os três materiais em questão.

**Figura 22** - Resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para o BC.



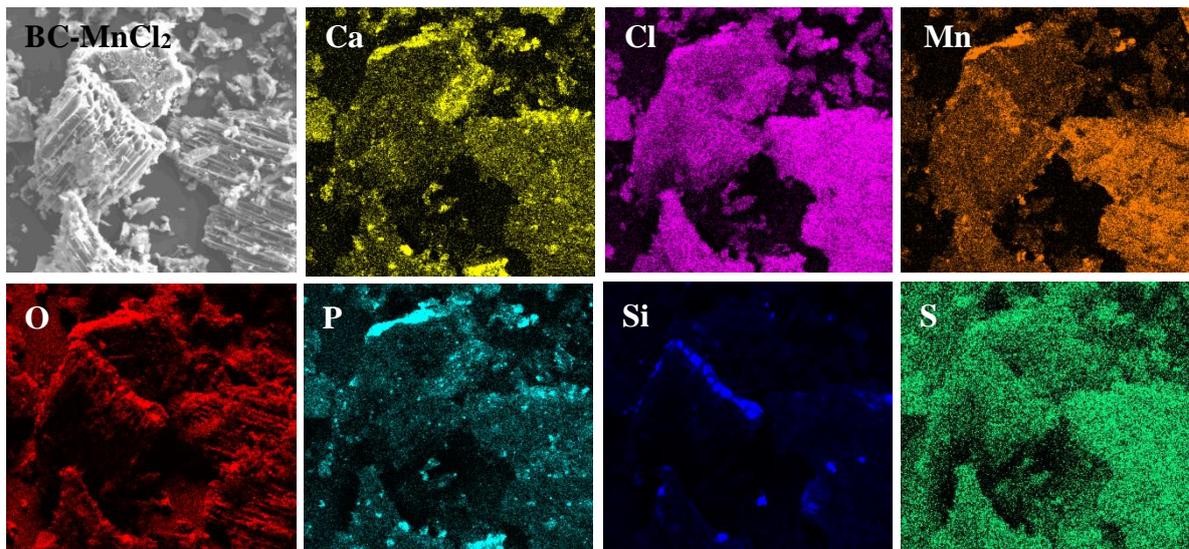
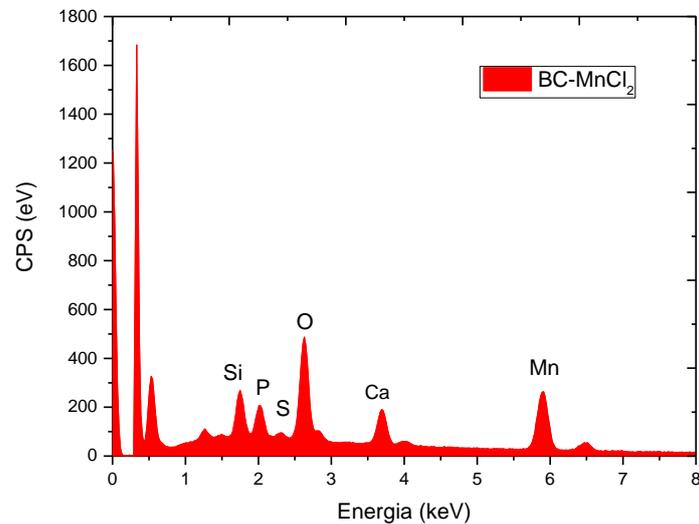
**Fonte:** Própria autora, 2023.

**Figura 23** - Resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para o BC-CoCl<sub>2</sub>.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

**Figura 24** - Resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para o BC-MnCl<sub>2</sub>.



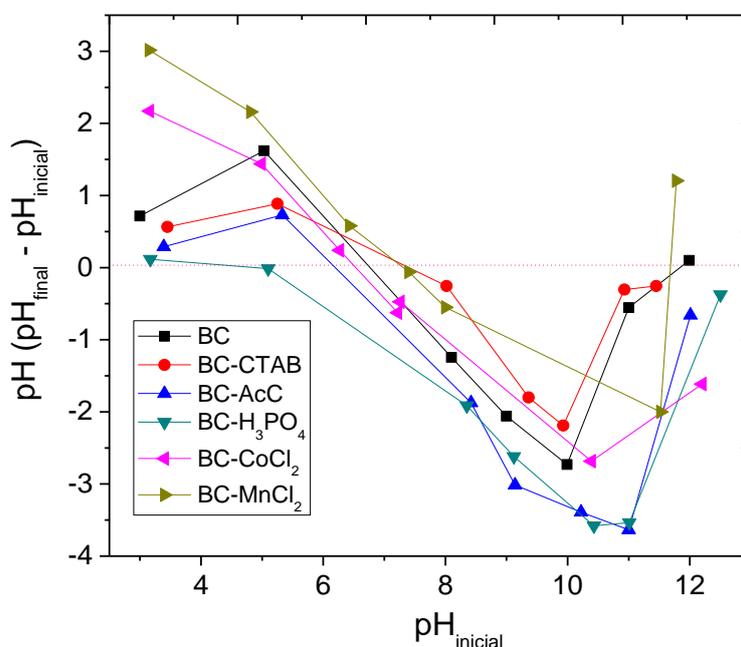
**Fonte:** Própria autora, 2023.

Realizando a comparação entre as análises de espectroscopia de energia dispersiva para cada material observa-se a presença dos elementos cobalto e manganês na estrutura do BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>, respectivamente, indicando que o processo de modificação do BC utilizando os sais metálicos contendo esses metais foi efetiva. Além disso, é possível observar que a incorporação dos metais na estrutura desses materiais se deu de forma homogênea na superfície.

### 5.3.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Quando em contato com uma solução aquosa, grupos funcionais presentes no biocarvão podem ser protonados ou desprotonados, gerando uma carga líquida na superfície do biocarvão, cujo sinal depende do pH da solução e do PCZ do material. Se o pH da solução é menor que o PCZ do biocarvão, a carga líquida na superfície é positiva e tende a favorecer a adsorção de espécies aniônicas. Por outro lado, em soluções aquosas com pH maior do que o PCZ do material, a superfície é carregada negativamente e tende a favorecer a adsorção de espécies catiônicas (RIBEIRO et al., 2011). Neste sentido, a determinação do PCZ dos biocarvões obtidos é importante a fim de ajudar na compreensão de como as modificações realizadas alteram essa propriedade. A Figura 25 apresenta as curvas de  $\Delta\text{pH}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para a biomassa *in natura* e para cada material produzido, a partir das quais o PCZ foi determinado como o valor de pH inicial em que  $\Delta\text{pH} = 0$ . Os valores de PCZ para cada material são apresentados na Tabela 10.

**Figura 25** - Gráficos de  $\Delta\text{pH}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para determinação do PCZ dos biocarvões BC, BC-CTAB, BC-AcC, BC- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , BC- $\text{MnCl}_2$  e BC- $\text{CoCl}_2$ .



Fonte: Própria autora, 2023.

**Tabela 10** - PCZ dos biocarvões BC, BC-CTAB, BC-AcC, BC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>.

<b>Material</b>	<b>PCZ</b>
<b>BC</b>	6,8
<b>BC-CTAB</b>	7,3
<b>BC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	4,5
<b>BC-AcC</b>	6,1
<b>BC-MnCl<sub>2</sub></b>	7,3
<b>BC-CoCl<sub>2</sub></b>	6,5

**Fonte:** Própria autora, 2023.

O valor de PCZ do biocarvão BC foi estimado em 6,8, indicando a presença de grupos funcionais na sua superfície que tendem a estar protonados em baixos valores de pH (grupos de caráter básico) (NGUYEN et al., 2021). Esse valor aumentou levemente quando o material foi o biocarvão obtido a partir da biomassa modificada com surfactante (BC-CTAB), passando a ser de 7,3, o que sugere pequenas mudanças na distribuição relativa de grupos ácidos e básicos na superfície do material, possivelmente associada ao efeito da presença do CTAB que pode ter afetado algumas reações de decomposição térmica da celulose e hemicelulose. Quando os biocarvões foram modificados com ácido fosfórico (BC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e ácido cítrico (BC-AcC), o valor de PCZ diminuiu, sendo estimados os valores de 4,5 e 6,1, respectivamente. Essa redução provavelmente está associada a reações de oxidação promovidas pelo tratamento com os ácidos, que também alteraram a distribuição relativa de grupos ácidos e básicos na superfície do material, mais provavelmente pelo aumento do número de grupos de caráter ácido de baixo pK<sub>a</sub>. Para os biocarvões modificados com cloreto de manganês e cloreto de cobalto, em comparação ao BC, os valores de PCZ aumentaram, sendo de 7,3 e 6,5, respectivamente, o que reflete diferentes proporções entre grupos básicos e ácidos na superfície desses materiais sendo moduladas pela presença do sal de metal durante o processo de pirólise.

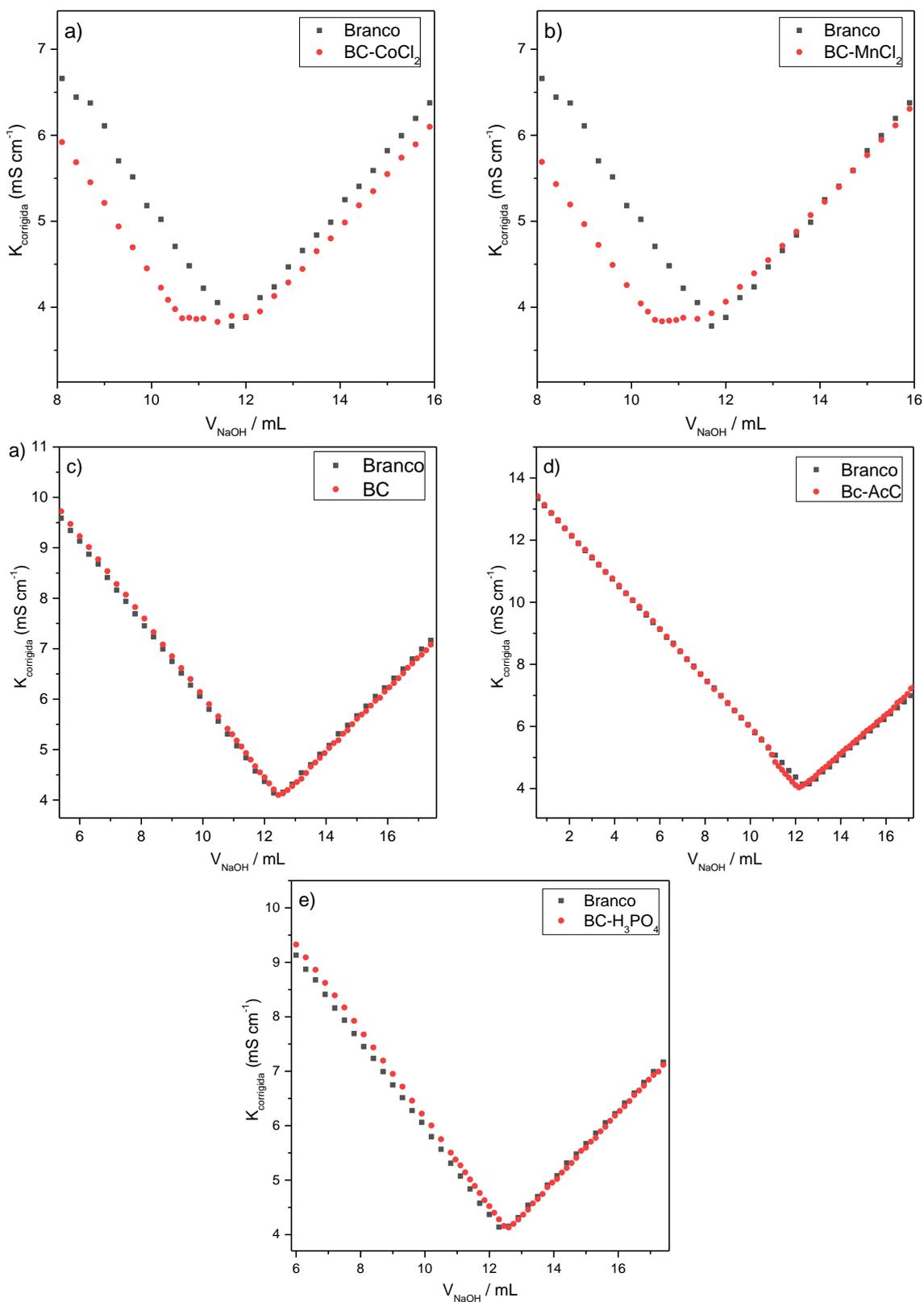
A maioria dos valores de PCZ observados foram próximos de 7,0, indicando que os grupos funcionais ácidos são protonados em proporções aproximadamente iguais às de desprotonação dos grupos básicos quando os materiais são dispersos em meio aquoso. Entretanto, apenas com os dados de PCZ não é possível inferir sobre a quantidade de grupos

ácidos e básicos responsáveis pelo balanço que leva a tais resultados de PCZ. Assim, é importante avaliar o número de funções ácidas e básicas sobre a superfície dos materiais.

#### **5.3.4 Número de funções ácidas e básicas**

A estimativa do número de grupos ácidos e básicos na superfície dos biocarvões baseia-se nas diferenças das curvas de titulação condutimétrica obtidas quando uma solução de NaOH titula uma solução controle de HCl (sem biocarvão) e quando a mesma solução de NaOH titula uma suspensão contendo o biocarvão em solução de HCl, nas mesmas condições de temperatura, pressão e concentração da solução de HCl. Os dados das titulações condutimétricas são então representados graficamente na forma de curvas de condutância versus volume, e o perfil dessas curvas pode permitir a determinação dos parâmetros desejados (OHLWEILER, 1981). As curvas de titulação condutimétrica obtidas no experimento controle e nos experimentos na presença dos diferentes biocarvões são apresentadas na Figura 26.

**Figura 26** - Curvas de titulação condutimétrica: a) BC-CoCl<sub>2</sub>, b) BC-MnCl<sub>2</sub>, c) BC, d) BC-AcC e e) BC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Linhas tracejadas são ajustes lineares dos estágios da titulação.



Fonte: Própria autora, 2023.

Quando apenas a solução controle de ácido é titulada (curvas em vermelho na Figura 26), a curva de condutância versus volume apresenta duas regiões: a primeira região apresenta uma variação linear da condutância com o volume de solução de base, desde o início da titulação até o ponto de equivalência e com uma inclinação negativa; a segunda região também apresenta uma variação linear da condutância com o volume da solução de base, mas após o ponto de equivalência e com uma inclinação positiva. Essa curva com formato de “V” é típica para titulação de um ácido forte por uma base forte, sendo o ponto mínimo da curva correspondente ao valor de volume do titulante necessário para neutralizar a solução do titulado, ou seja, o ponto de equivalência (PEREIRA, 2020).

Quando as titulações da solução de ácido foram realizadas na presença de BC, BC-AcC ou BC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Figura 26c, 26d e 26e), as curvas de condutância versus volume apresentaram o perfil típico em V idênticas à titulação apenas da solução controle, não sendo possível quantificar o número de funções ácidas e básicas para esses materiais, o que pode estar associado à uma quantidade muito pequena dessas funções nesses materiais. Por outro lado, as titulações das soluções do ácido na presença de BC-CoCl<sub>2</sub> ou BC-MnCl<sub>2</sub> (Figura 26a e 26b) levaram a curvas com três regiões distintas. Neste segundo caso, a região linear decrescente da curva corresponde à neutralização do ácido forte (HCl), a região linear crescente da curva de baixa inclinação corresponde à neutralização de grupos ácidos fracos presentes na superfície dos biocarvões e a região crescente de alta inclinação corresponde ao aumento da condutividade gerado pela adição do excesso de titulante (PEREIRA, 2020). Nesse caso, a reação de neutralização não se completa no ponto de equivalência e a curva condutância versus volume se afasta do perfil em V. Esse afastamento será tanto maior quanto mais incompleta for a reação entre o ácido forte e a base forte, que será proporcional à quantidade de íons H<sup>+</sup> que protonaram grupos ácidos fracos na superfície do material (OHLWEILER, 1981).

Com base nas curvas em questão, os números de funções básicas ( $N_{fb}$ ) e ácidas ( $N_{fa}$ ) dos biocarvões podem ser determinados de acordo com as Equações 02 e 03.

$$N_{fb} = \frac{C_{NaOH}(V_0 - V_1)}{m_{BC}} \quad \text{Eq. 02}$$

$$N_{fa} = \frac{C_{NaOH}(V_2 - V_1)}{m_{BC}} \quad \text{Eq. 03}$$

em que  $V_0$  (mL) é o volume do ponto de equivalência obtido na titulação do branco,  $V_1$  e  $V_2$  (mL) são os volumes de equivalência obtidos na titulação da suspensão contendo o biocarvão,  $m_{BC}$  é a massa de biocarvão e  $C_{NaOH}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) é a concentração da solução titulante.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados de número de funções básicas e ácidas obtidas para cada biocarvão.

**Tabela 11** - Número de funções ácidas ( $N_{fa}$ ) e básicas ( $N_{fb}$ ) dos biocarvões.

Material	$N_{fb} / \text{mmol g}^{-1}$	$N_{fa} / \text{mmol g}^{-1}$
BC-CoCl <sub>2</sub>	1,58	2,07
BC-MnCl <sub>2</sub>	1,85	1,73
BC	ND*	ND
BC-AcC	ND	ND
BC-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ND	ND

\*Não detectado

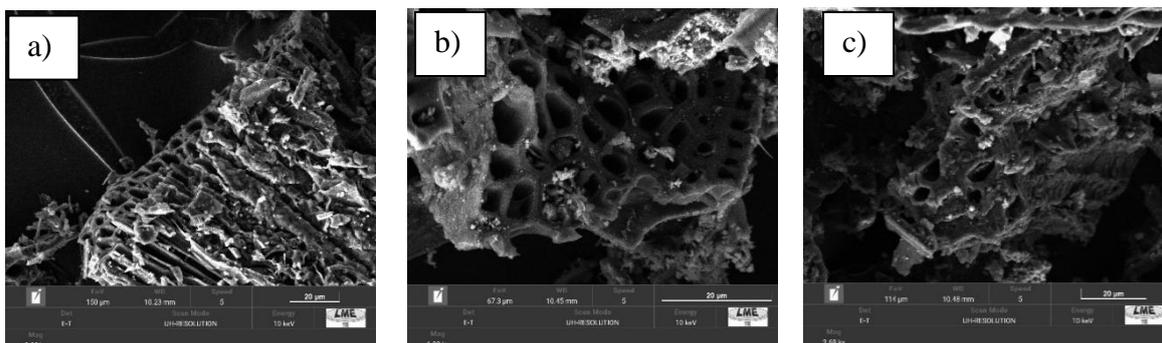
**Fonte:** Própria autora, 2023.

Observa-se que o BC-CoCl<sub>2</sub> apresentou maior número de funções ácidas enquanto o BC-MnCl<sub>2</sub> apresentou maior número de funções básicas. Esse resultado corrobora com os dados obtidos de PCZ para ambos os materiais, uma vez que o BC-CoCl<sub>2</sub> apresentou um valor de PCZ menor que o BC-MnCl<sub>2</sub>. Comparado ao biocarvão obtido a partir da biomassa sem modificação e aos biocarvões modificados pós-pirólise com ácido cítrico e ácido fosfórico, para os quais não foram detectados pelo método empregado quantidades mensuráveis daquelas funções, esses resultados mostram o grande efeito que a incorporação dos sais de metal tem sobre a química da superfície dos biocarvões, muito provavelmente minimizando a perda de grupos oxigenados de caráter ácido ou básico.

### 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos materiais BC, BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub> foram obtidas e são representadas na Figura 27.

**Figura 27** - Micrografias dos materiais a) BC, b) BC-CoCl<sub>2</sub> e c) BC-MnCl<sub>2</sub>.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

Analisando-se as imagens pode-se observar que a modificação do BC proporciona uma mudança na estrutura porosa do material. Verifica-se que a superfície do BC é irregular na forma de feixes fibrosos e bastante áspera, apresentando poucos canais com poros definidos e indicando uma superfície heterogênea, diferentemente do que se observa nos materiais BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>. Para o BC-CoCl<sub>2</sub> observa-se a presença de canais porosos e uma superfície mais regular. Entretanto, a estrutura do BC-MnCl<sub>2</sub> apresenta uma quantidade de poros menor e uma estrutura um pouco mais fibrosa e irregular. Essas diferenças determinam capacidades de adsorção distinta desses dois materiais (KHAN et al., 2023).

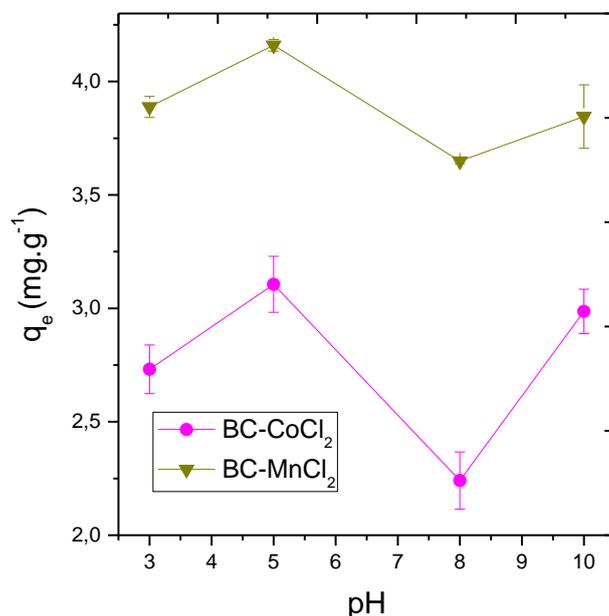
## 5.4 Estudos de Adsorção

Com base nos estudos de caracterização química dos diferentes materiais produzidos, os quais indicam que os materiais modificados com sais metálicos apresentam um conteúdo maior de grupos oxigenados que podem atuar como sítios específicos em adsorção, nós optamos por limitar os estudos seguintes a esses materiais (BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>).

### 5.4.1 Efeito de pH

O pH da solução é um fator importante que pode afetar a eficiência de adsorção em biocarvões, sendo sua influência depende das propriedades do biocarvão e da molécula alvo, especialmente se a carga e/ou o grau de ionização destes são muito dependentes do pH (GUILHEN et al., 2018). A Figura 28 apresenta o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de azul de metileno sobre os materiais BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>.

**Figura 28** - Efeito de pH na adsorção de azul de metileno para BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>. Condições: 25 °C, 150 rpm, 10 horas de contato, 0,2 mg mL<sup>-1</sup> do adsorvente e C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>.



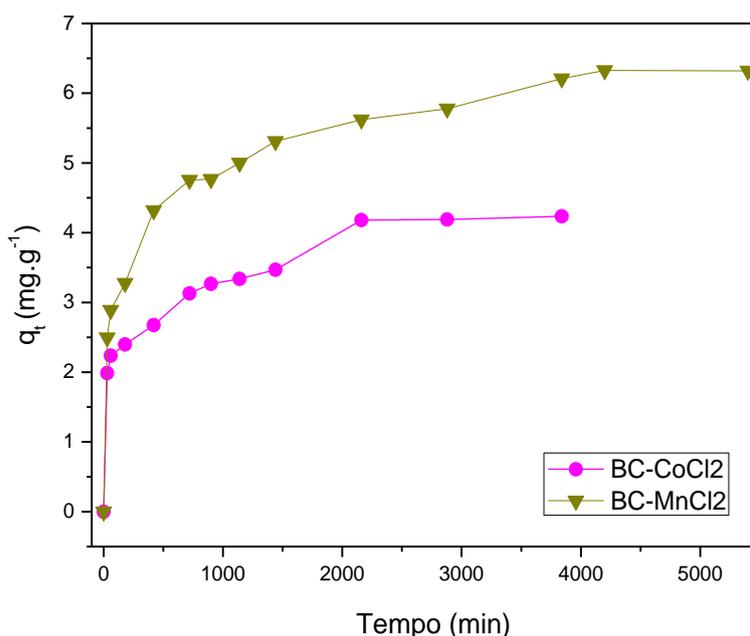
**Fonte:** Própria autora, 2023.

O processo de adsorção pode ser influenciado pelo pH do meio, sendo fundamental avaliar o efeito desse parâmetro para o entendimento das interações intermoleculares envolvidas entre os sítios ativos do adsorvente e o corante. A variação do pH pode causar alterações nas cargas de superfície, influenciando o grau de protonação de grupos funcionais na superfície do adsorvente (LIMA et al., 2020), bem como alterações na carga líquida do corante, que possui valor de pKa 5,6, conseqüentemente podendo afetar a capacidade de adsorção dos adsorventes. Em valor de pH menor que o valor de PCZ (7,3 e 6,5 para BC-MnCl<sub>2</sub> e BC-CoCl<sub>2</sub>, respectivamente), os adsorventes estão carregados positivamente, o que poderia favorecer repulsões eletrostática entre o material e o corante azul de metileno, desfavorecendo a adsorção. Em valores de pH mais elevados, entretanto, os materiais adsorventes tendem a tornar-se carregados negativamente, o que poderia levar ao aumento da capacidade de adsorção do corante catiônico por atração eletrostática (CASTRO, 2022). Entretanto, com base nas curvas de q<sub>e</sub> versus pH para dos materiais BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>, observa-se que capacidade de adsorção dos materiais foi pouco afetada pela mudança da concentração hidrogeniônica do meio, indicando que o mecanismo de adsorção não foi determinado por interações eletrostáticas (HE et al., 2018). Apesar disso, uma vez que foi verificado uma adsorção levemente maior em pH 5,0, fixou-se este pH para os demais estudos de adsorção.

### 5.4.2 Cinética de adsorção

O estudo de cinética é imprescindível a fim de determinar o tempo de equilíbrio do sistema, bem como para obter algumas informações relevante sobre o processo de adsorção. A Figura 29 apresenta as curvas de cinética de adsorção de azul de metileno em BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>.

**Figura 29** - Curvas de Cinética de Adsorção de azul de metileno em BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>. Condições: 25 °C, 150 rpm, 0,2 mg mL<sup>-1</sup> do adsorvente, C<sub>0</sub> = 15 mg L<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Própria Autora, 2023.

Analisando os dados obtidos, observa-se que para o BC-CoCl<sub>2</sub> o tempo de equilíbrio foi aproximadamente 48 horas (2880 minutos), correspondendo a uma capacidade de adsorção no equilíbrio de 4,19 mg g<sup>-1</sup> e remoção de 28% do corante. Realizando a mesma análise para o BC-MnCl<sub>2</sub> observa-se que o tempo de equilíbrio foi maior em comparação ao BC-CoCl<sub>2</sub>, aproximadamente 70 horas (4200 minutos), correspondendo a uma capacidade de adsorção no equilíbrio de 6,32 mg g<sup>-1</sup> e remoção de 42%, apresentando, também, uma maior capacidade de remoção do corante em solução.

A fim de compreender melhor o processo de adsorção sob estudo, as curvas de cinética de adsorção do corante azul de metileno sobre os biocarvões BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub> foram

analisadas aplicando-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e de Elovich.

O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser descrito por meio da Equação 04:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. 04}$$

em que  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente, em equilíbrio e no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem e  $t$  é o tempo (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser descrito pela Equação 05:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq. 05}$$

em que  $q_e$  e  $q_t$  e  $t$  tem o mesmo significado daqueles na Equação 04 e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem.

O modelo de difusão intrapartícula é derivado da Lei de Fick e assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas de adsorção. Esse modelo pode ser expresso por meio da Equação 06.

$$q_t = K_p x t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 06}$$

em que  $q_t$  é a quantidades de adsorvato adsorvida após um determinado tempo,  $K_p$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) é constante da taxa de difusão intrapartícula e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante, correspondendo à espessura da camada limite.

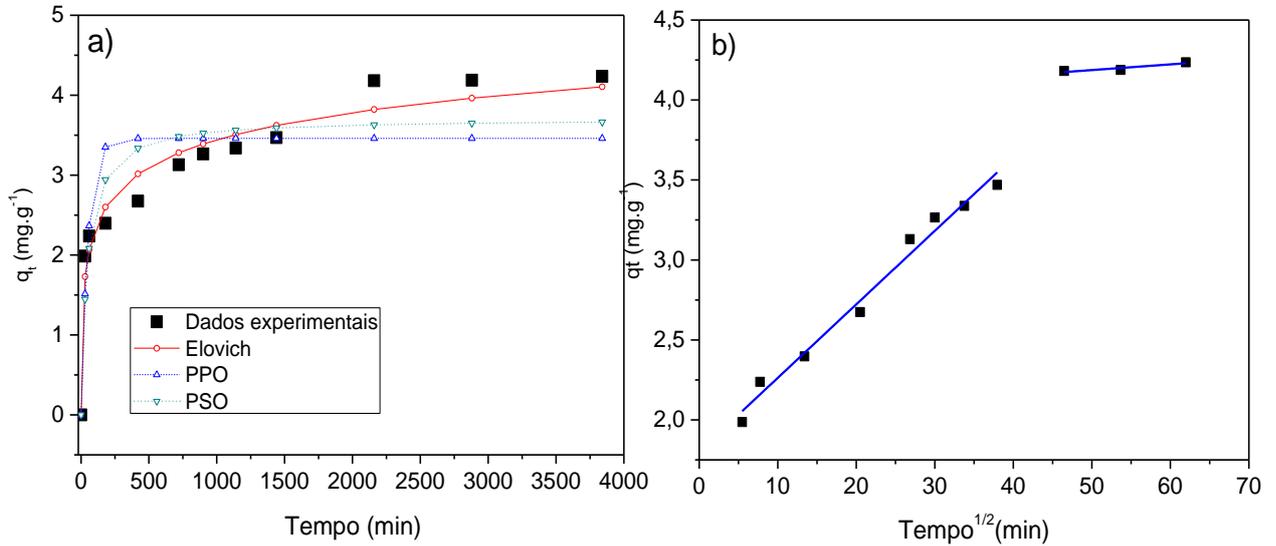
O modelo de Elovich assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e pode ser descrito, em sua forma não-linear, pela Equação 07.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad \text{Eq. 07}$$

em que  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a taxa de adsorção inicial e  $\beta$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a constante de dessorção.

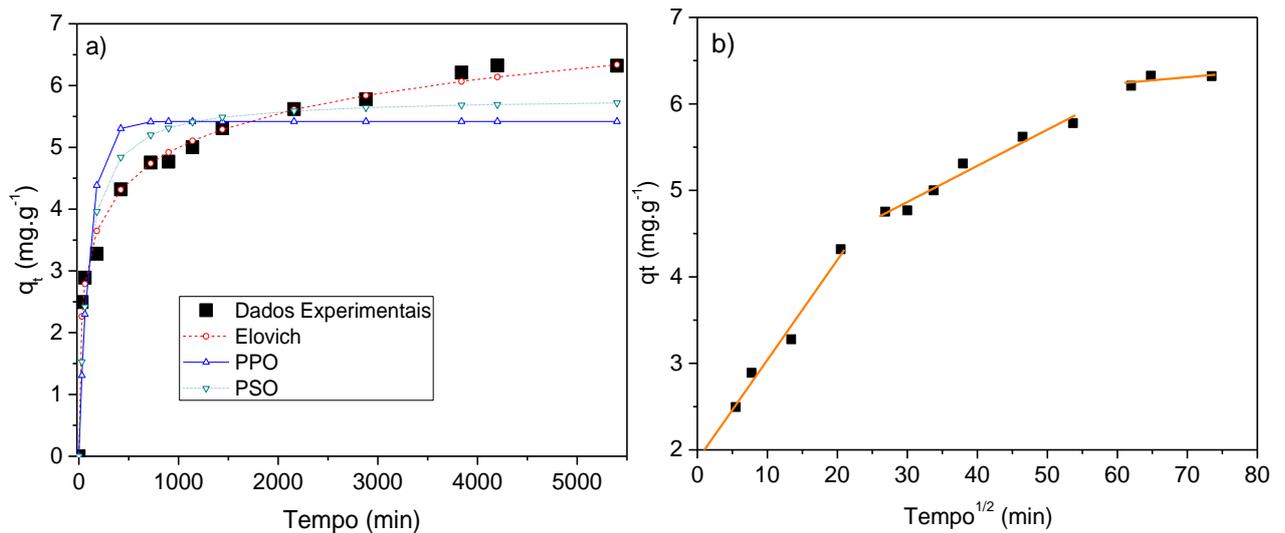
Os ajustes dos modelos aos dados experimentais de cinética estão apresentados nas Figuras 30 e 31 para o BC- $\text{CoCl}_2$  e BC- $\text{MnCl}_2$ , respectivamente.

**Figura 30** - Ajustes dos modelos cinéticos aos dados de adsorção de azul de metileno sobre BC-CoCl<sub>2</sub>: a) Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PPO) e Elovich; b) Difusão Intrapartícula.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

**Figura 31** - Ajustes dos modelos cinéticos aos dados de adsorção de azul de metileno sobre BC-MnCl<sub>2</sub>: a) Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PPO) e Elovich; b) Difusão Intrapartícula.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

Os parâmetros ajustados dos modelos avaliados e os parâmetros estatísticos utilizados na análise dos mesmos são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de Cinética Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Modelo de Elovich e Modelo de Difusão Intrapartícula.

<b>Parâmetro</b>	<b>BC-CoCl<sub>2</sub></b>	<b>BC-MnCl<sub>2</sub></b>
<i>Modelo de Pseudo-Primeira Ordem</i>		
<b>q<sub>e</sub></b>	3,46	5,30
<b>K<sub>1</sub></b>	0,0192	0,0102
<b>R<sup>2</sup></b>	0,4587	0,6823
<b>ERSSQ</b>	3,5780	7,4309
<i>Modelo de Pseudo-Segunda Ordem</i>		
<b>q<sub>e</sub></b>	3,89	5,90
<b>K<sub>2</sub></b>	0,0028	0,0014
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7326	0,8792
<b>ERSSQ</b>	2,2282	3,6449
<i>Modelo de Elovich</i>		
<b>α</b>	0,5348	0,4289
<b>β</b>	2,0312	1,2579
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9158	0,9834
<b>ERSSQ</b>	0,5412	0,2926
<i>Modelo de Difusão Intrapartícula</i>		
<b>K<sub>p,1</sub></b>	0,0460	0,116
<b>C<sub>1</sub></b>	1,803	1,883
<b>R<sup>2</sup><sub>1</sub></b>	0,9797	0,96589
<b>K<sub>p,2</sub></b>	0,00356	0,0418
<b>C<sub>2</sub></b>	4,009	3,612
<b>R<sup>2</sup><sub>2</sub></b>	0,74983	0,95623
<b>K<sub>p,3</sub></b>	-	0,00727
<b>C<sub>3</sub></b>	-	5,800
<b>R<sup>2</sup><sub>3</sub></b>	-	-0,11523

**Fonte:** Própria autora, 2023.

Em relação aos diferentes modelos avaliados, nota-se que o modelo de Elovich foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais, uma vez que apresentou o maior coeficiente de correlação R<sup>2</sup> e um menor erro padrão médio (ERSSQ) em comparação aos modelos de pseudo-

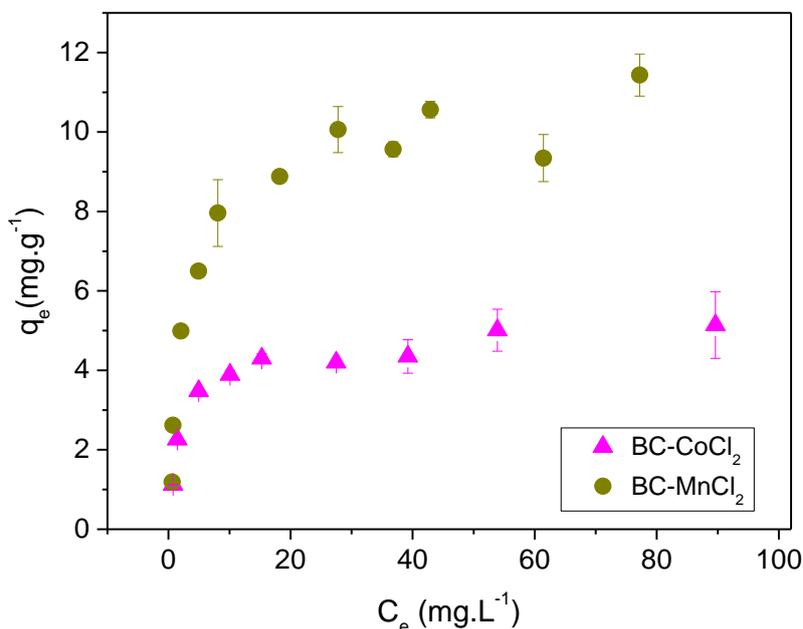
primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Esse resultado sugere que o processo envolve uma quimissorção, com a formação de interações específicas entre o substrato e o adsorvato.

Na análise do modelo de Difusão Intrapartícula, as curvas de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  apresentaram 2 estágios para BC-CoCl<sub>2</sub> e 3 estágios para o BC-MnCl<sub>2</sub>, os quais são identificados pelas diferentes regiões lineares dos gráficos. O primeiro estágio (correspondente a valores mais baixos de  $t^{1/2}$ ) é atribuído à adsorção na superfície externa do adsorvente. O segundo estágio representa a adsorção gradual, em que a difusão intrapartícula é o processo limitante. Esse estágio se fez presente apenas para o BC-MnCl<sub>2</sub>. O terceiro estágio é a fase de equilíbrio final, em que a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade devido à baixa concentração do soluto em solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (CASTRO, 2022). Além disso, o primeiro segmento linear nas Figuras 30b e 31b não cruza a origem, apresentando valores de  $C_1$  diferentes de zero. Esse resultado indica que a adsorção do corante foi afetada por sua difusão através da camada de solvente em torno da superfície dos adsorventes (FONTANA, 2016).

### 5.4.3 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são curvas que relacionam a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) com a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) de um adsorvato a uma dada temperatura, sendo que cada ponto presente na isoterma representa um estado de equilíbrio termodinâmico. A obtenção de isotermas é de extrema relevância na compreensão do processo de adsorção. Na Figura 32, são apresentadas as isotermas de adsorção do corante azul de metileno sobre os biocarvões BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>, em pH 5,0 e 25 °C.

**Figura 32** - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em biocarvões BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>, em pH 5,0 e 25 °C, tempo de contato 48 h e 70 h, respectivamente.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

Para os dois materiais, observa-se que o aumento inicial da concentração de equilíbrio promove um aumento na quantidade adsorvida do corante azul de metileno até que a partir de um dado valor de C<sub>e</sub> os valores de q<sub>e</sub> permanecem constantes. Além disso, para toda faixa de valores de C<sub>e</sub>, o BC-MnCl<sub>2</sub> apresentou maior capacidade de adsorção de azul de metileno (q<sub>e,máx</sub> = 11,43 mg g<sup>-1</sup>) quando comparado ao BC-CoCl<sub>2</sub> (q<sub>e,máx</sub> = 5,14 mg g<sup>-1</sup>), indicando um papel importante do metal na definição das propriedades adsorptivas do material. Uma das hipóteses desse comportamento está associada às distintas características morfológicas desses materiais, em que a presença de uma superfície irregular e porosa com poucos canais bem definidos na estrutura do BC-MnCl<sub>2</sub> (seção 5.3.4) proporcionou uma maior área de adsorção disponível para o corante (DA SILVA, 2019).

A fim de ter uma melhor compressão do comportamento destes sistemas, os dados de isotermas foram analisados usando os modelos de adsorção de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Temkin e Redlich-Peterson.

O modelo de Langmuir baseia-se nas seguintes considerações: i) existe um número definido de sítios na superfície do adsorvente; (ii) os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (iii) a adsorção ocorre em uma

monocamada; (iv) cada sítio pode comportar apenas uma molécula do adsorvato. Matematicamente, o modelo de Langmuir é expresso pela Equação 08.

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 08}$$

em que  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido,  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir, que está associada com a interação adsorvato/adsorvente, e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

O modelo de Freundlich é um modelo empírico que pode ser empregado a sistemas não-ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. Esse modelo foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a sua concentração equilíbrio na fase em contato com o adsorvente. Matematicamente, o modelo é expresso pela Equação 09.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 09}$$

em que  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido,  $K_F$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich,  $n$  é uma constante associada a heterogeneidade da superfície e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

Assumindo que a adsorção ocorre em microporos e é limitada a monocamada, o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) pode ser descrito pela seguinte Equação:

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad \text{Eq. 10}$$

em que  $q_s$  é a capacidade de adsorção da monocamada D-R ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $B$  é a constante relacionada à energia de sorção e  $\varepsilon$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é o potencial de Polanyi, o qual está relacionado à concentração de equilíbrio da seguinte forma:

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad \text{Eq. 11}$$

em que  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). A constante  $B$  fornece a energia livre média e está associada ao valor de  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) que corresponde à energia média de adsorção e pode ser estimada por meio da Equação 12.

$$E = \frac{1}{\sqrt{B}} \quad \text{Eq. 12}$$

O modelo isotérmico de Temkin contém um fator que leva em consideração explicitamente as interações adsorventes espécies-adsorvato. Este modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na primeira camada de adsorção diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato. Além disso, considera que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até alguma energia de ligação máxima. O modelo de Temkin pode ser descrito pela equação:

$$q_e = B_1 \ln A + B_1 \ln C_e \quad \text{Eq. 13}$$

em que  $B_1 = RT/b$ , sendo R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura absoluta T, com b ( $\text{J mol}^{-1}$ ), sendo relacionado ao calor de sorção e  $A_t$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) é a constante de ligação de equilíbrio.

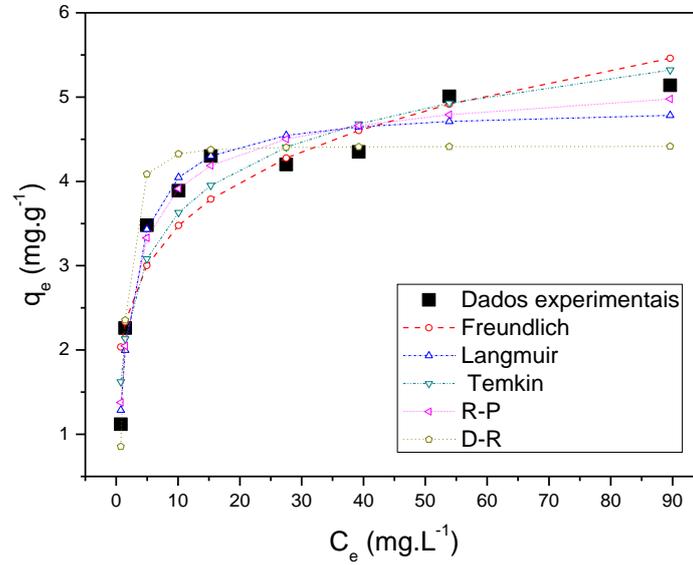
O modelo de Redlich-Peterson (R-P) é aplicado para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. O modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos. Esse modelo, matematicamente, é expresso pela Equação 14.

$$q_e = \frac{K_{rp} C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad \text{Eq. 14}$$

em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $K_{rp}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $\alpha$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $\beta$  são as constantes de Redlich-Peterson.

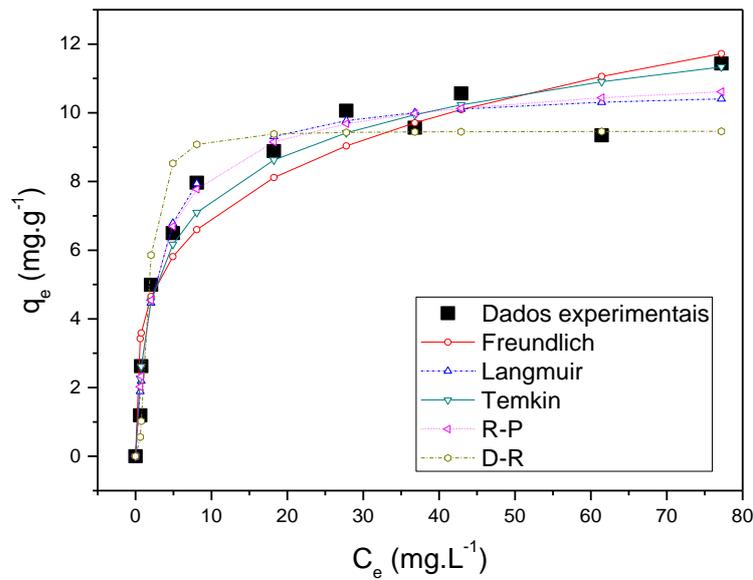
As Figuras 33 e 34 apresentam os ajustes dos modelos aplicados aos dados experimentais das isotermas de adsorção de azul de metileno sobre BC- $\text{CoCl}_2$  e BC- $\text{MnCl}_2$ , respectivamente. Os parâmetros de ajuste de cada modelo são apresentados na Tabela 13.

**Figura 33** - Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, R-P e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de azul de metileno em BC-CoCl<sub>2</sub>. Condições: 25 °C; pH 5,0; 150 rpm; tempo de equilíbrio de 48 horas.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

**Figura 34** - Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, R-P e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de azul de metileno em BC-MnCl<sub>2</sub>. Condições: 25 °C; pH 5,0; 150 rpm; tempo de equilíbrio de 70 horas.



**Fonte:** Própria autora, 2023.

**Tabela 13** - Parâmetros de isoterma obtidos a partir dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkim, R-P e D-R aos dados de adsorção de azul de metileno em Bc-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>, a 25 °C e pH 5,0.

Parâmetros	BC-CoCl <sub>2</sub>	BC-MnCl <sub>2</sub>
<b>q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	5,14	11,43
<i>Modelo de Langmuir</i>		
<b>q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	4,90	10,80
<b>K<sub>L</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	0,473	0,344
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9794	0,9776
<b>ERSSQ</b>	0,5421	3,6853
<i>Modelo de Freundlich</i>		
<b>K<sub>f</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	2,16	3,87
<b>n</b>	4,84	3,92
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9366	0,9204
<b>ERSSQ</b>	1,6771	13,2861
<i>Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)</i>		
<b>q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	4,42	9,47
<b>B (mol<sup>2</sup> KJ<sup>-2</sup>)</b>	0,375	0,496
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9407	0,9140
<b>E (KJ mol<sup>-1</sup>)</b>	1,33	1,01
<b>ERSSQ</b>	1,5652	14,8752
<i>Modelo de Redlich-Peterson</i>		
<b>K<sub>rp</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	2,97	4,21
<b>α (L mg<sup>-1</sup>)</b>	0,759	0,452
<b>β</b>	0,940	0,963
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9848	0,9788
<b>ERSSQ</b>	0,4008	3,5023
<i>Modelo de Tenkim</i>		
<b>A<sub>t</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	10,75	5,43
<b>b</b>	3,20	1,32
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9694	0,9670
<b>ERSSQ</b>	0,8029	5,4229

**Fonte:** Própria autora, 2023.

Observa-se que o modelo de Redlich-Peterson se ajustou ligeiramente melhor aos dados experimentais de isoterma, tanto para o BC-CoCl<sub>2</sub> quanto para o BC-MnCl<sub>2</sub>, como indicado pelos valores de R<sup>2</sup> mais próximos a 1 e menores valores de ERSSQ, apresentando para os parâmetros K<sub>rp</sub>, α e β valores respectivamente iguais a 2,97 L mg<sup>-1</sup>; 0,759 L mg<sup>-1</sup> e 0,940 para o BC-CoCl<sub>2</sub> e valores iguais a 4,21 L mg<sup>-1</sup>; 0,452 L mg<sup>-1</sup> e 0,963, para o BC-MnCl<sub>2</sub>.

A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do Modelo de Langmuir em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do Modelo de Freundlich em sistemas sob concentrações

elevadas, quando  $\beta$  tende a zero (NASCIMENTO, 2014). Pode ser observado de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 13 que para ambos os materiais os valores de  $\beta$  são próximos da unidade, indicando que o modelo tende a se aproximar mais do modelo de Langmuir. Tal modelo considera a adsorção em monocamada e o adsorvente possui um número definido de sítios que possuem energia equivalente e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida que não interagem umas com as outras.

#### **5.4.4 Mecanismo de Adsorção**

Com base na análise de caracterização dos materiais e nos resultados de adsorção do corante azul de metileno nos biocarvões BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub> é possível propor os principais aspectos envolvidos nesse processo.

No geral, a cinética de adsorção indicou que o processo deve ocorrer pela adsorção em sítios específicos, sendo os longos tempos para alcançar o equilíbrio determinados pela difusão no filme externo e difusão nos poros. Os estudos de isoterma, por sua vez, evidenciaram uma adsorção em monocamada, com sítios energeticamente distintos envolvidos no processo. Dado que a capacidade de adsorção dos materiais pouco dependente do pH do meio, indicando que interações eletrostáticas não foram determinantes durante a adsorção, sugere-se que as interações específicas que determinaram a capacidade adsorptiva do material podem ter sido ligações de hidrogênio entre grupos doadores de ligação de hidrogênio na superfície dos adsorventes, cuja presença no material foi favorecida pela modificação com sal de metal, e grupos receptores de hidrogênio na estrutura do corante azul de metileno. Outro provável mecanismo de adsorção que também pode ocorrer no caso de solutos contendo sistemas conjugados é interação  $\pi$ - $\pi$  dispersiva, que pode ocorrer entre os anéis aromáticos presente na estrutura molecular do azul de metileno e a estrutura aromática dos biocarvões (ZHOU et al, 2015).

## 6. CONCLUSÕES

O foco deste trabalho foi avaliar a capacidade adsorptiva de biocarvões produzidos a partir de bagaço de malte cervejeiro para adsorção do corante azul de metileno. Esse estudo é de grande relevância, uma vez que o resíduo estudado é produzido em alta escala e de fácil obtenção e ainda possui como molécula alvo o corante azul de metileno, que consiste em um dos corantes mais utilizado em todo o mundo na indústria têxtil.

Estudos de adsorção do corante azul de metileno sobre biocarvões produzidos a partir do resíduo de bagaço de malte revelaram diferentes efeitos e propriedades de acordo com as modificações propostas nesse trabalho em relação à capacidade de adsorção do material. De forma geral, maiores capacidades de adsorção do biocarvão foram observadas para biocarvões modificados com sais metálicos (BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>) em pH igual a 5, observando que capacidade de adsorção dos materiais foi pouco afetada pela mudança da concentração hidrogeniônica do meio, indicando que o mecanismo de adsorção não foi determinado por interações eletrostáticas. A partir do estudo da caracterização dos materiais, pode observar a presença de grupos funcionais na superfície do material essenciais para o processo de adsorção assim como a presença de canais porosos na estrutura desses materiais.

A partir do estudo cinético realizado constatou-se que o modelo que se melhor adequou foi o de Elovich, indicando que o processo envolve uma quimissorção, com a formação de interações específicas entre o substrato e o adsorvato. O modelo de difusão intrapartícula também foi aplicado, indicando que a adsorção do corante é afetada por sua difusão através da camada de solvente em torno da superfície dos adsorventes.

Em consonância com os resultados, foi possível compreender que o processo de adsorção ocorre em monocamada e o adsorvente possui um número definido de sítios que possuem energia equivalente e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida que não interagem umas com as outras, uma vez que o modelo de isoterma que se melhor ajustou foi o de Redlich-Peterson tanto para o BC-CoCl<sub>2</sub> quanto para o BC-MnCl<sub>2</sub>. Apresentando para os parâmetros  $K_{rp}$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  valores iguais a 2,9650; 0,7589 e 0,9401 para o BC-CoCl<sub>2</sub> e valores iguais a 4,2091; 0,4516 e 0,9626, para o BC-MnCl<sub>2</sub>, respectivamente. E, ainda, apresentado valores de  $q_{e,máx}$  iguais a 5,14 e 11,43 mg. g<sup>-1</sup> para BC-CoCl<sub>2</sub> e BC-MnCl<sub>2</sub>, respectivamente.

Diante do exposto, conclui-se que os biocarvões obtidos a partir de resíduos do bagaço de malte cervejeiro apresentam baixos valores de capacidade de adsorção, observando-se um

aumento considerável após modificação com sais metálicos, assim observa-se a necessidade do aprofundamento de estudo nessa perspectiva a fim de se viabilizar estratégias mais eficientes na produção de biocarvões produzidos a partir da biomassa analisada por esse trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004/2004 – **Classificação de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>>./>

AKHIL, D. et al. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 2261-2297, jun. 2021.

ALVES, Patrícia Aparecida. **Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil**. USP, São Carlos, 2010.

AMDA – ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE DEFESA DO MEIO AMBIENTE. **Indústria têxtil consome 93 bilhões de metros cúbicos de água por ano, 2018**. Disponível em: <<https://www.amda.org.br/index.php/comunicacao/informacoes-ambientais/5240-industria-textil-consome-93-bilhoes-de-metros-cubicos-de-agua-por-ano/>>

BENIS, K. et al. Treatment of aqueous arsenic – A review of biochar modification methods. **Science of The Total Environment**, v. 739, n°. 139750, out. 2020.

BENKHAYA, Said. M' RABET, Souad. EL HARFI, Ahmed. A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textiel Dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, n°. 107891, mai. 2020.

BHATIA, S. et al. Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technological improvements, and challenges. **Bioresource Technology**, v. 300, n°. 122724, mar. 2020.

BOUHADJRA, K. et al. Enhancing removal efficiency of anionic dye (Cibacron blue) using waste potato peels powder. **Scientific Reports**, v. 11, n°. 2090, jan. 2021.

CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Relatório PIB do agronegócio brasileiro**, 2021. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx/>>

CASTRO, A. et al. Influence of Methyl Groups in Triphenylmethane Dyes on Their Adsorption on Biochars from Coffee Husks. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 233, p.180, mai. 2022.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Produção brasileira de grãos deve chegar a 268,3 milhões de toneladas**, 2021. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3828-producao-brasileira-de-graos-deve-chegar-a268-3-milhoes-de-toneladas/>>

CORDEIRO, N. K. et al. Gestão de Resíduos Agrícolas como Forma de Redução dos Impactos Ambientais. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 14, p. 23-34, ago.2020.

COSTA, T. et al. **Reaproveitamento de resíduos sólidos da indústria cervejeira: bagaço de malte extrusado para a produção de produtos alimentícios**. *Avanços e Desafios da Nutrição*, Editora Atena, v. 4, p. 269-278, 2019.

COLLIVIGNARELLI, Maria Cristina. ABBÀ, Alessandro. MIINO, Marco Carnevale. DAMIANI, Silvestro. Treatments for Color Removal from Wastewater: State of the art. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 727-745, abr. 2019.

CHI, N. et al. A review on biochar production techniques and biochar-based catalyst for biofuel production from algae. **Fuel**, v. 287, nº. 119411, mar. 2021.

DAI, L. et al. Calcium-rich Biochar from Crab Shell: An unexpected super adsorbent for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 510-516, nov. 2018.

DAI, Y. et al. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. **Chemosphere**, v. 223, p. 12-27, mai. 2019.

DOMINGUES, R. et al. Propriedades do biochar derivado de madeira e biomassas de alto teor de nutrientes com o objetivo de benefícios agrônômicos e ambientais. **Plos One**, v.12, p. 1-19, mai. 2017.

DOD, R. et al. Adsorption of methylene blue using green pea peels (*Pisum sativum*): A cost-effective option for dye-based wastewater treatment. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 17, p. 862-874, apr. 2012.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Produção agrícola do Brasil alimenta 10% do mundo, diz estudo da Embrapa**, 2021. Disponível em: [<https://economia.uol.com.br/noticias/reuters/2021/03/04/producao-agricola-do-brasilalimenta-10-do-mundo-diz-estudo-daembrapa.htm#:~:text=Segundo%20estimativa%20da%20Companhia%20Nacional,%2C4%25%20na%20compara%C3%A7%C3%A3o%20anual/>](https://economia.uol.com.br/noticias/reuters/2021/03/04/producao-agricola-do-brasilalimenta-10-do-mundo-diz-estudo-daembrapa.htm#:~:text=Segundo%20estimativa%20da%20Companhia%20Nacional,%2C4%25%20na%20compara%C3%A7%C3%A3o%20anual/>)

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cenário Favorável para a Cevada**, 2021. Disponível em: [<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/62654017/cenario-favoravel-para-acevada/>](https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/62654017/cenario-favoravel-para-acevada/>)

FENG, K. et al. Mesoporous ball-milling iron-loaded biochar for enhanced sorption of reactive red: Performance and mechanisms. **Environmental Pollution**, v. 290, nº. 117992, dez. 2021.

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

FRANCISKI, M. et al. Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630-638, ago. 2018.

GAO, Y. et al. Functional biochar fabricated from waste red mud and corn straw in China for acidic dye wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 320, n°. 128887, out. 2021

GEORGIN, J. et al. Powdered Biosorbent from the Mandacaru Cactus (cereus jamacaru) for Discontinuous and Continuous Removal of Basic Fuchsin from Aqueous Solutions. **Powder Technology**, v. 364, p. 584-592, mar. 2020.

GIOLITO, M. Lonashiro. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. GIZ Editoria, 2004.

GOVERNO FEDERAL - Presidência da República. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. Disponível em:<[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato20072010/2010/lei/112305.htm/](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20072010/2010/lei/112305.htm/)>.

GUARATINI, Cláudia C.I. ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 72-78, mar. 2000.

GUILHEN, Sabine Neusatz. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. IPEN, 2018.

HASHEMI, Monireh Sadat; ESLAMI, Fatemeh; KARIMZADEH, Ramin. Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. **Journal of environmental management**, v.233, p.785-792, mar. 2019.

HE, X. et al. Application of chitosan- and alginate-modified biochars in promoting the resistance to paddy soil acidification and immobilization of soil cádmium. **Environmental pollution**, v..313, n°. 120175, nov. 2022.

HE, J. et al. Treatment of methylene blue containing wastewater by a cost-effective micro-scale biochar/polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane: Performance and mechanism studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 512, p. 190-197, fev. 2018.

HLAING, N. et al. Effect of cetyl trimethyl ammonium bromide concentration on structure, morphology and carbon dioxide adsorption capacity of calcium hydroxide-based sorbents. **Applied Surface Science**, v. 363, p.586-592, fev. 2016.

HOU, Y. et al. Facile preparation of multi-porous biochar from lotus biomass for methyl orange removal: Kinetics, isotherms, and regeneration studies. **Bioresource Technology**, v. 329, n°. 124877, jun. 2021.

IPEA – INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Relatório de pesquisa 2012: diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias Associadas**, 2012. Disponível em:<  
[http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7687/1/RP\\_Diagn%C3%B3stico\\_2012.pdf/](http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7687/1/RP_Diagn%C3%B3stico_2012.pdf/)>

JEYASUBRAMANIAN, K. et al. A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach. **Fuel**, v. 292, n°. 120243, mai. 2021.

JIANG, Y. et al. Remediação de cromo (VI) de águas subterrâneas por biocarvão à base de metal sob condições anaeróbicas. **Water**, v.14, p.894, mar. 2022.

KARAM, D. et al. An overview on the preparation of rice husk biochar, factors affecting its properties, and its agriculture application. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 21, p. 149-159, apr. 2021.

KAZMI, M. et al. Separation of cellulose/hemicellulose from lignin in white pine sawdust using boron trihalide reagents. **Tetrahedron**, v. 75, n. 11, p. 1465-1470, mar. 2019.

LEICHTWEIS, J. et al. Wastewater containing emerging contaminants treated by residues from the brewing industry based on biochar as a new CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / biochar photocatalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 497-509, jun. 2021.

LI, Wei. Mu, BINGNAN. YANG, Yiqi. Feasibility of Industrial-scale Treatment of Dye Wastewater via Bioadsorption Technology. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157-170, abr. 2019.

LI, Y. Biosorption of Cr (VI) onto Auricularia auricula dreg biochar modified by cationic surfactant: Characteristics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 824-832, nov. 2018.

LI, Y. et al. Biosorption of Cr (VI) onto Auricularia auricula dreg biochar modified by cationic surfactant: Characteristics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 824-832, nov. 2018.

LIMA, A. F. et al. Adsorção de azul de metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. **Matéria**, v. 25, abri. 2020.

LIU, Y. Mechanism of sulfamic acid modified biochar for highly efficient removal of tetracycline. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, n°. 105247, set. 2021.

LOPES, Renata Pereira; ASTRUC, Didier. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, nº. 213585, jan. 2021.

LUO, J. et al. Preparation of ammonium-modified cassava waste-derived biochar and its evaluation for synergistic adsorption of ternary antibiotics from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 298, nº. 113530, nov. 2021.

LYNCH, K.M.; STEFFEN, E.J.; ARENDT, E.K. Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. **Journal of the Institute of Brewing**, v.122, p. 553-568, out. 2016.

MACHADO, L. et al. Treatment of Effluents Containing 2-chlorophenol by Adsorption onto Chemically and Physically Activated Biochars. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, nº. 104473, dez. 2020.

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

MAIA, Cláudia. **Produção de Biocarvão a partir de Diferentes Fontes de Biomassa**. Embrapa, 2011.

MAPA – Ministério da Agricultura e Pecuária. **Exportações do agronegócio fecham 2022 com US\$ 159 bilhões em vendas**, 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/exportacoes-do-agronegocio-fecham-2022-com-us-159-bilhoes-em-vendas/>>

MARSARIOLI, Mauricio. **Identificação e avaliação de geração de resíduos em processo de produção de cerveja em microcervejaria e proposição de reutilização**. UNIVATES, 2019.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 430 de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646/>>

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. **Com crescimento de 14,4% em 2020, número de cervejarias registradas no Brasil passa de 1,3 mil**. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-crescimento-de-14-4-em-2020-numero-de-cervejarias-registradas-no-brasil-passa-de-1-3-mil/>>

MME - MINISTÉRIO MINAS E ENERGIA. **Demanda de energia no Brasil tem forte recuperação em 2021**, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/demanda-de-energia-no-brasil-tem-forterecuperacao-em-2021/>>

MISSAU, Juliano; BERTUOL, Daniel Assumpção; TANABE, Eduardo Hiromitsu. Highly efficient adsorbent for removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by CaAl/LDH supported on Biochar. **Applied Clay Science**, v. 214, n°. 106297, nov. 2021.

NASCIMENTO R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Ed. Imprensa Universitária: Fortaleza-Ceará, 2014.

NGUYEN, D. et al. Metal salt-modified biochars derived from agro-waste for effective congo red dye removal. **Environmental Research**, v. 200, n°. 111492, set. 2021.

OLADIPO, Akeem Adeyemi; IFEBAJO, Ayodeji Olugbenga. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: Two-stage adsorber analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 9-16, mar. 2018.

OHLWEILER, O.A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

PEREIRA, A. et al. Celulose aminada como adsorvente versátil para remoção em batelada de As(V) e Cu(II) de soluções aquosas mono e multicomponentes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 576, p.158-175, mai. 2020.

PEREIRA, C. et al. Biodiesel derived from microalgae: advances and perspectives. **Química Nova**, v.35, p.10, nov. 2012.

RODRÍGUEZ-LAGUNA N. et al. An exact method to determine the conductivity of aqueous solutions in acid-base titrations. **Journal of Chemistry**, v. 2015, n°. 540368, fev. 2015.

RIBEIRO, G. A. C. et al. Casca de arroz in natura e tratada com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol. UFMA, 2011.

SAATH, K.; FACHINELLO, A. **Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no brasil**. Revista de Economia e Sociologia Rural, 2018.

SCHNEIDER, Jaderson Kleverson. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente**. UFRS, 2018.

SEWU, Divine D.; BOAKYE, Patrick; WOO, Seung H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 206-213, jan. 2017.

SINGH, R. et al. High surface area Eucalyptus wood biochar for the removal of phenol from petroleum refinery wastewater. **Environmental Challenges**, v. 5, n°. 100353, dez. 2021.

DA SILVA, D. et al. Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n°. 103008, mar.2019.

SU, Y. et al. The mechanism transformation of ramie biochar's cadmium adsorption by aging. **Bioresource Technology**, v. 330, n°. 124947, jun. 2021.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. UNICAMP, 2004.

TORRES, Guilherme; TARIFA, Luiz Renato. **Aproveitamento de Resíduos Agrícolas**. USP, 2012.

TSCHOEKE, Isabelle. **Modelagem Cinética da Brassagem de Cerveja Artesanal**. UFRP, 2018.

VIGNESHWARAN, S. et al. Facile synthesis of sulfur-doped chitosan/biochar derived from tapioca peel for the removal of organic dyes: Isotherm, kinetics and mechanisms. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, n°. 124877, jun. 2021.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002-1022, ago. 2019.

WANG, H. et al. Research and Application of Biochar in Soil CO<sub>2</sub> Emission, Fertility, and Microorganisms: A Sustainable Solution to Solve China's Agricultural Straw Burning Problem. **Sustainability**, v. 12, p. 1922, mar. 2020.

ZANONI, Maria V. Boldrin. YAMANAKA, Hideko. **Corantes: Caracterização Química, Toxicológica, Métodos de Detecção e Tratamento**. São Paulo, Editora Cultura Acadêmica, 2016.

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

ZHANG, W. et al. Simultaneous NO/CO<sub>2</sub> removal performance of biochar/limestone in calcium looping process. **Fuel**, v.262, n°. 116428, fev. 2020.

ZHOU, Yong; ZHANG, Lei; CHENG, Zhengjun. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, dez. 2015.

ZHOU, Y. et al. Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 337, n°. 125451, out. 2021.

ZUBBRI, N. et al. Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on biochar sorbent modified by metal incorporation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p.11809–11829, jan. 2020.