

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO  
SUL - *CAMPUS FELIZ*

CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

WILLIAM BOETCHER

OBTENÇÃO DE UM BIOSSORVENTE A PARTIR DO RESÍDUO DE MALTE DE UMA  
MICROCERVEJARIA

FELIZ

2024

WILLIAM BOETCHER

OBTENÇÃO DE UM BIOSSORVENTE A PARTIR DO RESÍDUO DE MALTE DE UMA  
MICROCERVEJARIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Suyanne Angie Lunelli Bachmann

FELIZ

2024

WILLIAM BOETCHER

OBTENÇÃO DE UM BIOSORVENTE A PARTIR DO RESÍDUO DE MALTE DE  
UMA MICROCERVEJARIA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel(a) em Engenharia Química.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof<sup>a</sup>. Dra. Nicéia Chies da Fré

Prof. Dr. André Zimmer

**ORIENTADOR**

Prof. Dra. Suyanne Angie Lunelli Bachmann

Feliz, 21 de novembro de 2024.

“O homem que empenha todo o seu trabalho e  
imaginação em oferecer por um dólar o mais  
possível, em vez de menos, está condenado ao  
sucesso.”

*Henry Ford*

## **AGRADECIMENTOS**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pela força e sabedoria em cada passo desta jornada.

Agradeço aos meus pais, Nilson e Veridiana, por seu amor, apoio e ensinamentos, e à minha família, que sempre esteve ao meu lado.

Um agradecimento especial aos meus amigos, que além de não me deixarem desistir, me motivaram e estiveram presentes em todos os momentos.

Agradecimentos a Microcervejaria Guampa da cidade de Feliz (RS), pela parceria e por disponibilizar o resíduo de malte que tornou possível a realização do trabalho.

Sou profundamente grato aos meus professores da grade acadêmica do IFRS – Campus Feliz, que contribuíram para minha formação, à Dra. Tatiana Calvete e ao Engenheiro Eduardo Fontoura Birnfeld pelas análises realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, ao Professor Tiago Franco de Oliveira da UFCSPA pelo fornecimento de recursos necessários e fundamentais, e, especialmente, à minha orientadora, Suyanne Angie Lunelli Bachmann, por sua orientação, paciência, profissionalismo e dedicação.

Este trabalho é resultado do esforço conjunto de cada um que fez parte dessa trajetória e que, de alguma forma, impactou minha vida.

Muito obrigado!

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	9
1.1 Objetivos .....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
2.1 Princípios da adsorção.....	12
2.2 Adsorventes .....	14
2.3 Resíduo de malte .....	16
2.4 Técnicas de funcionalização .....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
3.1 Materiais.....	20
3.1.1 Sólido adsorvente .....	20
3.1.2 Reagentes .....	20
3.1.3 Equipamentos.....	20
3.2 Métodos .....	21
3.2.1 Preparo do adsorvente .....	21
3.2.2 Planejamento experimental.....	22
3.2.3 Caracterização do biossorvente.....	23
3.2.4 Ensaio de Adsorção .....	24
3.2.5 Análise Estatística.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 Determinação das condições operacionais de obtenção .....	26
4.2 Caracterização do biossorvente.....	30
5 CONCLUSÃO .....	39
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	41
REFERÊNCIAS .....	42

## RESUMO

A cafeína é considerada micropolvente emergente e também um importante indicador de contaminação humana. As técnicas de tratamento de águas e efluentes possuem eficiência limitada para remoção dessa substância. Com isto, a adsorção surge como uma opção para ser utilizada, uma vez que, é uma técnica que possui uma boa eficiência na remoção destes. Pensando nisso, este trabalho tem como objetivo a obtenção de um bioissorvente oriundo do resíduo de malte de uma microcervejaria do Rio Grande do Sul, para que este seja utilizado na remoção de cafeína de soluções aquosas. Para tanto, o resíduo foi preparado para os ensaios de adsorção a fim de evitar a degradação, facilitar o manuseio e padronizar o tamanho das partículas. Este foi lavado, seco a 105 °C por 48 horas, moído e classificado. Foram testados diferentes tempos (30 – 103 min) e temperaturas (209 – 492 °C) de carbonização, para determinação da melhor condição operacional de obtenção do bioissorvente, visando a máxima remoção de cafeína. A melhor condição de queima ocorreu na temperatura de 350 °C e 60 minutos tendo uma remoção de  $96,44 \pm 0,72\%$  da cafeína. Para determinação deste ponto foi utilizado um planejamento experimental do tipo composto central. As características do bioissorvente obtido a partir destas condições operacionais foram avaliadas por meio de Microscopia Ótica, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Difractometria de raio X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), já a área superficial específica e o volume de poros foram determinados através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pelos métodos Brunauer-Emert-Teller (BET) e Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH). Através do preparo de resíduo de malte e posterior análises, obteve-se um bioissorvente com estrutura amorfa, que possui uma área superficial de 270,627 m<sup>2</sup>, porosidade formada majoritariamente por microporos, grupos funcionais orgânicos como alcenos, álcoois, alcanos, alcenos, carbonilas e aromáticos que auxiliam na adsorção da cafeína. Em comparação com o malte seco, o bioissorvente obteve melhoras em suas características físicas e químicas, o tratamento térmico realizado é eficiente para a finalidade proposta. A obtenção do bioissorvente que resultou no maior percentual de remoção, através do modelo desenvolvido, foi na temperatura de 397 °C e 72 minutos, a remoção total foi de  $97,45 \pm 2,35\%$ . Porém, para o seguimento do trabalho, foi escolhido o ponto central levando em conta a comparação dos custos de obtenção do carvão. O bioissorvente obtido funcionou para a remoção de cafeína em matrizes aquosas. Sugere-se que para trabalhos futuros seja feita a viabilidade econômica deste resíduo e testes com outros micropoluentes.

Palavras-chave: bioissorvente, adsorção, resíduo de malte, cafeína.

## ABSTRACT

Caffeine is considered an emerging micropollutant and also an important indicator of human contamination. Water and effluent treatment techniques have limited efficiency in removing this substance. Therefore, adsorption emerges as an option to be used, since it is a technique that has good efficiency in removing these substances. With this in mind, this work aims to obtain a biosorbent from the malt residue of a microbrewery in Rio Grande do Sul, so that it can be used in the removal of caffeine from aqueous solutions. For this purpose, the residue was prepared for adsorption tests in order to avoid degradation, facilitate handling and standardize particle size. It was washed, dried at 105 °C for 48 hours, ground and classified. Different carbonization times (30 - 103 min) and temperatures (209 - 492 °C) were tested to determine the best operational condition for obtaining the biosorbent, aiming at maximum caffeine removal. The best burning condition occurred at 350 °C and 60 minutes, with a removal of  $96.44 \pm 0.72\%$  of caffeine. A central composite experimental design was used to determine this point. The characteristics of the biosorbent obtained from these operating conditions were evaluated by means of Optical Microscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray Diffractometry (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The specific surface area and pore volume were determined through nitrogen adsorption and desorption isotherms, by the Brunauer-Emert-Teller (BET) and Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH) methods. Through the preparation of malt residue and subsequent analysis, a biosorbent with an amorphous structure was obtained, which has a surface area of 270.627 m<sup>2</sup>, porosity formed mainly by micropores, organic functional groups such as alkenes, alcohols, alkanes, alkenes, carbonyls and aromatics that aid in the adsorption of caffeine. In comparison with dry malt, the biosorbent obtained improvements in its physical and chemical characteristics, and the heat treatment performed is efficient for the proposed purpose. The biosorbent that resulted in the highest percentage of removal, through the developed model, was obtained at a temperature of 397 °C and 72 minutes, with the total removal being  $97.45 \pm 2.35\%$ . However, for the continuation of the work, the central point was chosen taking into account the comparison of the costs of obtaining coal. The biosorbent obtained worked for the removal of caffeine in aqueous matrices. It is suggested that future work should assess the economic viability of this residue and tests with other micropollutants.

Keywords: biosorbent, adsorption, malt residue, caffeine.

## 1. INTRODUÇÃO

As políticas públicas não acompanharam o crescimento populacional de grandes cidades, com isso, somente uma parte do esgoto é tratado. O restante é lançado diretamente em corpos hídricos, isso somado aos efluentes não tratados por algumas empresas, causa degradação ao corpo receptor, logo porque os efluentes e o esgoto possuem contaminantes variados, como metais tóxicos, íons, micropoluentes orgânicos etc., que podem afetar diretamente o ecossistema ambiental (ANDRADE, 2019). Muitas vezes os contaminantes são encontrados em baixas concentrações o que dificulta sua remoção, porém, mesmo estando presentes em concentrações na ordem de mili (mg), micro ( $\mu\text{g}$ ) e até nanogramas (ng), estes podem causar sérios danos ao meio ambiente, saúde e qualidade de vida dos seres vivos, pois se tratam de contaminantes não biodegradáveis e tóxicos (GIUSTINA, 2014; LIMA et al., 2017; ANDRADE, 2019).

Existem diferentes técnicas para a remoção dos contaminantes encontrados em baixas concentrações, uma delas é a adsorção. Os tratamentos físico-químicos realizados por ETE's (Estação de Tratamento de Efluentes) e ETA's (Estação de Tratamento de Águas) possuem eficiência limitada para remoção de determinados contaminantes, como micropoluentes orgânicos, por exemplo. Assim, para complementar esses tratamentos convencionais, utiliza-se a adsorção, aumentando a eficiência da remoção dos poluentes e diminuindo os impactos ambientais e na saúde dos seres vivos (ANDRADE, 2019; FARTO, 2021). A adsorção é uma alternativa interessante porque é um processo de separação de simples operação, que possui baixa geração de resíduos e baixo custo de implantação (MILDEMBERG, 2019). O Quadro 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens deste processo.

Quadro 1: Vantagens e desvantagens da adsorção.

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Diversos tipos de adsorventes podem ser utilizados, tudo irá depender do que se deseja remover (SILVA, 2021).	O desempenho da remoção irá depender muito da natureza do adsorvente (SILVA, 2021).
Podem ser realizadas diversas técnicas de funcionalização a fim de remover o componente desejado.	Custo elevado de produção e de regeneração do adsorvente (ISLAM et al., 2011).
Em alguns casos, pode ser regenerado facilmente (SILVA, 2015).	Grandes quantidades de material adsorvente necessárias.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

No processo de adsorção, podem ser utilizados adsorventes de origem orgânica e inorgânica (PIETROBELLI, 2007). A utilização de adsorventes de origem natural vem ganhando espaço, principalmente os que são obtidos a partir de biomassa residual, pois são renováveis e biodegradáveis, e, quando obtidos de resíduos de processos, são baratos. Eles são chamados de biossorventes, podem ser obtidos de matérias-primas naturais de origem animal, microrganismos, vegetais e crustáceos (BAZZO, 2015; PIETROBELLI, 2007). A adsorção, quando se utiliza de biossorventes, pode ser enquadrada como uma tecnologia limpa. Os biossorventes podem ser obtidos através de resíduos de bioprocessos os quais não possuem valor comercial (PIETROBELLI, 2007). Desta forma, o custo de regeneração do adsorvente pode ser contrabalanceado com a substituição por adsorventes mais baratos, principalmente os obtidos à partir de fontes renováveis, como é o caso dos resíduos agroindustriais.

Um subproduto, de origem vegetal, que pode ser utilizado como biossorvente é o resíduo de malte (RM). Segundo Ramos e Pandolf (2019), em 2019 o Brasil era o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, perdendo apenas para a China e Estados Unidos. O mais recente levantamento feito pelo governo brasileiro, através do Anuário da Cerveja de 2023, mostra que anualmente o número de novas

cervejarias vem aumentando consideravelmente. Atualmente, existem no Brasil 1729 cervejarias registradas, sendo que o Rio Grande do Sul (RS) é o segundo estado com mais cervejarias, 310, ficando atrás somente de São Paulo (SP) que possui 387 (MAPA, 2023).

A produção de cerveja, assim como outros processos de manufatura, gera subprodutos que necessitam de destinação adequada. Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo a obtenção de um bioissorvente a partir do resíduo de malte de uma microcervejaria. Para tanto, serão determinadas as condições ótimas de obtenção, assim como suas principais características, para que seja utilizado na remoção de poluentes reais em baixas concentrações.

### **1.1 Objetivos**

O presente trabalho teve por objetivo a obtenção de um bioissorvente a partir do resíduo de malte de uma microcervejaria. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Determinar as condições ótimas de tempo e de temperatura de queima para obtenção de um bioissorvente a partir do resíduo de malte;
- Determinar as principais características químicas e estruturais do bioissorvente;
- Avaliar a eficiência de adsorção do bioissorvente.

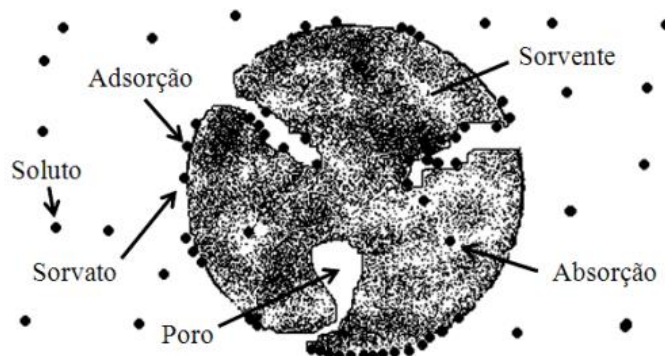
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão sobre os princípios que envolvem o fenômeno de adsorção, os tipos de adsorventes utilizados, destacando sua natureza, e principalmente as características esperadas de um bom adsorvente. Por fim, será abordado as particularidades do resíduo de malte, assim como suas características e propriedades, adsortivas.

### 2.1 Princípios da adsorção

Sorção é um processo de transferência de massa no qual substâncias são removidas de fluidos, líquidos ou gasosos, através de uma fase sólida. A remoção destas substâncias pode ocorrer através de dois processos, absorção ou adsorção (PERRY; GREEN, 2008). A principal diferença entre estes dois processos é que a absorção é um fenômeno de massa no qual a substância removida do fluido é adicionada ao volume do sólido, já a adsorção é um fenômeno de superfície onde o componente a ser removido fica retido na superfície do sólido. O sólido que irá remover o componente é chamado de adsorvente e o componente a ser removido é o adsorvato (GIUSTINA, 2014). Na Figura 1 é apresentado uma representação do fenômeno de adsorção e absorção, bem como a representação do adsorvente e do adsorvato.

Figura 1: Representação do fenômeno de sorção (adsorção e absorção).



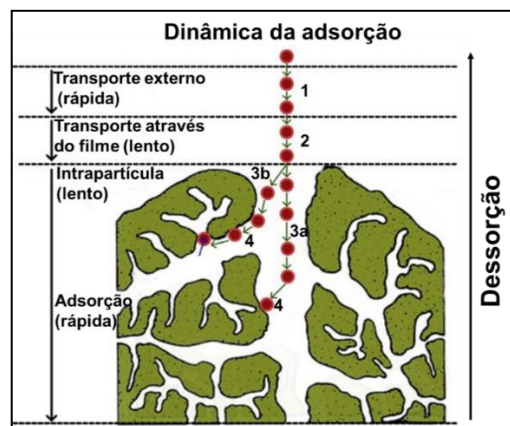
Fonte: MONTANHER *et al.* apud ZANELLA, 2012.

O processo de adsorção ocorre através de quatro etapas:

- 1 - Transporte do meio externo até o filme (etapa rápida);
- 2 - Difusão através do filme para dentro da partícula (etapa lenta);
- 3 - Difusão intrapartícula (etapa lenta);
- 4 - Adsorção (etapa rápida).

Se assumirmos as etapas da adsorção de maneira oposta, teremos a dessorção (TRAN; YOU; CHAO, 2016). Na Figura 2 são apresentadas as etapas do processo de adsorção e dessorção.

Figura 2: Representação das etapas do processo de adsorção.



Fonte: Traduzido e adaptado de TRAN; YOU; CHAO, 2016.

A adsorção depende de uma grande combinação entre as diferentes forças envolvidas na adsorção química e física. Com isso, vários fatores influenciam o processo de adsorção, entre eles pode-se citar a área superficial do adsorvente, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura, pH do meio e natureza do solvente (NASCIMENTO, 2020).

Normalmente, a primeira etapa do processo de adsorção é a escolha do adsorvente (DOTTO, 2011). De acordo com Crini e Badot, 2008, um adsorvente será aceitável se possuir baixo custo, alta disponibilidade, alta capacidade e taxa de adsorção, alta seletividade e eficiência na remoção dos componentes desejados. Até

o presente momento não existe somente um único adsorvente que cumpra totalmente todos os pré-requisitos.

## 2.2 Adsorventes

Levando em conta que as substâncias a serem removidas podem estar na forma gás-sólido, solução-gás, solução-solução e solução-sólido (FOUST et al., 2008; MATOS, 2015), a capacidade e taxa de adsorção irão depender das características do adsorvente (DOMINGUES, 2005).

Os adsorventes são sólidos porosos, insolúveis e com elevada área superficial para uma certa quantidade de massa sólida (MOREIRA, 2010). Um bom adsorvente deve apresentar boa porosidade, pois quanto maior a porosidade de um adsorvente, maior será a disponibilidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção (BAZZO, 2015). Porém, há um limite para tal porosidade, ela deverá ser limitada a 50%, isso porque porosidades acima de 50% tornam o adsorvente frágil (HOWE et al., 2016).

Por se tratar de um fenômeno de superfície, quanto maior for a área superficial específica, mais favorável e intensa será a adsorção. Uma boa relação entre área superficial *versus* massa do sólido é essencial para que o fenômeno de adsorção aconteça (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

O tamanho da partícula do adsorvato também influencia no processo de adsorção, uma vez que a velocidade do processo dependerá do transporte intrapartícula (DOMINGUES, 2005). Isso porque para partículas muito grandes, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna não é disponibilizada para a ocorrência da adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

De acordo com Seader e Henley, (1998), em resumo, as principais características esperadas em um adsorvente são:

- Alta seletividade para proporcionar uma boa separação;
- Elevada porosidade (porosidade de 0,45 a 0,60 e poros com diâmetro de 30 a 50 Å);
- Grande área superficial (bons adsorventes devem possuir área superficial específica em torno  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (SCHNEIDER, 2003));
- Alta capacidade de adsorção;

- Estabilidade térmica e química, englobando baixa solubilidade em contato com o fluido para evitar perdas de sorvente e preservar suas propriedades;
- Dureza e força mecânica para prevenir esmagamento e erosão;
- Ser inerte, não promovendo nenhum tipo de reação adjacente;
- Baixo custo;
- Passível de regeneração.

A natureza físico-química do adsorvente é um fator determinante para uma boa eficiência do processo de adsorção. Os adsorventes podem ter origem orgânica, como os carvões ativados e os biossorventes ou inorgânica, como a alumina, sílica ou zeólitas (SCHNEIDER, 2003). Os carvões ativados possuem algumas desvantagens, duas delas são a sua obtenção que é mais custosa porque utiliza-se de uma etapa química para ativação e sua difícil capacidade de regeneração (BRASIL, 2007).

Diversos materiais sólidos alternativos começaram a ser estudados para utilização como adsorventes, estes buscam baixo custo e boa eficiência de remoção para o componente desejado (FOUST et al., 2008). Nesse sentido os biossorventes entram cada vez mais em pauta, uma vez que são de origem natural e renováveis, são obtidos a partir de alguma forma biológica como animais, microrganismo, vegetais e crustáceos (PIETROBELLI, 2007).

Existem diversos estudos que utilizam biossorventes para remoção de componentes indesejados de diversas matrizes fluidas, algumas das matérias-primas utilizadas para a obtenção dos biossorventes são o bagaço de caju (MOREIRA, 2009), resíduos de plantas aquáticas como algas e microalgas (SCHNEIDER, 2003), caroço de abacate (BAZZO, 2015), bagaço de cana, casca de amendoim, de soja e de algodão (BAILEY et. al., 1999), entre outras.

De acordo com Moreira (2010), biossorventes são considerados vantajosos pois:

- São constituídos por matérias-primas de baixo custo comercial uma vez que são sobras de outros processos industriais ou por serem abundantes na natureza;

- seu beneficiamento é simples, não há necessidade de utilizar insumos químicos de elevado custo na sua preparação;
- são oriundos de fontes renováveis, o que traz a certeza de reabastecimento e não escassez;
- podem passar pelo processo de dessorção, dependendo das ligações formadas e suas características; e
- possuem alta eficiência em processos de remoção de componentes com baixa concentração.

### 2.3 Resíduo de malte

De acordo com a Lei nº 8.918 de 14 de julho de 1994, cerveja é uma bebida oriunda da fermentação alcoólica do mosto cervejeiro. Ainda, em relação a legislação citada, na fabricação do mosto cervejeiro são utilizados os seguintes ingredientes: água potável, malte, lúpulo e levedura. Para a obtenção da cerveja, devem ser realizados alguns processos físicos, químicos e biológicos. Na Figura 3 abaixo, está representado o processo produtivo da cerveja e logo abaixo a descrição de cada etapa do processo.

Figura 3: Representação do processo produtivo da cerveja.



Fonte: DIAS, 2024.

A primeira etapa representada no processo é a moagem, nesta, ocorre a quebra do grão de malte para que o amido presente no grão seja exposto para auxiliar na conversão enzimática na parte da mostura (segunda etapa). Na mostura o pH é corrigido para valores entre 5,4 e 5,6 para que as enzimas  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase trabalhem na “quebra” das grandes moléculas de amido em menores para que haja a conversão deste amido em açúcares fermentáveis. A terceira etapa é a clarificação, nesta etapa são separados os grãos do mosto, obtendo-se o resíduo de malte.

Na etapa posterior, ocorre a fervura e são adicionados os lúpulos que irão conceder o amargor e aroma para a cerveja. A quinta etapa é o resfriamento do mosto até uma temperatura ideal para a realização da fermentação. A sexta etapa é a fermentação, na qual são inseridas as leveduras e o ocorre a transformação de açúcares em álcool e CO<sub>2</sub>.

A sétima etapa e oitava são maturação e clarificação, consecutivamente. Nestas etapas a cerveja passa por um “descanso” para que seus aromas e sabores sejam aperfeiçoados e para que a levedura, pós fermentação, decante até o fundo do tanque cônico para que seja retirada. A nona etapa é etapa de filtração, nesta serão retiradas quaisquer partículas restantes em suspensão e a décima etapa é o envase em barris, garrafas ou em recipientes no qual, posteriormente, a cerveja será comercializada (DIAS, 2024)

Segundo Mathias et al., 2014, com os avanços tecnológicos obteve-se êxito na redução de muitos subprodutos no processo brassagem, porém, há três resíduos que dificilmente têm redução da quantidade gerada os quais são: resíduo de malte, o *trub* e a levedura cervejeira residual.

O resíduo de malte (RM), também popularmente conhecido como bagaço de malte, representa cerca de 85% dos subprodutos totais resultantes do processo de produção da cerveja. Diante disso, gerou-se a necessidade de estudar formas de descarte/destino para este resíduo uma vez que anualmente, no Brasil, são geradas cerca de 1,7 milhões de toneladas (MUSSATO et al., 2004; BACHMANN et al., 2022).

Uma das formas de reutilização e destino do RM é utilizá-lo como um bioissorvente. Segundo Bachmann *et al.*, (2022) o RM apresenta um grande potencial para ser utilizado como um bioissorvente, uma vez que é produzido o ano todo e não sofre com a sazonalidade das safras como outros resíduos agroindustriais.

O RM é constituído principalmente por celulose (16 - 21%), hemicelulose (15 - 29%), proteínas (24 - 39%) e lignina (19 - 28%) (SANTOS, 2014). Essas substâncias possuem muitos grupos funcionais em sua composição, como hidroxilas, carboxilas, carbonilas, etc. (NGAH; HANAFIAH, 2008), que podem interagir com outras espécies químicas. Porém, o RM possui baixa área superficial específica ( $< 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Assim, para que o resíduo seja eficaz na remoção do produto desejado e para obtenção de uma boa eficiência de adsorção, é necessário empregar algumas técnicas de funcionalização, a fim de aprimorar suas propriedades estruturais (BACHMANN, et al., 2022).

## 2.4 Técnicas de funcionalização

Para a obtenção de adsorventes com boas propriedades estruturais e adsorptivas pode-se aplicar diferentes técnicas ao material, estas podem ser técnicas físicas (geralmente, envolve calor), químicas (envolve agentes químicos) ou físico-químicas (técnicas combinadas) (ELHENDAWY et al., 2008).

Um exemplo de técnica de preparo física é a carbonização, esta é realizada em altas temperaturas (acima de  $200^\circ\text{C}$ ) e envolve a decomposição térmica da matéria orgânica e é onde ocorre a liberação de produtos voláteis. O que sobra é somente a estrutura carbonizada juntamente com alguns elementos minerais, a massa de carbono é fixa e a área superficial é pequena, porém, sua estrutura remanescente é bastante porosa (EL-SHEIKH et al., 2004).

Segundo El-Sheikh et al. (2004), outra técnica física que pode ser utilizada para funcionalização de adsorventes é a pirólise. Esta técnica, por sua vez, utiliza temperaturas mais altas (acima de  $400^\circ\text{C}$ ) que a técnica de carbonização e a queima ocorre sobre atmosfera de gases inertes. A pirólise pode ser feita também em conjunto de uma etapa de ativação química, a partir da utilização de características oxidantes de gases, como o vapor d'água,  $\text{CO}_2$  ou alguma mistura destes em temperaturas acima de  $800^\circ\text{C}$  (GIRGIS e EL-HENDAWI, 2003; GUO e ROCKSTRAW, 2006). Segundo Fernandes (2008), a principal vantagem da ativação física quando comparada a ativação química, é que esta não causa tanta degradação ao meio ambiente, uma vez que os subprodutos gerados são gases CO e  $\text{CO}_2$  e em baixas concentrações.

A ativação química gera poros maiores e são indicados para adsorção em fase líquida (SAI e KRISHNAIAH, 2005). Para realização da ativação química são utilizados compostos como o cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), hidróxidos de metais alcalinos, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), entre outros combinados com um aquecimento moderado em temperaturas de 400 °C a 600 °C (GUO e ROCKSTRAW, 2006). No caso da impregnação, acontece a desidratação do agente ativante sobre o precursor ainda não carbonizado, isto causa a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes. Os carvões ativados que possuem grande área superficial têm sido preparados através da ativação química (FERNANDES, 2008). Ainda, segundo Fernandes (2008), as vantagens da ativação química sobre a ativação física são: baixo custo energético e alto rendimento do produto.

Para o desenvolvimento deste trabalho, optou-se por realizar somente uma etapa física de carbonização, objetivando mais simplicidade operacional e baixo custo quando comparado a ativações químicas, uma vez que, este segundo processo, acarreta o uso de agentes químicos e posteriormente geração de efluentes que futuramente teriam de ser tratados e tornariam a obtenção mais árdua e onerosa.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, os reagentes e os equipamentos, além da metodologia utilizada para a obtenção do biossorvente. A síntese do material adsorvente, assim como os ensaios de adsorção, foram realizados no Laboratório de Engenharia Química e no Laboratório de Química e Meio Ambiente, respectivamente, ambos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Feliz. As análises de caracterização foram realizadas na Central Analítica, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (DEQUI-UFRGS). As análises de detecção da cafeína foram realizadas no Laboratório de Ensino do IFRS – Campus Feliz.

#### 3.1 Materiais

Nesta seção são apresentados os materiais e equipamentos utilizados no preparo do adsorvente bem como as técnicas e ensaios de adsorção.

##### 3.1.1 Sólido adsorvente

O resíduo de malte utilizado para a obtenção do material adsorvente e subsequente realização do trabalho é majoritariamente do tipo Pilsen e foi doado por uma microcervejaria localizada no município de Feliz, no Rio Grande do Sul.

##### 3.1.2 Reagentes

Para a realização dos ensaios foi utilizada água desmineralizada e cafeína. A cafeína utilizada é da marca SigmaAldrich, com grau de pureza de 99,9% e com massa molecular de 194,19 g.mol<sup>-1</sup>.

##### 3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a obtenção do adsorvente foram:

- Balança analítica (Shimadzu do Brasil, AY220);
- Agitador de bancada (Lucademia, Luca-222);
- Estufa com circulação forçada (Lucadema, Luca-80/60);
- Mufla (Junges, 24010);
- Liquidificador industrial (Vithory, TR008);

- Analisador de tamanho de poros e área superficial específica (Quantachrome, Nova 4000e);
- Espectrofotômetro de infravermelho (PerkinElmer, Frontier);
- Difratorômetro de raio-X (Bruker, D2 Phaser);
- Analisador termogravimétrico (TA Instruments, SDT Q600);
- Espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS (Nova, modelo 6100UV);
- Microscópio ótico (Tucsen, ISH1000).

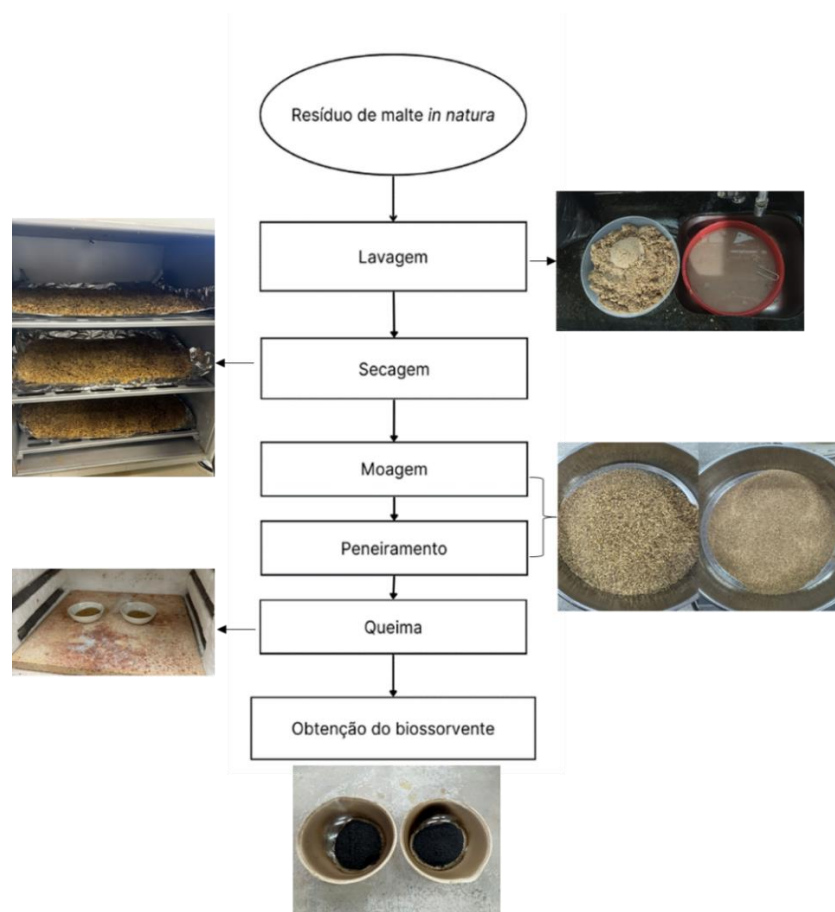
### **3.2 Métodos**

Nesta seção são apresentados os métodos utilizados para o preparo do adsorvente, determinação das condições ideais para a obtenção do material e como foram realizados os ensaios de adsorção.

#### **3.2.1 Preparo do adsorvente**

O biossorvente foi obtido de acordo com metodologia adaptada de (MILDEMBERG, 2019). Para tanto, o resíduo de malte *in natura*, foi lavado em água corrente (aproximadamente 8 L por 1 kg de resíduo), em seguida seco em estufa a 105°C por 48 h. Após a secagem, foi moído e classificado com auxílio de peneiras da série de *Tyler*. Foram utilizadas as partículas com tamanho entre 0,15 e 0,60 mm. Por fim, o resíduo seco foi carbonizado em forno mufla em diferentes condições apresentadas a seguir. A Figura 4 apresenta as etapas de obtenção do biossorvente.

Figura 4: Etapas para a obtenção do bioissorvente



Fonte: Autor, 2024.

### 3.2.2 Planejamento experimental

Para avaliar as variáveis que influenciam a capacidade de remoção do sólido, optou-se por utilizar um planejamento experimental composto central (PCC). As variáveis e os níveis foram definidos com base na literatura já existente de Bachmann et al. (2022), estes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Procedimento para realização dos ensaios.

Variáveis	Símbolo	Níveis				
		-1,41	-1	0	+1	+1,41
Temperatura (°C)	$x_1$	208,57	250	350	450	491,42
Tempo (min)	$x_2$	17,57	60	90	120	102,42

Fonte: Autor, 2024.

Para obtenção da matriz experimental as variáveis e seus respectivos níveis foram inseridos no *software* Estatística 7.0 (StaSoft®), selecionando-se as opções: *statistics>industrial statistics & six sigma>experimental design (DOE)>central composite, non-factorial, surface designs*.

Os dados experimentais foram ajustados a partir de um modelo polinomial de segunda ordem, considerando que os componentes lineares, quadráticos e de interações, têm um efeito significativo na resposta (MONTGOMERY, 2003). Na equação abaixo é apresentado o modelo.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Na equação Y é a variável dependente,  $\beta_0$  é uma constante,  $\beta_i$  é o coeficiente linear,  $\beta_{ii}$  é o coeficiente quadrático,  $\beta_{ij}$  é o coeficiente do produto de interação,  $x_i$  e  $x_j$  são as variáveis independentes, k é o número de fatores estudados e  $\varepsilon$  é o erro do modelo.

### 3.2.3 Caracterização do bioissorvente

A seguir, são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização do bioissorvente carbonizado, que possuiu o maior percentual de remoção (melhor resultado), e do RM seco para comparação entre ambos. Será denominado malte seco (MS) o resíduo o qual passou pelos processos de secagem e moagem, e malte carbonizado (MC) o resíduo que passou pelos processos de secagem, moagem e carbonização (t=60 min e T=350 °C). É importante destacar que as análises de caracterização foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com exceção da microscopia ótica, que foi realizada no Laboratório de Caracterização, do Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS) – *Campus Feliz*.

- A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para determinação das variações de entalpia, mudanças no calor específico e das temperaturas dos eventos exo e endotérmicos do material (FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 2010). A DSC foi realizada em analisador termogravimétrico com vazão de 100 ml.min<sup>-1</sup> de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.
- A Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar o comportamento do RM durante a decomposição térmica e evidenciar as faixas de temperatura

que possuem uma maior perda de massa (SANTOS, 2012). A TGA foi realizada em um analisador termogravimétrico com vazão de 100 ml.min<sup>-1</sup> de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

- A Microscopia ótica foi utilizada para obtenção e análise de imagens da estrutura do material, ela foi realizada no microscópio óptico no aumento 8x.
- A Difração de Raio X (DRX) foi utilizada para determinar as fases da amostra e realizar uma análise semi-quantitativa da mesma (ATKINS, 1999). A DRX foi realizada em um analisador de Raio X na faixa de 5° a 75° (2θ), tamanho de passo de 0,05° e tempo por passo de 1,0 s.
- A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar grupos funcionais do biossorvente, sejam eles orgânicos ou inorgânicos (PAVIA et al., 2010). A FTIR foi realizada no modo de reflexão total atenuada universal (UATR), na faixa de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.
- O volume de poros e a área superficial específica foram determinadas através de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e utilizando-se os métodos BJH (Barret, Joyner e Halenda) (BARRETT, JOYNER, HALENDA, 1951). BET (Brunauer Emmet e Teller) (SILVEIRA, 2024), respectivamente. Ambas as amostras foram previamente secas a 105 °C por 24 h e após submetidas à degaseificação por 88 h a 105 °C.

### 3.2.4 Ensaios de Adsorção

Para os ensaios de adsorção, foram utilizadas amostras de 100 mL contendo 10 mg·L<sup>-1</sup> de cafeína, foi adicionado 1,0 g de adsorvente em cada Erlenmeyer e após foram levadas para agitação orbital a 180 rpm durante 60 minutos. Além destes ensaios, foram realizados testes de branco para cada um dos pontos, onde utilizou-se 0,5 g de biossorvente para 50 mL de água desmineralizada. A quantificação da cafeína foi realizada por método indireto, através Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis) no comprimento de onda de 273 nm, no qual o ocorre a máxima absorção da cafeína (BACHMANN et al., 2022). Para o cálculo da remoção utilizou-se a seguinte equação:

$$Remoção (\%) = \left( \frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) * 100$$

Onde:

$C_0$  = Concentração inicial de cafeína ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_f$  = Concentração final de cafeína ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

A concentração de cafeína foi estimada através da Lei de Lambert-Beer, a qual relaciona à quantidade de luz absorvida pela amostra com a sua concentração. Para sua obtenção em  $\text{mg.L}^{-1}$ , foi necessário construir uma curva de calibração (APÊNDICE A). Para isso, preparou-se uma solução mãe de cafeína de 99,99% de pureza a  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  e a partir desta, preparou-se soluções com concentrações diferentes respeitando o limite de detecção (LD) do aparelho.

### **3.2.5 Análise Estatística**

Os resultados dos experimentos foram avaliados estatisticamente através de uma análise de variância (ANOVA) de fator único com um nível de confiança de 95% ( $\alpha= 0,05$ ). A análise estatística foi realizada no software Microsoft Office Excel 365®, à exceção da análise estatística dos resultados da matriz experimental proposta na seção 1.2.2 que foram realizados por meio de ANOVA multifatorial ( $\alpha= 0,05$ ), no *software* *Statística 7.0* (StaSoft®) (BACHMANN, 2022).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da obtenção e caracterização do biossorvente obtido bem como os resultados dos ensaios de adsorção.

### 4.1 Determinação das condições operacionais de obtenção

Para a obtenção do modelo experimental utilizou-se o planejamento composto central (PCC) apresentado na seção 1.2.2 através do *software* Estatística 7.0 (StaSoft®). Abaixo na Tabela 2, são apresentados os resultados de remoção obtidos.

Tabela 2: Resultados obtidos pelos ensaios de adsorção.

Número do experimento (ordem de realização dos ensaios)	Tempo, min	Temperatura, °C	Remoção, %
1 (VIII)	30	250	25,79
2 (VI)	30	450	94,05
3 (VII)	90	250	93,06
4 (X)	90	450	92,89
5 (I)	18	350	77,58
6 (V)	103	350	98,02
7 (II)	60	209	63,69
8 (IX)	60	492	99,21
9 C (IV)	60	350	96,83
10 C (III)	60	350	96,43
11 C (XI)	60	350	96,05

Fonte: Autor, 2024.

Observa-se que os percentuais de remoção de cafeína variaram entre 25,79 e 99,21%. Resultados similares foram obtidos na literatura. Em relação ao percentual de remoção, Almeida-Naranjo *et al.* (2021) os autores obtiveram um biossorvente a partir da casca de laranja e banana que removeu entre 85-94% em solução aquosa de cafeína, já Mengesha *et al.* (2022) os autores conseguiram uma eficiência de remoção entre 70 e 90% de eficiência de remoção de cafeína em matriz aquosa com

um carvão ativado obtido a partir de pó de café o que mostra que a remoção obtida pelo biossorvente desenvolvido é satisfatória. Para determinar se tempo e temperatura influenciam no percentual de remoção (%R), foi realizado um teste ANOVA multifatorial a partir dos dados experimentais obtidos (Tabela 2) com intervalo de confiança de 95%, com isso foi possível comprovar a influência dos dois fatores estudados na variável resposta, no caso, o %R. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: ANOVA para o modelo obtido.

	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrados médios</b>	<b>p</b>
<b>(1)Tempo, min</b>	405,40	1,00	405,40	0,0012
<b>Tempo, min (Q)</b>	109,64	1,00	109,64	0,0147
<b>(2)Temperatura, °C (L)</b>	743,69	1,00	743,69	0,0004
<b>Temperatura, °C (Q)</b>	316,96	1,00	316,96	0,0022
<b>1L por 2L</b>	230,18	1,00	230,18	0,0040
<b>Erro</b>	25,93	4,00	6,48	
<b>Total SS</b>	1148,23	9,00		

Fonte: Autor, 2024.

Analisando o teste ANOVA, chega-se à conclusão que tanto temperatura quanto tempo influenciam no %R, uma vez que, analisando os níveis de significância obtidos, todos ficaram abaixo de 0,05 ( $p < 0,05$ ).

Com estes resultados, obteve-se as condições operacionais de obtenção do biossorvente que resultaram no maior percentual de remoção. O modelo descritivo das condições operacionais de obtenção é dado por:

$$\begin{aligned} \%R = & 140,09635068821 + 2,0211020627066 * t - 0,0050379488645926 * t^2 \\ & + 0,8468389251187 * T - 0,00077091539781334 * T^2 \\ & - 0,0032644275264 * t * T \end{aligned}$$

Para a obtenção do modelo, foi desconsiderado o ponto 1, no qual não foi possível determinar o %R, neste ponto a temperatura e tempo de queima do biossorvente foram baixos para processo de carbonização, sendo assim, não houve uma queima uniforme dificultando a obtenção de valores de remoção. Segundo Bachmann (2022) isso acontece porque o malte em meio líquido lixivia, interferindo

nas medidas. Já a melhor condição predita pelo modelo polinomial foi na temperatura de 396,59 °C e tempo de 72,09 min, indicando um %R de 100%. Por facilidade operacional dos equipamentos utilizados, foi determinada a temperatura de 397 °C e 72 min.

Para validar o modelo experimental obtido, realizou-se a queima do carvão na temperatura e no tempo ideal preditos pelo modelo. Após a queima, realizou-se uma triplicata dos ensaios de adsorção neste ponto para averiguar a adequabilidade do modelo. Na Tabela 4 são apresentados os valores de %R obtidos através do modelo em seu ponto máximo.

Tabela 4: Validação do modelo.

<b>Condições operacionais</b>	<b>Valor previsto pelo modelo (%)</b>	<b>Valor obtido experimentalmente (%)</b>	<b>Erro relativo (%)</b>
<b>397 °C e 72 min*</b>	100	97,45 ± 2,35	2,55

Fonte: Autor, 2024.

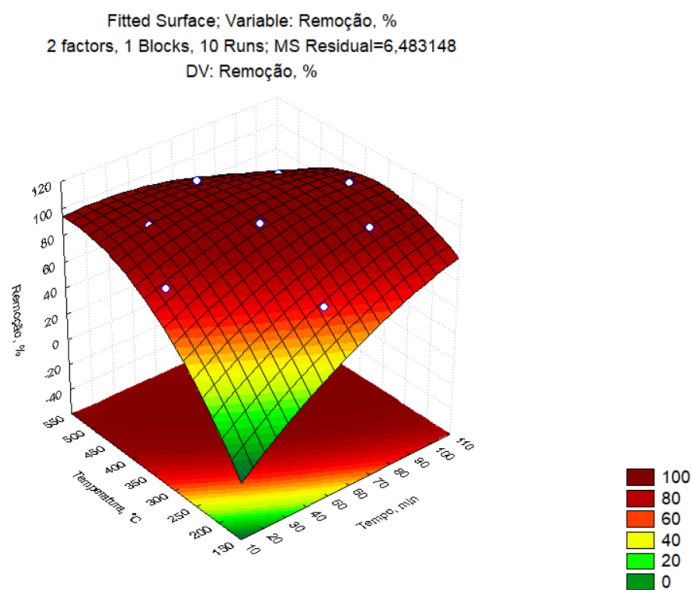
Como pode ser visto o valor experimental foi próximo do previsto pelo modelo, com erro relativo menor do que 5%, o que indica uma boa adequação do modelo aos dados experimentais. É importante ressaltar ainda que, o modelo é válido para as condições experimentais descritas dentro do intervalo proposto para as variáveis estudadas. Porém, ressalta-se que para a escolha do ponto ideal para os experimentos de adsorção leva-se uma série de fatores em conta, um deles que é muito importante é a viabilidade econômica em questão de recursos como energia e tempo gastos. Com os resultados em mãos do ponto central da matriz e o ponto crítico do modelo, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) de fator único com um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ) comparando o ponto central e o ponto previsto e validado para o modelo. Os resultados são apresentados no APÊNDICE B.

Analisando os valores obtidos pela ANOVA com nível de confiança de 95% constata-se que não há diferença significativa para os dados apresentados, uma vez que o  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$  e  $p > 0,05$ . Com isso, levando em conta que um dos requisitos de um bom bioissorvente é o custo de obtenção, chega-se à conclusão que a melhor

condição de obtenção do biossorvente, e mais adequada, ocorre na temperatura de 350°C e tempo de 60 minutos. Este é o ponto central da matriz, retirado da literatura. Levou-se em conta, que este ponto é queimado a 47 °C e 12 min a menos que o ponto otimizado, gerando um ganho energético e não prejudicando a remoção. O ponto central foi o escolhido para a obtenção do carvão e realização das análises de caracterização do material.

A partir do modelo, obteve-se o gráfico de superfície de resposta (Figura 5), esse gráfico tridimensional representa as regiões onde são obtidos os melhores %R (vermelho forte) e as regiões onde o %R é menor (verde), através dele é possível observar e ter uma visão ampla do resultado obtido, relacionando tempo e temperatura com o percentual de remoção.

Figura 5: Gráfico da superfície de resposta do %R em função do tempo e da temperatura.



Fonte: Autor, 2024.

Observa-se que com o aumento do tempo e da temperatura de queima, há um aumento do %R de remoção. Esse comportamento foi similar ao reportado no trabalho de Pereira *et al.* (2008), no qual os autores desenvolveram um carvão ativado a partir do pó de café para a remoção de azul de metileno e vermelho reativo em efluentes aquosos e com isto observaram que, tempo e temperatura influenciam na

eficiência de um material adsorvente, uma vez que modificam a estrutura e tem o poder de aumentar a área superficial e porosidade, além de criar um número maior de sítios.

## 4.2 Caracterização do biossorvente

A seguir, são apresentados os resultados das análises de caracterização realizadas no resíduo de malte seco (MS) e no carbonizado (MC), lembrando que no caso do MC, a amostra escolhida foi a obtida na temperatura de 350°C e tempo de 60 minutos.

### Microscopia ótica

A microscopia ótica foi realizada com o objetivo de avaliar as alterações morfológicas do biossorventes em decorrência do tratamento térmico. A Figura 6 mostra imagem do biossorvente antes da queima (MS) (a) e a estrutura do material pós queima (MC) (b).

Figura 6: Imagem com aumento de 8x do resíduo seco (a) e do biossorventes carbonizado à 350 °C por 60 min,.

(a)



(b)



Fonte: Autor, 2024.

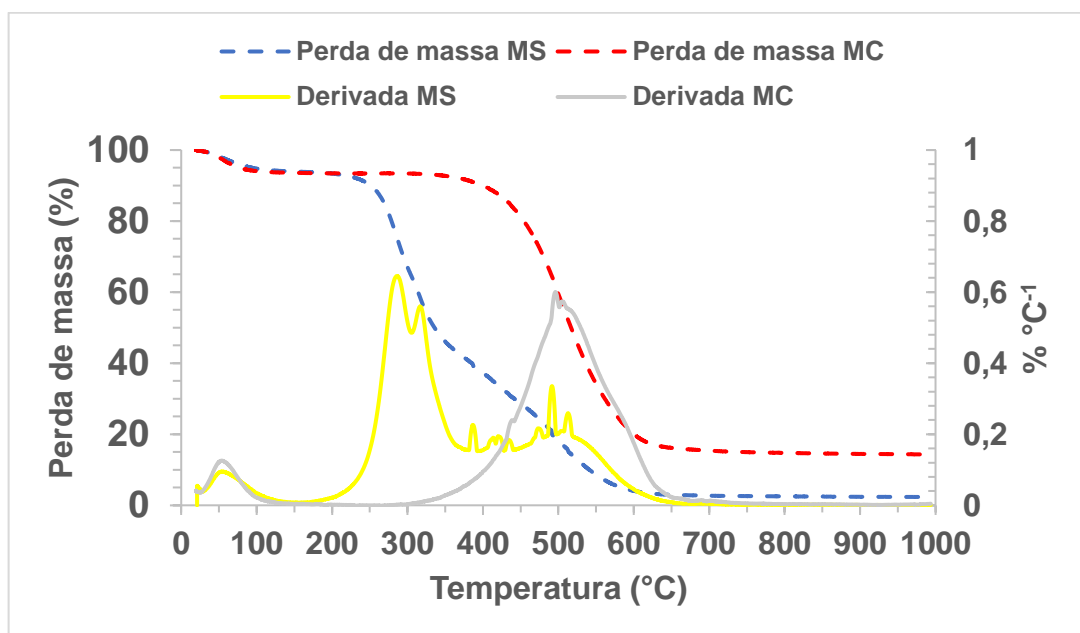
Por limitações do aparelho utilizado, conseguiram-se fotos com a ampliação de somente 8x, porém, mesmo com esta limitação é perceptível a mudança morfológica

do material antes e depois da queima. Percebe-se que na Figura 6 (a) existem fragmentos maiores do material, característicos de fragmentos de cascas e do grão de malte. Já na Figura 7 (b), evidencia-se a alteração na coloração, que antes era dourada, para uma coloração preta, bem como uma maior homogeneidade do material carbonizado, devido à redução no tamanho das partículas decorrente da carbonização do material.

### Análise Termogravimétrica (TGA) e DSC

Realizou-se a TGA para observar as reações que ocorrem durante a queima e o DSC para observação do fluxo de calor resultante de reações químicas que ocorrem nas amostras. Através delas foram obtidas informações fundamentais do material.

Figura 7: Análise da TGA.



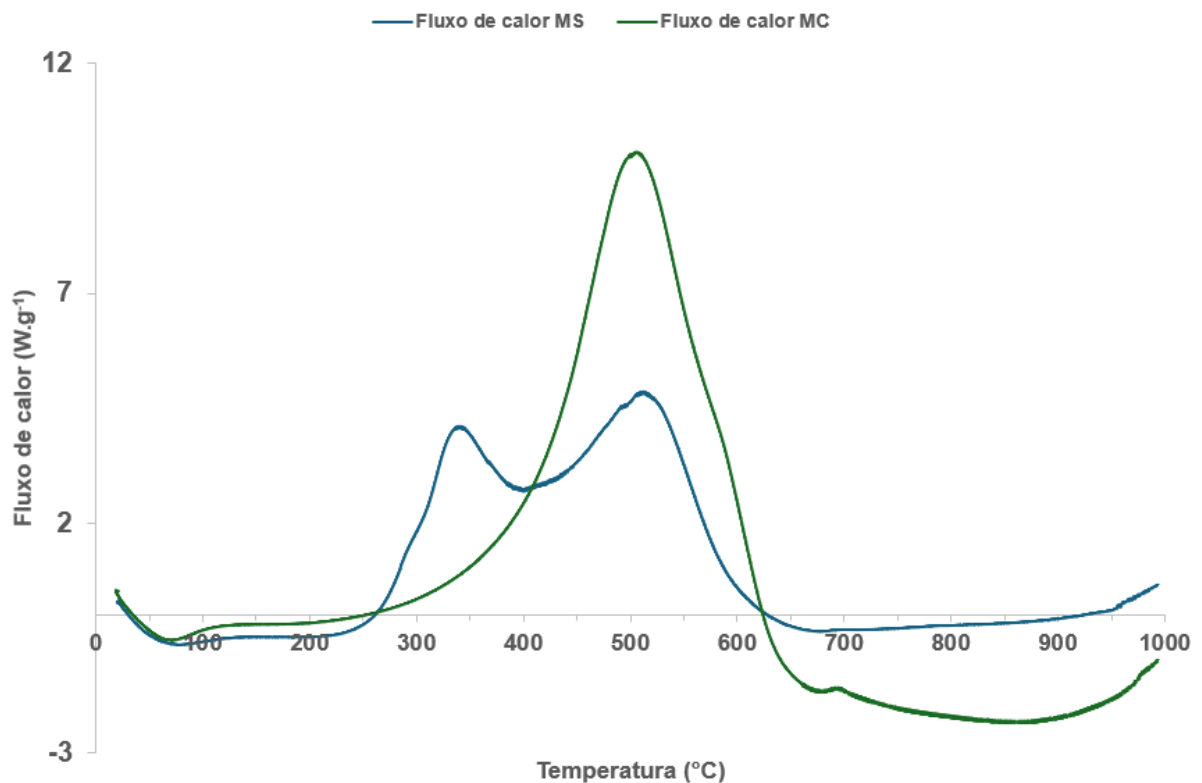
Fonte: Autor, 2024.

Através da TGA constatou-se que a temperatura ideal de queima para o MS era em torno de 300 °C, isto pode ser visto através da derivada da perda de massa do MS onde ocorre um pico próximo a esta temperatura, o que corrobora a escolha dos autores em trabalhar com temperatura de queima reduzida (350 °C), em relação à prevista pelo modelo (397 °C). O primeiro pico indica que é o momento que o resíduo perdeu o maior percentual de massa, isso se deve pela decomposição da celulose e

da hemicelulose (temperaturas entre 200 e 300 °C para a hemicelulose e 240 e 350 °C para a celulose), materiais os quais representam as maiores partes do resíduo (cerca de 40%) (SANTOS, 2011). Com este resultado, justifica-se a escolha da temperatura de 350 °C de queima utilizada para a obtenção do carvão, uma vez que é próximo desta temperatura que ocorre a maior perda de massa do MS com a menor temperatura. O segundo pico, um pouco menor que o primeiro, pode ser avistado na temperatura aproximada de 500 °C. Nesta temperatura ocorre a decomposição da lignina (entre 350 e 500°C), outro material presente no resíduo de malte (cerca de 28%) (SANTOS, 2011).

Já o MC possui apenas um pico em sua derivada, isso se deve por este material ter passado por uma etapa prévia de carbonização onde a celulose e hemicelulose são parcialmente decompostas. Sabendo disto, observa-se que o único pico ocorre em cerca de 500 °C, temperatura a qual a lignina é decomposta (Figura 8).

Figura 8: Análise do DSC.

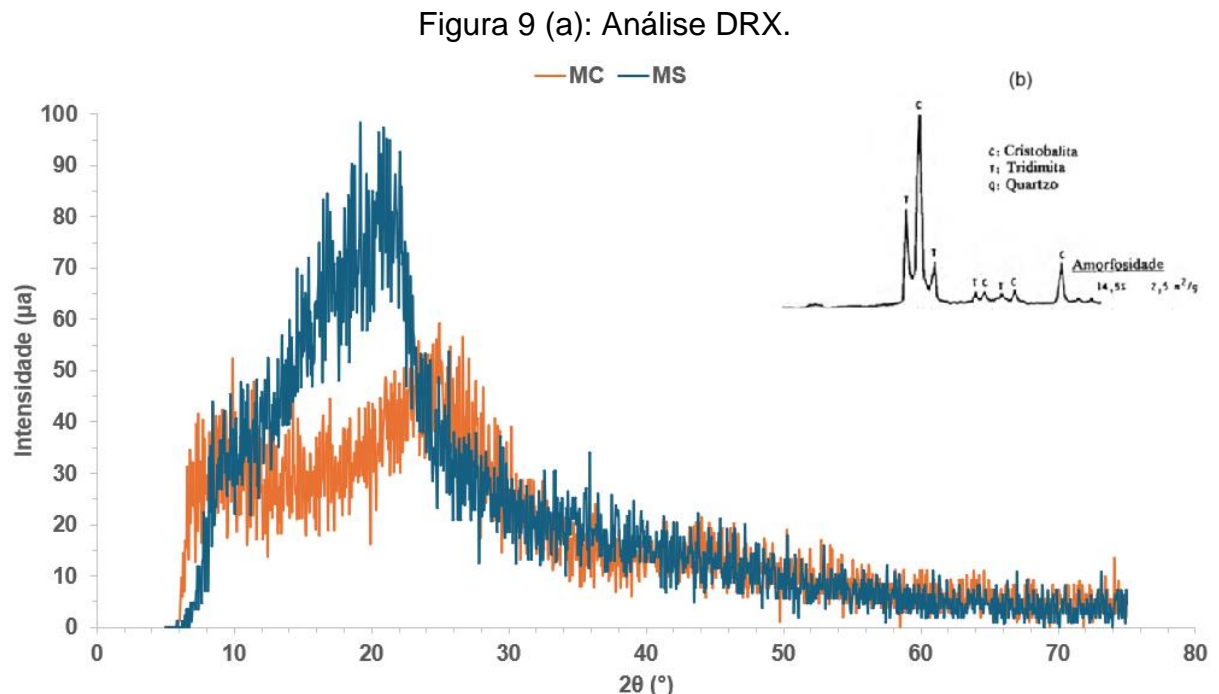


Fonte: Autor, 2024.

Através dos resultados do DSC (Figura 8), tanto do MS quanto do MC, é possível observar as temperaturas de degradação da hemicelulose, celulose e lignina novamente nos picos apresentados. As análises da TGA e DSC, em conjunto, comprovam as temperaturas de decomposição reportadas pela literatura para as substâncias presentes no material. Além disso, os picos da análise ocorrem no sentido positivo do eixo, evidenciando a ocorrência de reações exotérmicas de decomposição da matéria orgânica. O pico na temperatura de 500 °C do DSC foi maior para o MC devido à lignina remanescente após a etapa de carbonização (BACHMANN, et al., 2022). Leva-se em conta que, o resultado da análise do DSC, é obtido através do fluxo de calor que é liberado do material, em função da massa residual e do aumento da temperatura.

### Análise de Difração por Raio X (DRX)

A DRX foi realizada a fim de avaliar a estrutura do biossorvente, através dela é possível avaliar se um material possui estrutura cristalina ou amorfa. O resultado da análise de DRX é mostrado na Figura 9 (a).



Fonte: (a) Autor, 2024 / (b) adaptado de RÊGO, 2004.

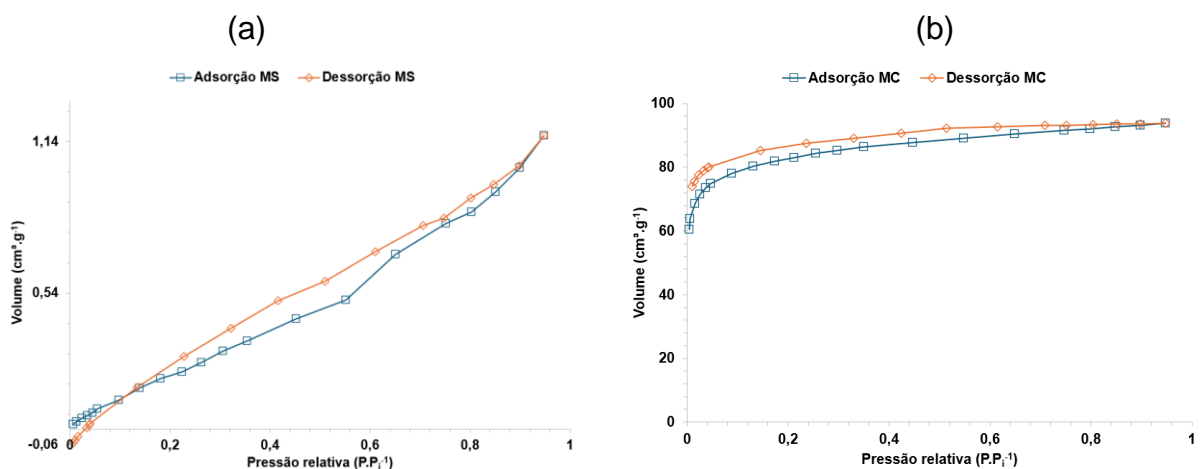
Para um material ser majoritariamente cristalino, este deve apresentar diversos picos com distâncias equivalentes na sua distribuição. Observa-se que para o MS, observa-se um pico amplo e irregular, com ápice em torno de  $20^\circ$ . Após a queima, percebe-se um achatamento do pico, possivelmente devido a abertura de poros no material, decorrente da volatilização da matéria orgânica, especialmente celulose e hemicelulose presentes no MS, ocasionando um aumento da desordem estrutural (BACHMANN et al, 2023). Segundo Tao (2019), o pico de  $20^\circ$  está relacionado a presença de carbono amorfo. Para comparação, na Figura 9 (b), é apresentado um modelo de DRX obtido a partir da queima da casca de arroz (RÊGO, 2004). Evidencia-se que, no caso da casca de arroz, os picos são mais estreitos e agudos, o que é característico de materiais cristalinos.

### Análises BET e BJH

A análise BET foi realizada para determinar o valor da área superficial específica. Esta análise, mostrou um notório aumento da área superficial específica do RM após a queima, o MS possuía  $1,144 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de área superficial e o MC obteve  $270,627 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , um aumento de aproximadamente 236,56% na área superficial do material. Resultados similares foram reportados por Pereira (2010) que obteve um carvão ativado a partir de cascas de café com área superficial específica variando entre 130 a  $391 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Bachmann (2022) obteve um bissorvente funcionalizado com ácido fosfórico e carbonizado a partir do resíduo de malte e obteve uma área de  $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ou seja, cerca de 83% menor do que o obtido neste estudo. O aumento de área superficial se deve pela decomposição da celulose e hemicelulose, decorrente do processo de carbonização, como foi apresentado na TGA. Analisando a comparação da área superficial obtida no trabalho com a obtida pelos demais autores, constata-se uma grande vantagem uma vez que ao produzir o carvão sem ativação química, não há geração de efluentes e ainda, uma redução de custos visto que não utiliza reagentes.

A análise do BJH foi realizada para averiguar as alterações estruturais devido ao tratamento térmico. A distribuição do tamanho dos poros e o volume dos poros são determinados através das curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Figura 10). Assim como na BET as amostras previamente secas a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e após submetidas à desgaseificação por 88 h a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Figura 10: Isotermas MS e MC.

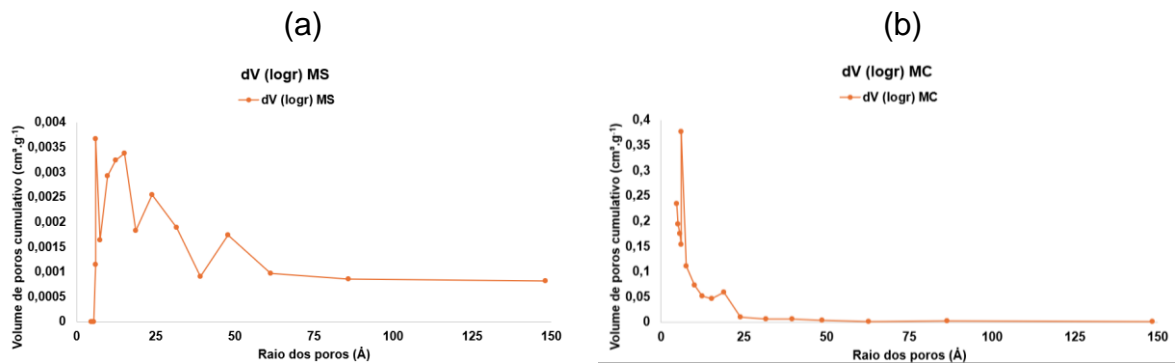


Fonte: Autor, 2024.

A pequena diferença entre o ponto de início da adsorção e o ponto de final da dessorção do gráfico se deve a histerese, uma vez que pode ter acontecido a condensação do gás nitrogênio dentro dos poros do material devido a diferença de pressão aplicada (PAGLIARINI, 2013). O nitrogênio é injetado para ocupar o volume de vazios, após, este é expulso dos poros, assim relaciona-se que volume ocupado pelo gás é igual ao volume de vazios do material.

A Figura 11 mostra a distribuição do tamanho dos poros nas amostras analisadas.

Figura 11: Análise BJH de tamanho de poros do MS.



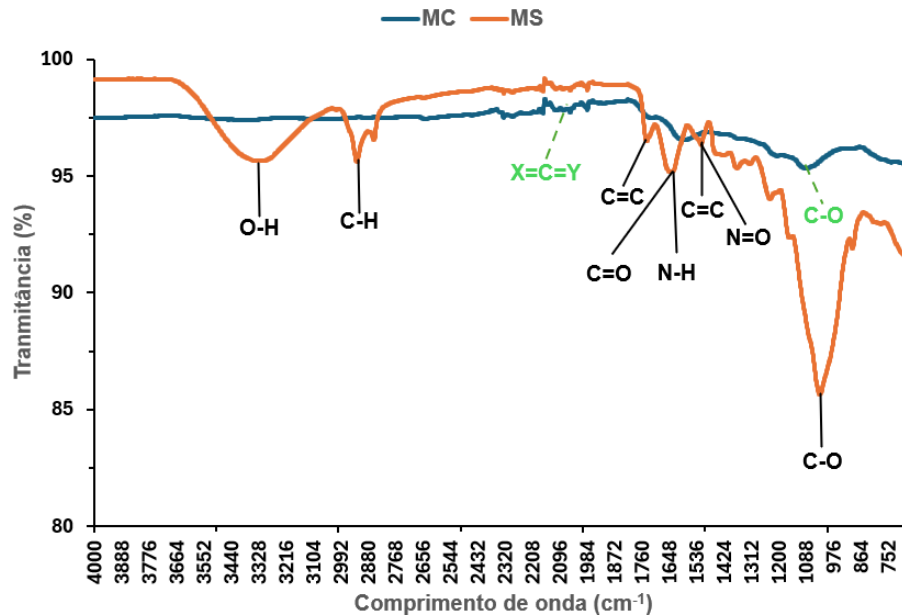
Fonte: Autor, 2024.

De acordo com a IUPAC, poros de diâmetro inferior a 20 Å são classificados como microporos, os que ficam entre 20 e 500 Å são considerados mesoporos e poros acima disto, são considerados macroporos. O resultado da análise de tamanho e distribuição de poros mostra que o MS apresenta em sua maioria mesoporos com diferentes tamanhos e uma parte de macroporos (Figura 11 (a)), já o MC (Figura 12 (b)), é predominantemente microporoso, possuindo uma quantidade menor de mesoporos, a comparação dos resultados do BJH explica o aumento percentual da sua área superficial específica, evidenciado através da análise da BET.

### Análise FTIR

A análise FTIR foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície do MS e do MC. A Figura 12 mostra os espectros obtidos para cada amostra. Para obtenção do resultado desta análise, foi utilizado o modo de reflexão total atenuada universal (UATR), na faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 12: Resultados para a FTIR do MS e do MC.



Fonte: Autor, 2024.

Por meio da análise FTIR, observaram-se algumas bandas de deformação angulares que indicam a presença de alguns grupos funcionais. Para o MS observou-se 6 picos com as seguintes bandas de deformação angulares 3333,12 cm<sup>-1</sup>, 2924,71 cm<sup>-1</sup>, 1739,31 cm<sup>-1</sup>, 1634,89 cm<sup>-1</sup>, 1516,62 cm<sup>-1</sup> e 1031,33 cm<sup>-1</sup>. De acordo com Pavia (2010) estas bandas representam respectivamente os grupos funcionais O-H (álcool), C-H (alcanos), C=C (alcenos fracos), C=O (ácidos carboxílicos e amidas) ou N-H (aminas), C=C (alcenos fracos) ou N=O (composto nítricos) e C-O (difícil de atribuir) (PAVIA, 2009). No MC observou-se somente dois picos, estes possuem bandas de 2050,97 cm<sup>-1</sup> e 1088,07 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas representam, respectivamente, os grupos funcionais X=C=Y (onde X e Y são radicais diferentes ligados por ligações duplas ao carbono) e C-O (difícil de atribuir). Ao analisar os grupos obtidos percebe-se que há muitos grupos funcionais orgânicos como os alcanos, alcenos, carbonilas e aromáticos, isto é o esperado uma vez que o RM é formado em grande parte por hidrocarbonetos, como a celulose, hemicelulose e lignina (MASSARDI, 2014; PAVIA, 2009). Também foram identificados grupamentos O-H (hidroxila) possivelmente devido a presença de umidade no MS, além de que este grupo faz parte da água estrutural da celulose e hemicelulose, os demais grupos funcionais como o N-H e N=O são proveniente do processo produtivo da cerveja, a qual as tinas de produção passam por um processo de decapagem com ácido nítrico e este pode ter ficado

residual no RM (MOUTINHO, 2022). Após a carbonização houve o desaparecimento e atenuação de alguns picos, isso se deve a remoção de umidade e também a volatilização da matéria orgânica, principalmente, volatilizando a celulose e hemicelulose, que são responsáveis por determinados grupos funcionais, o que confirma o observado nas análises de TGA e DSC. É importante ressaltar que quaisquer alterações químicas ou físicas irão modificar o resultado uma vez que o FTIR utiliza o infravermelho e depende da interação desta onda com o material. Através deste resultado, é possível comprovar que existem grupos funcionais presentes no MS e MC que auxiliam na adsorção, seja ela química ou física. As interações dos grupos funcionais obtidos dependem da afinidade destes com a cafeína. A análise de FTIR comprova e apresenta grupos remetentes a carbono, remanescentes de substâncias formadoras da estrutura do MC e de substâncias presentes na estrutura do MS.

## 5 CONCLUSÃO

Evidencia-se que o biossorvente oriundo do resíduo de malte cervejeiro é eficiente para a remoção de cafeína em matrizes aquosas. Os processos de pré-tratamento (secagem, moagem e peneiramento) e o tratamento térmico (carbonização) são indispensáveis para o preparo e obtenção de um bom biossorvente. Eles contribuem para uma melhora nas propriedades estruturais, consideradas características essenciais de um bom adsorvente, aumentando a porosidade e a área superficial, por exemplo.

Com as análises estatísticas, foi possível obter um modelo que descreve o percentual de remoção de cafeína em relação a temperatura e tempo de queima do resíduo de malte. O modelo prevê que o máximo percentual de remoção pode ser obtido em 497 °C e 72 min. Entretanto, uma análise estatística apontou que não há diferença significativa entre a condição prevista pelo modelo e o ponto central da matriz experimental (350 °C por 60 min). Desta forma, optou-se por utilizar as condições do ponto central visando uma redução na demanda energética do processo de obtenção, uma vez que são 47 °C e 12 min a menos que as condições previstas pelo modelo, para um percentual de remoção de cafeína equivalente.

A remoção muito próxima a 100% da cafeína em matrizes aquosas, traz a possibilidade deste biossorvente ser utilizado em matrizes reais. A carbonização se mostrou uma boa alternativa para funcionalização do resíduo de malte, e quando comparada a outros carvões ativados da literatura, destaca-se pela melhora das propriedades e características físicas, sem a necessidade de tratamentos químicos.

Através das análises de caracterização, comprova-se que o carvão desenvolvido possui uma área superficial considerável ( $270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), grupos funcionais que auxiliam no processo de adsorção, como por exemplo alcenos, alcanos e aromáticos e possui uma porosidade adequada além de ser amorfo, algo comum para materiais adsorventes de origem lignocelulósica.

Os resultados mostram que o biossorvente obtido é uma alternativa sustentável para a gestão de resíduos da indústria cervejeira, além de que, também agrega valor a um material que, muitas vezes, é descartado. Este estudo indicou uma solução

viável para a remoção de cafeína de matrizes aquosas, e propõe uma estratégia que alia sustentabilidade e inovação no aproveitamento de recursos naturais.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- fazer a detecção da cafeína por outro método que não seja o UV-VIS, devido à lixiviação, como talvez um HPLC-MS;
- a investigação de métodos de ativação e modificação do resíduo de malte, que poderão potencializar ainda mais suas propriedades adsorventes;
- a análise da eficiência do malte na remoção de outros poluentes orgânicos presentes em águas residuais, isto poderia ampliar os posteriores alvos de aplicação deste material;
- estudo das isotermas de adsorção;
- cinética de adsorção e determinação do ponto de carga zero (PCZ);
- fazer uma análise do impacto ambiental da produção do biossorventes e comparar com o do carvão ativado, para verificar se de fato é mais sustentável;
- análise de técnicas para dessorção da cafeína;
- explorar a viabilidade econômica da implementação dessa tecnologia em escala industrial também é fundamental, assim como a realização de testes em diferentes condições ambientais e em matrizes mais complexas da qual utilizada no trabalho.

Esses avanços podem contribuir significativamente para a inovação no tratamento de águas e para a criação de soluções ecológicas na indústria.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo.** 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. URI: <http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102030>. Acesso em: 18 fev. 2024.

ALMEIDA-NARANJO, C. E.; ALDÁS, M.B.; CABRERA, G.; GUERRERO, V.H. **Caffeine from synthetic wastewater using magnetic fruit peel composites: Material characterization, isotherm and kinetic studies.** *Environmental Challenges*, [S. l.], v. 5, p.100343, dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2021.100343>. Acesso em: 11 nov. 2024.

ANDRADE, L. C. et al. **Lago Guaíba: uma análise histórico-cultural da poluição hídrica em Porto Alegre, RS, Brasil.** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 24, p. 229–237, 30 maio 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019155281>. Acesso em: 20 fev. 2024.

ANTUNES, M. **Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso.** 2014. Dissertação–Programa de pós-graduação em materiais, Universidade de Caxias Do Sul, Caxias do Sul, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/707>. Acesso em: 10 jan. 2024.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. **Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility.** *Geoderma*, v. 113, n. 1-2, p. 77-93, nov./ago. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6). Acesso em: 18 fev. 2024.

ARAÚJO, T.P. de *et al.* **Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen.** *Bioresour. Technol.* 310 (2020), 123399. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123399>. Acesso em: 03 jan. 2024.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373.

BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (persea americana mill) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal**. 2015. Dissertação Departamento de pós-graduação em ciências dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2015. URI: <http://hdl.handle.net/10183/117661>. Acesso em: 20 fev. 2024.

BACHMANN, S. A. L.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. **Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies**. Science of The Total Environment, v. 767, p. 144229, maio 2021.

BACHMANN, S. A. L.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. **Potential applications of brewery spent grain: Critical an overview**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 10, n. 1, p. 106951, fev. 2022.

BRASIL, J. L. et al. **Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente**. Química Nova, v. 30, p. 548–553, 1 jun. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300008>. Acesso em: 18 maio 2024.

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília. Acesso em: 20 fev. 2024.

BRASIL. **Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994. Dispõe sobre o registro, a padronização, a classificação, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas**. Art. 84, inciso IV, da Constituição, Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-)

2010/2009/Decreto/D6871.htm#:~:text=Regulamenta%20a%20Lei%20no,que%20lh e%20confere%20o%20art.. Acesso em: 03 jan. 2024.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DABROWSKI, A. **Adsorption - From theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science, [S. l.], v. 93, n. 1–3, p. 135–224, out. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8). Acesso em: 05 jan. 2024.

DE SOUZA, M. J. S. **Desenvolvimento de uma cerveja artesanal com adição de resíduo de pão francês e extrato de seriguela (Spondias purpúrea L)**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2021. URI: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/37169>. Acesso em: 03 jan. 2024.

DIAS, D. L. **Processo de produção da cerveja. Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/processo-producao-cerveja.htm>. Acesso em 23 de maio de 2024.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite**. Chemical Engineering Journal, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, jan./jul. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>. Acesso em: 18 fev. 2024.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Dissertação (Mestrado em controle de qualidade) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOTTO, G. L. et al. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. Química Nova, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700017>. Acesso em: 20 mar. 2024.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA, ANVISA. 5 ed. Brasília: [s.n.]. 2010. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/farmacopeia/farmacopeia-brasileira/arquivos/8000json-file-1>. Acesso em: 10 jan. 2024.

FARTO, C. D., et al. **Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte II: tecnologias de tratamento e eficiências de remoção em ETES e ETAS**. 2021. Revista de Gestão de Água da América Latina, 18, e7. <https://doi.org/10.21168/reg.v18e7>. Acesso em: 20 fev. 2024.

GIUSTINA, S. V. D. **Avaliação respirométrica de reatores biológicos associados à membranas no tratamento de efluentes hospitalares sob condições de choque de fármacos**. 2014. Tese–Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2014. URI: <http://hdl.handle.net/10183/114434>. Acesso em: 15 fev. 2024.

INCA - Instituto Nacional de Câncer. Brasil, 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/poluentes#:~:text=07%2F2023%2017h45->>. Acesso em: 20 fev. 2024.

IONASHIRO, M. GIOLITO. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara. Giz editorial, 2004. pág. 96.

ISLAM, M. S. et al. **Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process**. International Journal of Physical Sciences, v. 6, n. 25, p. 58775890, 2011. URI: <http://eprints.um.edu.my/id/eprint/5756>. Acesso em: 18 fev. 2024.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. Química nova, v. 27, n. 5, p. 734-738, set./out. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-4042200400050001>. Acesso em: 18 fev. 2024.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 734–738, out. 2004.

KASPERISKI, F. M. **Remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos usando biomassa vegetal residual talo de açaí modificada com CTAB.** 2017. Dissertação–Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2017. URI: <http://hdl.handle.net/10183/179651>. Acesso em: 20 fev. 2024.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. **Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent.** Adsorption Science & Technology, Varanasi, fev./mar. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1177/026361749901700404>. Acesso em: 18 fev. 2024.

LIMA, D. R. S. et al. **Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, dez. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017165207>. Acesso em: 20 fev. 2024.

MAPA. **Setor cervejeiro segue crescendo a cada ano, aponta anuário.** Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/setor-cervejeiro-segue-crescendo-a-cada-ano-aponta-anuario>. Acesso em: 03 jan. 2024.

MASSARDI, M. M. et al. **Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor agregado.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 6, n. 1, p. 0083–0091, 2020. DOI: [10.18540/jcecvl6iss1pp0083-0091](https://doi.org/10.18540/jcecvl6iss1pp0083-0091). Acesso em: 03 jan. 2024.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M.; SERCULO, E. F. C. **Caracterização de resíduos cervejeiros.** 2014. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Santa Catarina. 2014. Disponível em: <https://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0668-24515-175166.pdf>. Acesso em: 01 jan. 2024.

MENDEZ, D.A. et al. **Evaluation of Pre- treatments of Brewery ' s Spent Grain for Growing Bacteria in the Production of Polyhydroxyalkanoates.** Chem. Engine Trans. 65 (2018) 403–408, <https://doi.org/10.3303/CET1865068>. Acesso em: 03 jan. 2024.

MENGESHA, D. N.; ABEBE, M.W.; APPIAH-NTIAMOAH, R.; KIM, H. **Ground coffee waste derived carbon for adsorptive removal of caffeine: Effect of surface chemistry and porous structure.** Science of the Total Environment, [S. l.], v. 818, p. 151669, abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151669>. Acesso em: 11 nov. 2024.

MEZOHEGYI, G., et al. **Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon** J. Environ. Manage. 2012, 102, 148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.02.021>. Acesso em: 20 fev. 2024.

MILDEMBERG, A. N. **Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno.** 2019. Dissertação–Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Acesso em : 20 fev. 2024.

MONTGOMERY DC, Runger GC. **Applied statistics and probability for engineers.** 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc; 2003.

MOREIRA, S. de A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju.** Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700007>. Acesso em: 15 fev. 2024.

MOUTINHO, M. E. **SISTEMA DE LIMPEZA CIP (CLEAN IN PLACE) APLICADO À PLANTA-PILOTO DE PROCESSAMENTO DE ALOE VERA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO.** Uberlândia. 2022. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/34789/1/SistemaLimpezaCIP.pdf>>.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Brewers's pent grain: generation, characteristics and potential applications.** 2004. DOI:10.1016/j.jcs.2005.06.001. Acesso em: 03 jan. 2024.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. URI: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 15 fev. 2024.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms.** Journal of Environmental Sciences, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, out./dez. 2008. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62205-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62205-6). Acesso em: 18 fev. 2024.

NTAFLOU, M., VAKROS, J.. **Transesterification activity of modified biochars from spent malt rootlets using triacetin.** J. Clean. Prod. 259 (2020), 120931. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120931>. Acesso em: 03 jan. 2024.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C.B.; LOIOLA, A.R.; NASCIMENTO, R.F. **Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process.** ACS Omega, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357, fevereiro, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03537>. Acesso em: 18 fev. 2024.

PAGLARINI, C. DE S. et al. **Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 17, n. 3, p. 299–305, mar. 2013. Acesso: 10 nov. 2024.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia** 4. 2010.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução a espectroscopia.** 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, E.I., 2010. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, p.71.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. [S. l.]: McGraw-Hill, 2008.

PEREIRA, E. et al. **Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante**. Química Nova, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.

RAMOS, G. C. B.; PANDOLFI, M. A. C. **A evolução do mercado de cervejas artesanais no Brasil**. Revista Interface Tecnológica, v. 16, n. 1, p. 480–488, 2019. Disponível em: <https://revista.fatectq.edu.br/interfacetecnologica/article/view/591>. Acesso em: 03 jan. 2024.

RÊGO, J.H.S. **AS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCAs) AMORFA E CRISTALINA COMO ADIÇÃO MINERAL AO CIMENTO - ASPECTOS DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS**. Tese de Doutorado. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://icts.unb.br/jspui/bitstream/10482/42047/1/2004\\_JoaoHenriquedaSilvaRego.pdf](http://icts.unb.br/jspui/bitstream/10482/42047/1/2004_JoaoHenriquedaSilvaRego.pdf)>. Acesso em: 12 nov. 2024.

RIGO, M. et al. **Avaliação físico-química e sensorial de biscoitos tipo cookie adicionados de farinha de bagaço de malte como fonte de fibra**. Ambiência, Guarapuava, v. 13, n. 1, p. 47-57, Janeiro- Abril 2017. ISSN 2175 - 9405. DOI:10.5935/ambiencia.2017.01.03. Acesso em: 03 jan. 2024.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, A. H. dos. **Avaliação da remoção de bisfenol-A em matriz aquática através de adsorção em casca de Arachis hypogaea L**. 2018. Dissertação–Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/198296>. Acesso em: 10 jan. 2024.

SANTOS, M. L. DOS et al. **Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica.** Química Nova, v. 34, n. 3, p. 507–511, 2011.

SANTOS, R. C. DOS et al. **Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal.** CERNE, v. 18, n. 1, p. 143–151, mar. 2012.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell.** Colloid and Interface Science, v. 279, n. 2, dez./ jun. p. 307-313, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.042>. Acesso em: 15 fev. 2024.

SETIC-UFSC. **Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos.** Disponível em: <https://policom.ufsc.br/microscopia/optica/#:~:text=A%20t%C3%A9cnica%20de%20microscopia%20%C3%B3ptica>. Acesso em: 23 mai. 2024.

SILVA, B. C. C. **Formação de hidrogéis à base de celulose para adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas.** 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021. URI: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/25716>. Acesso em: 18 fev. 2024.

SILVA, E. G. **Adsorção de  $\text{CO}_2$  utilizando material mesoporoso impregnado com amina.** 2015. 69f. Trabalho de conclusão de curso ( Graduação em Química do Petróleo)- Departamento de química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015. URI: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/38368>. Acesso em: 18 fev. 2024.

SILVA, Lorrana Viana da. **Elaboração e análise nutricional de tartelete com farinha de bagaço de malte.** 2021. 50 f. Monografia (Graduação em Nutrição) - Escola de Nutrição, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2021. URI: <http://www.monografias.ufop.br/handle/35400000/3983>. Acesso em: 03 jan. 2024.

SILVEIRA, G. **O que é o Ensaio de Área Superficial (BET)? - Afinko**. Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-o-ensaio-de-area-superficial-bet/>>. Acesso em: 23 mai. 2024.

SOUSA, F. W. et al. **Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology**. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1634-1640, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.02.011>. Acesso em: 10 jan. 2024.

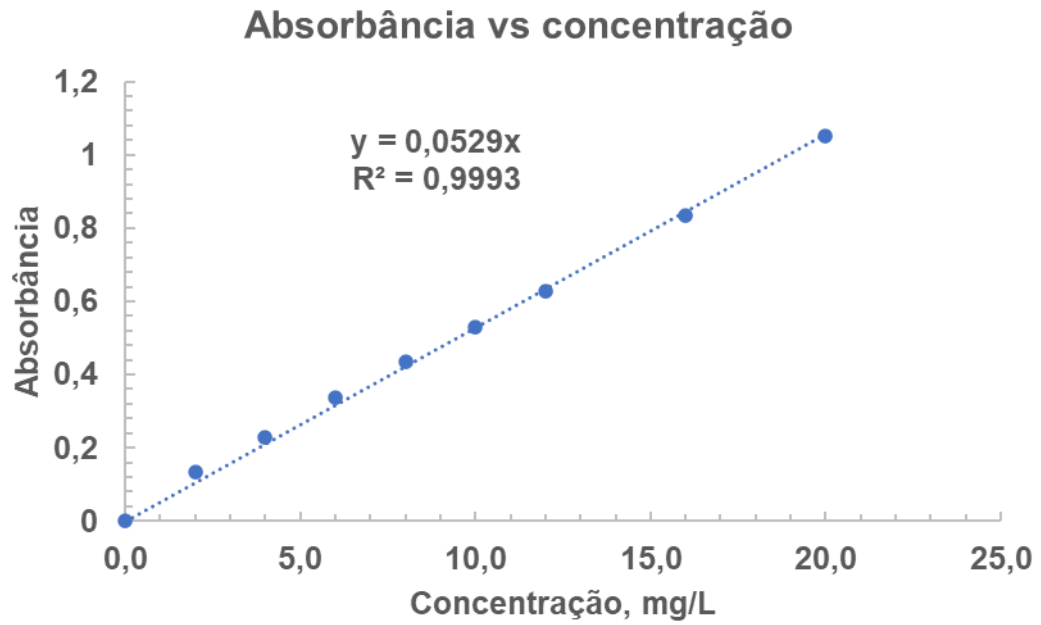
TAO, Y. *et al.* Parametric and phenomenological studies about ultrasound-enhanced biosorption of phenolics from fruit pomace extract by waste yeast. *Ultrason. Sonochem.* 52, 193–204 (2019). Acesso em: 14 nov. 2024.

TRAN, H. N.; YOU, S.J.; CHAO, H.P. **Thermodynamic Parameters of Cadmium Adsorption on to Orange Peel Calculated from Various Methods: A Comparison Study**. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (3): 2671–82. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>. Acesso em: 18 fev. 2024.

VAGHETTI, J. C. P., et al.; **Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution**. *Sep. Sci. Technol.* 2009, 44, 615. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496390802634331>. Acesso em: 20 fev. 2024.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl<sub>2</sub>: estudo de ciclos de sorção/regeneração**. 2012. Dissertação–Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. URI: <http://hdl.handle.net/10183/56640>. Acesso em: 18 fev. 2024.

APÊNDICE A - Curva de calibração do espectrofotômetro.



Fonte: Autor, 2024.

APÊNDICE B - Resultados da ANOVA comparando o ponto central da matriz e ponto ideal do modelo.

Experimentos	Remoção %		
1	96,83	96,03	96,43 <b>Ponto central</b>
2	95,36	96,98	100 <b>Validação do modelo</b>

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
1	3	289,29	96,43	0,16
2	3	293,35	97,78333	8,46463

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,74727	1	2,74727	0,63707	0,46947	7,70864
Dentro dos grupos	17,24927	4	4,31232			
Total	19,99653	5				

Fonte: Autor, 2024.