

RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA COMO PRECURSOR DE CARVÃO ATIVADO COMPARADO A OUTROS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: UMA REVISÃO

Waste from the beer industry as an active coal precursor compared to other agroindustrial waste: a review

<https://doi.org/10.18593/eba.25575>

Recebido em 22 de agosto de 2020 | Aceito em 6 de dezembro de 2020

Paulo Henrique Bressan^{*@} Rodrigo Geremias^{†@} Edson Luiz de Souza^{‡@}

* Graduando em Engenharia Química pela Universidade do Oeste de Santa Catarina.

† Mestre em Química pela Universidade Regional de Blumenau; Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná; Professor na Universidade do Oeste de Santa Catarina.

‡ Doutor em Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela Universidade Federal de Pelotas; Mestre em Tecnologia Agroindustrial pela Universidade Federal de Pelotas; Professor na Universidade do Oeste de Santa Catarina.

Resumo: O carvão ativado (CA) consiste em um material baseado em carbono, com uma estrutura porosa interna bem desenvolvida, com grande área superficial, sendo um adsorvente muito popular utilizado para tratamento de água e efluentes. O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, em razão da grande quantidade de resíduos gerados por esse ramo industrial, assim várias alternativas são propostas para utilização dos resíduos, uma delas é a produção de CA com o bagaço do malte. Para avaliar o bagaço do malte como precursor para o CA ele foi comparado a outros resíduos agroindustriais que são utilizados como precursores para o CA, como o resíduo da produção de café e a casca de laranja. Foi comparado também o tipo de ativação física e química para a obtenção do CA e a capacidade de adsorção, fenômeno físico químico em que o componente de uma fase gasosa ou líquida são transferidos para uma superfície sólida. Os componentes que se juntam a fase sólida são chamados de adsorbatos e o componente que retém a fase líquida é chamado de adsorvente (CA). O bagaço do malte como precursor para o CA se mostrou como uma alternativa promissora pelos resultados atingidos em comparação com outros resíduos agroindustriais e por ser uma alternativa barata e com muita disponibilidade de resíduo.

Palavras-chave: Carvão ativado (CA). Adsorção. Resíduos agroindustriais. Bagaço do malte.

Abstract: *Activated carbon (CA) is a carbon-based material with a well-developed internal porous structure and large surface area. It is a very popular adsorbent used for water and wastewater treatment. Brazil is the third largest beer producer in the world, due to the large amount of waste generated by this industrial branch several alternatives are propose for the use of waste, one of them is the production of CA with the bagasse of malt. To evaluate malt bagasse as a precursor for CA it was compared to other agro-industrial residues that are used as precursors for CA, such as the residue from coffee production and orange peel, the type of physical and chemical activation for obtaining CA and the adsorption capacity were also compared, phenomenon physical chemical in which the component of a gaseous or liquid phase is transferred to a solid surface, the components that join a solid phase are called adsorbates and the component that retains the liquid phase is called adsorbent (CA). Malt bagasse as a precursor to CA has proven to be a promising alternative because of the results achieved compared to other agroindustrial wastes and because it is a cheap and resource-intensive alternative.*

Keywords: *Activated carbon (CA). Adsorption. Agro industrial wastes. Malt bagasse.*

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, atrás dos EUA e China. O país conta com uma produção nacional de cerca de 13 bilhões de litros por ano, segundo a CervBrasil.¹ Uma produção de grande porte como a do Brasil resulta em muitos resíduos durante a produção, como o bagaço do malte, representando 85% do total de subprodutos gerados.²

Em razão da grande quantidade de resíduos agroindustriais geradas pela indústria, várias alternativas são elaboradas para o aproveitamento desses resíduos. Pelo fato do malte ser um rico material biológico, entre as alternativas está a produção de bioetanol,³ o desenvolvimento de tijolos ecológicos,⁴ fabricação de biscoitos nutritivos⁵ e a produção de carvão ativado (CA) pela sua grande capacidade de adsorção e por ser um material barato.⁶

O carvão ativado consiste em um material baseado em carbono, com uma estrutura porosa interna bem desenvolvida, com grande área superficial e é um adsorvente muito popular utilizado para tratamento de água e efluentes em todo mundo.⁷ Estudos apresentam a utilização de CA na remoção e metais pesados como níquel⁸ e manganês,⁹ e também na utilização para remoção de cobre e chumbo, demonstrado por Allani Alves.¹⁰ Dessa forma, este trabalho visa realizar uma breve revisão sobre a capacidade de adsorção do CA, comparando diferentes tipos de ativação, quantidade de corante adsorvido e matéria prima utilizada. Ainda, considerando como possível material para produção de carvão ativado o bagaço do malte comparando-o a outros tipos de precursores e mostrando suas vantagens e desvantagens.

2 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS ALTERNATIVOS

2.1 ATIVAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

O processo para obter o CA pode ocorrer de duas formas, com a ativação física e a ativação química. A ativação física consiste na carbonização do material precursor do CA em atmosfera inerte em temperaturas entre 400 e 1200 °C e sendo ativado em seguida com um gás oxidante. Já a ativação química possui diferenças em seu processo. Visto que o precursor do CA é misturado com um agente químico e posteriormente submetido a uma carbonização entre 400 e 900 °C, este processo apresenta menor temperatura de carbonização e menor tempo de ativação comparado à ativação física.¹¹ A capacidade de adsorção do CA possui uma ligação com a quantidade de material impregnado pelo agente químico ativante.¹²

Há vários métodos para ativação física e química. Em um dos estudos pesquisados, os autores¹³ utilizaram café como resíduo precursor de CA e impregnou sua amostra com ZnCl₂ e a ativação foi feita em atmosfera inerte de N₂ em um forno tubular horizontal com temperatura de 500 °C por 3 horas.

Outro método foi utilizado em estudo sobre carvão ativado da pirólise de serragem de eucalipto.¹⁴ Neste caso para a ativação do carvão foi usado um gerador de vapor de 2 litros, com fluxo de nitrogênio carreador do vapor d'água a uma temperatura inicial de 100 °C e prosseguindo até 850 °C. A taxa de aquecimento foi mantida a 20 °C min⁻¹ e a temperatura máxima permaneceu por 120 minutos, sendo o tempo médio de ativação de 160 minutos.

Por outro lado, outro estudo¹⁵ usou resíduos agroindustriais para fabricação do CA, foram utilizados dois tipos de ativação, pois usou dois resíduos diferentes, na amostra preparada com resíduo de café foi utilizado hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), visando catalisar a oxidação e formar um material com alta porosidade. Para a segunda amostra feita com bagaço de malte e amido de milho por meio da ativação física, onde as amostras foram secas em temperatura ambiente logo após colocadas dentro de um reator de aço inoxidável para permitir uma troca gasosa homogênea (nitrogênio a 100 ml min^{-1}). O reator em seguida foi aquecido a $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Depois a amostra foi esfriada em temperatura ambiente sob argônio (25 ml min^{-1}).

2.2 PRECURSOR/MATÉRIA PRIMA UTILIZADA COMO PRECURSOR DO CA

O carvão ativado é popular por ser um excelente adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos devido sua grande capacidade de adsorção. Porém, devido ao seu alto custo de produção, pesquisas buscam alternativas de precursores orgânicos para reduzir o custo total de produção de CA. Resíduos agroindústrias são amplamente utilizados para esse fim e mostraram ser precursores promissores para tal produção por apresentar baixo custo e ser uma fonte renovável.¹⁵

Pesquisadores¹⁶ utilizaram quatro tipos de materiais para sintetizar o carvão ativado, são eles: casca de laranja, pinha, talo de banana e erva-mate moída. Outro estudo usa como precursor do CA os resíduos da uva coletados em uma fábrica de vinho.¹⁷ Já outros¹⁸ recorreram à planta *jatropha curcas* para sintetizar o CA, planta oleosa não comestível que é usada para produção de biodiesel.

É possível perceber que há muitas variedades de resíduos agroindustriais para fabricação do CA, as citadas nos parágrafos anteriores são apenas alguns exemplos.

3 BAGAÇO DO MALTE USADO COMO PRECURSOR PARA PRODUÇÃO DE CA

Em outro estudo, os autores¹⁹ utilizaram o resíduo de uma indústria cervejeira brasileira, no estado do Paraná. O bagaço do malte úmido foi seco em estufas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ até que seu teor de umidade ficasse abaixo de 10%.

O processo de ativação envolveu duas etapas, a primeira etapa envolveu a pirólise dos briquetes, os quais foram preparados em várias proporções de massa de bagaço do malte: resíduo de fermento usado na indústria cervejeira (1:0, 1:0,5, 1:1 e 1:1,5) que foram misturados e moldados. Os briquetes úmidos de aproximadamente 100 gramas foram colocados no forno e inseridos em um reator com fluxo de 150 ml min^{-1} de N_2 para ter uma atmosfera inerte. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até chegar a uma temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, assim as amostras foram mantidas nesta temperatura por uma hora. Após este processo, os briquetes foram resfriados até a temperatura do reator atingir menos que $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Na segunda etapa outros briquetes de aproximadamente 50 gramas foram colocados no reator e aquecidos a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de N_2 até chegar a uma temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Quando chegou na temperatura necessária, o fluxo de gás foi alterado para CO_2 com um fluxo de 100 ml min^{-1} e as amostras ficaram duas horas nesta ativação. Após esse tempo, o fluxo de gás voltou para N_2 e as amostras foram resfriadas.¹⁹

Em outro estudo²⁰ os carvões foram produzidos aquecendo as amostras de resíduo de

bagaço do malte a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguindo por um período isotérmico de 30 minutos sob atmosfera de N_2 (80 ml min^{-1}), após isto foram introduzidas diferentes quantidades de água no reator para ativação.

Em outro trabalho pesquisado,²¹ após o resíduo da produção cervejeira (bagaço do malte) foi seco até atingir uma umidade inferior a 10% sendo a amostra pré-tratada com ácido sulfúrico diluído e ao final da reação o resíduo sólido foi separado e lavado com água até o pH ficar neutro.

Por meio da hidrólise alcalina do resíduo tratado com ácido foi obtido um líquido escuro, para a precipitação da legnina o pH do líquido foi reduzido de 12,56 para 2,15 por adição de ácido sulfúrico concentrado e depois o precipitado foi lavado completamente sobre água destilada até atingir a neutralidade, filtrado e seco.²¹

A lignina seca foi peneirada e as partículas que passaram pela peneira foram usadas para produção do carvão ativado. Para o processo de ativação da lignina foi usado H_3PO_4 e as temperaturas de carbonização foram de 300 , 450 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes amostras. A lignina foi impregnada pelo reagente químico durante uma hora e após isso partiu para a etapa de carbonização em uma mufla a qual foi aquecida até a temperatura de carbonização e a temperatura se manteve por duas horas. Após o resfriamento o sólido foi lavado com água para tirar o excesso de H_3PO_4 e depois as amostras foram secas e esmagadas com pistilo, resultando no CA.²¹

4 ADSORÇÃO E ISOTERMAS

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície sólida. Os componentes que se juntam à superfície são chamados de adsorvatos e a fase sólida que retém o adsorvato é chamado de adsorvente.²² O estudo das isotermas de adsorção possui uma grande utilidade em para descrever as interações entre adsorvente e adsorbato, com parâmetros obtidos por meio de vários modelos obtêm-se informações como mecanismos de adsorção e propriedades superficiais, entre os modelos mais utilizados destacam-se o de Langmuir e Freundlich.²³

A isoterma de Langmuir descreve quantitativamente a formação de uma monocamada de adsorbato na superfície externa do adsorvente e uma superfície homogênea. Já a isoterma de Freundlich é usada para descrever as características de adsorção em superfícies heterogêneas.²⁴

A Figura 1 comparativa abaixo mostra os diferentes tipos de precursores que alguns autores utilizaram em comparação com o bagaço do malte, o qual é o foco principal desta revisão. É comparado na tabela o agente ativante, temperatura de carbonização, área superficial, adsorbato utilizado e capacidade de adsorção.

Autor	Precursor	Agente ativante	Temperatura de carbonização	Área superficial	Adsorbato utilizado	Capacidade de adsorção
Gonçalves, Nakamura, Furtado e Veit ¹⁹ (2017)	Bagaço do malte	CO ₂	800 a 850°C	Entre 84,8 e 353,3 m ² /g ⁻¹	Azul de metileno	59,06% a 93,92%
Vanreppelenen, Vanderheyden, Kuppen, Schreurs, Yperman e Carleer ²⁰ (2014)	Bagaço do malte	H ₂ O	800 ou 850°C		Fenol	Fenol removido entre 20% a 100%, dependendo das condições utilizadas
Mussato, Fernandes, Rocha, Órfão Teixeira e Roberto ²¹ (2010)	Bagaço do malte	H ₃ PO ₄	600°C	Entre 15 e 812 m ² /g ⁻¹	Corantes	60,4% a 64,4%
Brum, Bianchi, Silva, Gonçalves, Guerreiro e Oliveira ¹³ (2008)	Resíduo do café	ZnCl ₂	500°C	933 m ² /g ⁻¹	Azul de Metileno	188,7 mg/g ⁻¹
Martins, Diniz, Stahl e Cardoso ¹⁴ (2007)	Serragem de eucalipto	Nenhum	850°C	137 m ² /g ⁻¹	Azul de metileno	95,2%
Saygılı, Güzel e Önalı ¹⁷ (2015)	Resíduo da uva	ZnCl ₂	400 a 800°C	911 m ² /g ⁻¹ a 1361 m ² /g ⁻¹	Azul de Metileno	417 mg/g Isoterma de langmuir demonstrou bons valores
Húmpola, Odetti, Moreno-Piraján e Giraldo ¹⁶ (2015)	Casca de laranja	H ₃ PO ₄ e CO ₂	996°C	451 m ² /g ⁻¹	Fenol	Bons resultados para ser empregado como adsorvente de compostos fenólicos

Figura 1 – Comparação entre precursores

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas informações obtidas no presente estudo, é possível perceber que há vários resíduos agroindústrias para serem usados como precursores para o CA, em função de apresentarem bons resultados em seus respectivos testes e um valor economicamente barato.

Entre os resíduos de agroindústrias citadas se destacam o resíduo da uva e o resíduo do café como precursor, por apresentarem uma boa porosidade e área superficial, assim funcionando como um bom adsorvente em seus respectivos testes.

O bagaço do malte, comparado a outros tipos de resíduos agroindustriais, mostra ser um promissor precursor para a produção do CA, pois apresentou resultados semelhantes a outros precursores. Porém há que buscar a melhor combinação de etapas para produzir o CA ideal, a partir do bagaço do malte.

REFERÊNCIAS

1. Associação Brasileira da Indústria da Cerveja [Internet]. Anuário; 2016 [acesso em 2020 ago. 10]. Disponível: http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/anuarios/CervBrasil-Anuario2016_WEB.pdf
2. Reynold MR. Manual Prático de Cervejaria. São Paulo: Aden; 1997.
3. Lima TC, Araújo IO, Antunes JG, Matos CJG, Pereira CSS. Estudo da produção de bioetanol a partir do bagaço de malte. São Paulo: Blucher; 2014.
4. Menezes LCMAO, Yamashita M. Produção de tijolos ecológicos com cinzas de caldeira e bagaço de malte [trabalho de conclusão de curso]. Ponta Grossa: Universidade Tecnológica Federal do Paraná; 2017.
5. Guo M, Du J, Zhang Z'A, Zhang K, Jun Y. Optimization of brewer's spent grain-enriched biscuits processing formula. *J. Food Process Eng.* 2014; 37: 122-30.
6. Sahu JN, Acharya J, Meikap BC. Optimization of production conditions for activated carbons from tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresour Technol.* 2010; 101:1974-82.
7. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpaa M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem Eng J.* 2013; 499-511.
8. Nayak A, Brushan B, Gupta V, Sharma P. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *J. Colloid Interface Sci* [Internet]. 2017; 493: 228-40. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.031>
9. Perilli TAG, Sicupira DC, Mansur MB, Ladeira ACQ. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. *Holos* [Internet]. 2014; 3: 264. doi: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2014.1777>
10. Alves ACM. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado [dissertação]. Maceió: Universidade Federal de Alagoas; 2007.
11. Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *J Mater Chem.* 2012; 22: 23710-25.
12. Laksaci H, Khelifi A, Trari M, Addoun A. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. *J. Clean. Prod* [Internet]. 2017; 147: 254-62. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.102>

13. Brum SS, Bianchi ML, Silva VL, Gonçalves M, Guerreiro MC, Oliveira LCA. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Quim Nova*. 2008; 31(5): 1048-52.
14. Martins AF, Diniz J, Stahl JA, Cardoso A de L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Quim Nova*. 2007; 30(4): 873-8.
15. Rovani S, Rodrigues AG, Medeiros LF, Cataluña R, Lima EC, Fernandes NA. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste—Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng [Internet]*. 2016; 4(2): 2128-37. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.030>
16. Húmpola P, Odetti H, Moreno-Piraján JC, Giraldo L. Activated carbons obtained from agro-industrial waste: textural analysis and adsorption environmental pollutants. *Adsorption [Internet]*. 2015; 22(1): 23-31. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-015-9728-y>
17. Saygılı H, Güzel F, Önal Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *J. Clean. Prod [Internet]*. 2015; 93: 84-93. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.009>
18. Sathishkumar P, Arulkumar M, Palvannan T. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). *J. Clean. Prod [Internet]*. 2012; 22(1): 67-75 doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.017>
19. Gonçalves G da C, Nakamura PK, Furtado DF, Veit MT. Utilization of brewery residues to produce granular activated carbon and bio-oil. *J. Clean. Prod [Internet]*. 2017; 168: 908-16. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.089>
20. Vanreppelen K, Vanderheyden S, Kuppens T, Schreurs S, Yperman J, Carleer R. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: production and adsorption properties. *Waste Manag Res [Internet]*. 2014; 32(7): 634-45. doi: <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x14538306>
21. Mussatto SI, Fernandes M, Rocha GJM, Órfão JJM, Teixeira JA, Roberto IC. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresour Technol [Internet]*. 2010; 101(7), 2450-7. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.025>
22. Masel RI. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Illinois: John Wiley e Sons; 1996.
23. Makrigianni V, Giannakas A, Deligiannakis Y, Konstantinou I. Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: equilibrium and kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng [Internet]*. 2015; 3(1): 574-82.

24. Dada, AO, Olalekan AP, Olatunya AM, Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Iosr J. Appl. Chem* [Internet]. 2012; 3(1): 38-45.