



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

G. C. Gonçalves¹; P. K. Nakamura¹; M. T. Veit²

1-UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Campus Toledo - CEP:85902-490 -Toledo –PR - Brasil

Telefone: (55-45) 3379-6800 -E-mail: cunha@utfpr.edu.br

2-UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Engenharia Química – Campus Toledo - CEP: 85903-000 – Toledo –PR - Brasil

Telefone: (55-45) 3379-7000 - E-mail: marcia_veit@yahoo.com.br

RESUMO: Carvões ativados (CA) foram preparados a partir de misturas de bagaço de malte seco (BMS) e creme de levedura centrifugada (CLC), com diferentes relações mássicas de bagaço:levedura de 1:0,0 a 1:1,5. Cada mistura foi prensada, formando briquetes, e pirolisada sob fluxo de 150 mL.min⁻¹ de N₂, a 850°C, por uma hora. Os carvões pirolisados foram ativados com CO₂, sob fluxo de 100 mL.min⁻¹, a 850°C por duas horas. A caracterização dos CA foi realizada pela análise de isotermas de adsorção de N₂ (77K), índice de iodo e descoloração de solução de azul de metileno (100 mg.L⁻¹). O rendimento médio dos CA foi de 23,50% em relação aos briquetes iniciais. O CA preparado com relação mássica BMS:CLC de 1:1,0 apresentou a maior área superficial específica (353,3 m².g⁻¹) com predominância de micro e mesoporos e melhor desempenho na adsorção de iodo (281 mg.g⁻¹) e descoloração de azul de metileno (93,92%).

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado; bagaço de malte; levedura.

ABSTRACT: Activated carbons were prepared from mixtures of dry brewer's spent grain (BMS) and centrifuged cream of yeast (CLC), with mass ratios of BMS:CLC from 1:0,0 to 1:1,5. Each mixture was pressed forming briquettes which were pyrolysed under flow of 150 mL.min⁻¹ of N₂, at 850°C, for one hour. The pyrolyzed carbons were activated with CO₂, under flow of 100 mL.min⁻¹, at 850°C for two hours. The characterization of activated carbons was performed by an analysis of nitrogen adsorption isotherms (77K), iodine index and solution decolorization of methylene blue (100 mg.L⁻¹). The average yield of activated carbons was 23.50% in relation to the initial briquettes. The activated carbon prepared from BMS:CLC mass ratios of 1:1,0 showed the highest specific surface area (353.3 m².g⁻¹) with predominance of micro and mesopores and better performance in the adsorption of iodine (281 mg g⁻¹) and discoloration of methylene blue (93.92%).

KEYWORDS: activated carbon; brewer's spent grain; yeast.

1. INTRODUÇÃO.

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, com volume de produção anual de 13,2 bilhões de litros (Kirin Holdings, 2012). Porém, a produção de cerveja inevitavelmente envolve a geração de vários resíduos e subprodutos

que são produzidos, anualmente, em grandes quantidades pelas indústrias cervejeiras (Ferreira, *et al.* 2010).

O bagaço de malte é o principal subproduto da indústria cervejeira, representando cerca de 85% dos sub-produtos totais gerados (Reinold, 1997). Este subproduto encontra-se disponível em



grande quantidade o ano todo e é gerado não apenas pelas grandes indústrias, mas também pelas pequenas (Mussato, Dragone, Roberto, 2006).

A levedura é o segundo principal subproduto da indústria cervejeira. De acordo com Ferreira *et al.* (2010), a levedura pode ser utilizada como uma matéria-prima para diferentes aplicações. No entanto, tem recebido pouca atenção como um bem comercializável.

Segundo Amaya, *et al.* (2007), a disposição final dos resíduos das atividades agroindustriais é geralmente um problema ambiental. Estes resíduos possuem pequeno ou nenhum valor econômico e geralmente apresentam problemas de descarte.

A utilização desses resíduos para produção de carvões ativados adicionaria valor econômico, ajudaria a reduzir o custo de descarte dos resíduos e, o mais importante, forneceria uma alternativa potencialmente barata aos carvões ativados comerciais (Rafatullah, *et al.* 2010).

O carvão ativado (CA) é um adsorvente industrial muito importante pois exibe uma porosidade bem desenvolvida (micro, meso e macroporos) aliado à grande estabilidade térmica e química (Rodríguez-Reinoso, 2006). Podem se apresentar na forma pulverizada ou granular (Rodríguez-Reinoso, *et al.* 2001) ou moldado como briquetes (Deiana, *et al.* 2004).

O CA pode ser preparados por meio de dois tipos de processos industriais: ativação física e a ativação química (Marsh, Rodríguez-Reinoso, 2006).

A ativação química geralmente é direcionada para a produção de carvões ativados pulverizados em que o material lignocelulósico é impregnado com um agente químico (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , $NaOH$, KOH ou $ZnCl_2$) e carbonizado entre 400 a 800°C sob atmosfera controlada (Mohamed, Mohammadi, Darzi, 2010), os agentes químicos remanescentes são removidos do carvão por lavagem com ácido ou água (Yang, 2003).

A ativação física compreende duas etapas: a carbonização e a ativação. O processo de carbonização inclui secagem e aquecimento para remover sub-produtos indesejáveis como alcatrão e outros hidrocarbonetos. A ativação é atingida termicamente pelo uso de gases de oxidação como vapor acima de 800°C ou CO_2 à temperaturas maiores (Çeçen, Aktaş, 2011).

O presente projeto de pesquisa teve como objetivo geral estudar a produção e caracterização do carvão ativado granulado preparado a partir de

resíduos da indústria cervejeira (o bagaço de malte seco e o creme de levedura centrifugada) por meio de ativação física usando CO_2 .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O bagaço de malte e a levedura, utilizados nos ensaios experimentais de pirólise, foram fornecidos por uma indústria cervejeira da região oeste do estado do Paraná – Brasil. O bagaço de malte foi seco a 105°C em estufa com circulação e renovação de ar (SOLAB modelo SL. 102/125) até que atingisse umidade inferior a 10% para ser armazenado em sacos plásticos. O creme de levedura foi homogeneizado, acondicionado em sacos plásticos e armazenados em um congelador vertical (BOSCH Intelligent freezer 32) a temperatura de $-5^\circ C \pm 2^\circ C$.

Para a análise imediata do bagaço de malte e levedura foi utilizada como referência a apostila de metodologia para a realização da análise imediata de biomassas vegetais da UNICAMP (1980).

2.2. Preparo dos briquetes de bagaço de malte e levedura

O creme de levedura foi descongelado e centrifugado durante cinco minutos em uma centrífuga de bancada (ITR modelo simplex II) com velocidade de rotação de 1100 RPM. Em seguida foi retirado o sobrenadante (parte aquosa), restando o creme de levedura centrifugado (CLC).

Para a preparação dos briquetes, o bagaço de malte seco (BMS) foi misturado com o CLC em diferentes proporções e transferido para um pastilhador de aço inox e, com o auxílio de uma prensa hidráulica de laboratório (SPECAC modelo GS15011), a mistura foi compactada aplicando-se uma pressão de 566 kgf.cm^{-2} , formando briquetes de 1,5 cm de diâmetro e 1,5 cm de comprimento.

Quatro diferentes proporções de BMS:CLC foram estudadas: 1:0,0 – 1:0,5 – 1:1,0 – 1:1,5. Para as amostras 1:1,0 e 1:1,5 foi necessário uma secagem parcial para facilitar a etapa de produção de briquetes.

2.3. Unidade experimental de pirólise/ativação

Para a realização dos experimentos de pirólise dos briquetes de BMS com CLC e ativação do carvão proveniente da pirólise foi utilizada uma



unidade experimental montada baseada nos estudos de Asadullah *et al.* (2007) sobre a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

A unidade experimental era constituída de um forno elétrico (mufla) com controle de temperatura, um reator confeccionado em aço inox com dimensões de 75 mm de diâmetro e 300 mm de altura e um sistema de injeção e controle de fluxo dos gases (N₂ e CO₂) composto de cilindros de gases, válvulas reguladoras de pressão e fluxômetro. Esse reator também possui poço de termopar localizado na tampa para efetuar o controle da temperatura do processo. Para o resfriamento e coleta dos gases condensáveis (líquido pirolítico) foi utilizado um condensador, resfriado com água a temperatura ambiente, e dois frascos kitassatos.

2.4. Pirólise dos briquetes

Cerca de 100 g de briquetes foram colocados no reator e este inserido no forno. Iniciou-se o aquecimento com taxa de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de 150 mL.min⁻¹ de N₂, até atingir 850°C, permanecendo nessa temperatura por uma hora. A mistura gasosa produzida durante a pirólise foi resfriada e recolhida nos dois frascos kitassato.

Após o término da pirólise o reator foi retirado do forno e esfriado, sob atmosfera de N₂, até atingir temperatura inferior a 100°C, sendo pesado o carvão pirolisado e os dois frascos kitassato. Os rendimentos em % (m/m) de líquido pirolítico (LP), carvão pirolisado (CP) e gases (G) foram determinados conforme as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$LP (\%) = \frac{m_{LP}}{m_{Briquetes}} * 100 \quad (01)$$

$$CP (\%) = \frac{m_{CP}}{m_{Briquetes}} * 100 \quad (02)$$

$$G (\%) = 100 - LP (\%) - CP (\%) \quad (03)$$

Os rendimentos foram calculados em base seca.

2.5. Ativação dos carvões pirolisados

Os briquetes pirolisados foram previamente secos em estufa a 105°C por 12 horas. Em seguida, foram pesados e transferidos para o reator sendo

submetidos a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de N₂ de 150 mL.min⁻¹, até a temperatura de ativação (850°C). Neste momento, o gás N₂ foi substituído pelo agente ativante (CO₂) com fluxo de 100 mL.min⁻¹ permanecendo por 2 horas. Os briquetes ativados foram esfriados no próprio reator, sob atmosfera inerte, até temperatura inferior à 100°C e pesados.

O percentual de perda de massa das amostras, % *burn-off* (BO), devido ao processo de ativação, foi calculado conforme Equação 4 e o % (m/m) em Rendimento Total (RT) em carvão ativado, conforme a Equação 5.

$$BO (\%) = \left(\frac{m_{CP} - m_{CA}}{m_{CP}} \right) * 100 \quad (04)$$

$$RT (\%) = \frac{m_{CA}}{m_{Briquetes}} * 100 \quad (05)$$

Os briquetes de carvão ativado foram moídos e peneirados para separação, obtendo-se amostras de carvões ativados granulados com partículas entre 0,6 mm e 2,0 mm.

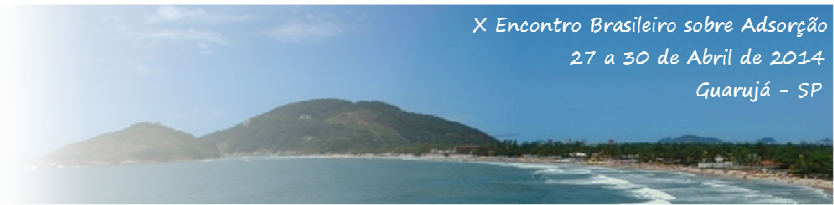
2.6. Caracterizações dos carvões ativados

As amostras de carvão ativado foram submetidas às seguintes caracterizações:

a) Caracterização da porosidade: realizada por meio de isotermas de adsorção de N₂ a 77K usando um adsortômetro (QUANTACHROME, modelo NOVA1200). As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo método BET e a distribuição de volume de poros e diâmetro médio de poros pelo método BJH.

b) Índice de iodo: foi determinado conforme procedimento descrito na NBR 3410.

c) Percentual de descoloração de solução de azul de metileno: foi realizado em um agitador (OXYLAB modelo OXY-203) onde as amostras de carvão ativado foram mantidas em contato com a solução de 100 mg.L⁻¹ de azul de metileno sob agitação constante à 30°C durante 48 horas. Após, a separação do CA, a concentração de corante remanescente foi determinada pela absorbância a 665 nm, feita em um espectrofotômetro UV-VIS (THERMO SCIENTIFIC modelo Genesys10uv).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das biomassas

As características visuais das biomassas CLC e BMS, são apresentadas na Figura 2a e 2b, respectivamente.

Observa-se, de acordo com a Figura 2a, que o CLC apresenta-se sob a forma pastosa e bastante úmida, enquanto que o BMS é formado por grãos e cascas de cevada. O CLC foi utilizado como aglomerante para atribuir maior coesão entre os grãos na produção dos briquetes em diferentes proporções de BMS:CLC.

Os resultados da análise imediata das biomassas (BMS e CLC) estão apresentados na Tabela 1.

O BMS apresentou baixos percentuais de umidade (3,72%) e cinzas (3,8%) e alto teor de matéria volátil (73,18%). Resultados semelhantes foram observados por Mahmood *et al.* (2012), Carrier *et al.* (2012), Putun, Ozcan e Putun (1999) e Putun *et al.* (1996) em estudos da pirólise do bagaço de malte, bagaço de cana, cascas de avelã e do bagaço do girassol, respectivamente.

O CLC apresentou um alto percentual de umidade (75,73%) e baixo teor de cinzas (1,31%). Quando comparado com o BMS, em base seca, pode se observar que os percentuais de matéria volátil, carbono fixo e cinzas são semelhantes.

Tabela 1. Resultados das análises imediatas do bagaço de malte seco (BMS) e creme de levedura centrifugado (CLC).

Composição (%)	BMS		CLC	
	BU	BS	BU	BS
Umidade	3,72	-	75,73	-
Matéria volátil	73,18	76,01	18,99	78,21
Carbono fixo	19,30	20,05	3,98	16,39
Cinzas	3,80	3,95	1,31	5,39

BU=base úmida; BS= base seca

3.2. Pirólise dos briquetes de bagaço de malte e levedura

As amostras de briquetes preparados de acordo com as relações mássicas BMS:CLC receberam, respectivamente, as denominações: B1:0,0, B1:0,5, B1:1,0, B1:1,5.

As características visuais dos briquetes preparados na proporção BMS:CLC de 1:1,0 antes e após a pirólise, estão apresentados na Figura 2.

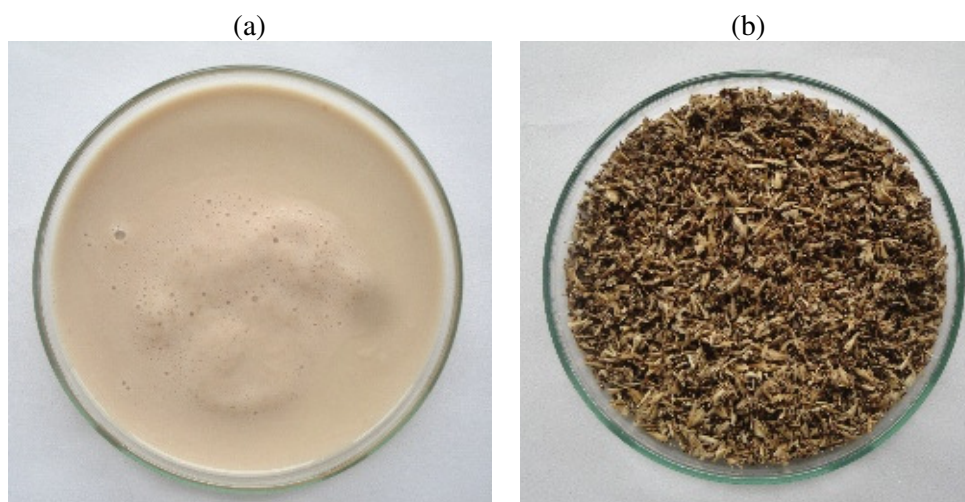


Figura 1. Aspectos visuais das matérias-primas utilizadas: (a) Creme de levedura centrifugado - CLC e (b) Bagaço de malte seco - BMS.

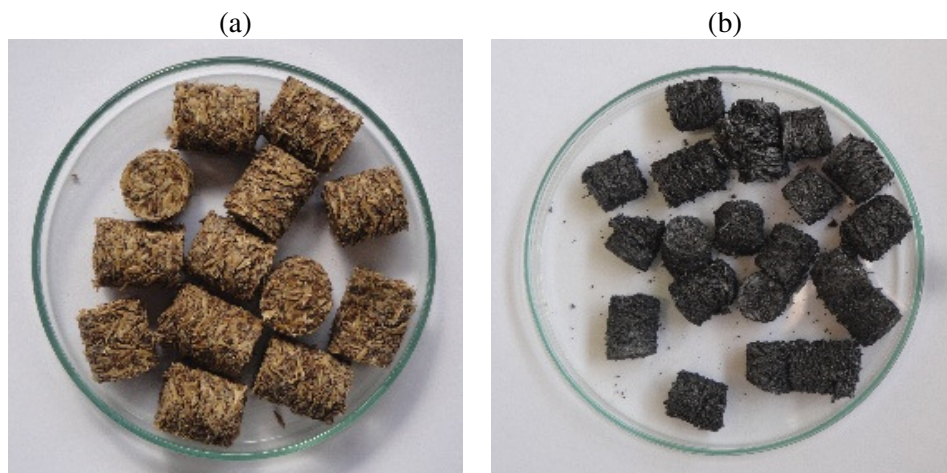


Figura 2. Briquetes de BMS com CLC na proporção 1:1,0: (a) Briquetes antes da pirólise e (b) após a pirólise

De acordo com a Figura 2, observa-se a diminuição do tamanho dos briquetes de carvão pirolisado (Figura 2.b) em relação aos briquetes originais (Figura 2.a). Isso se deve por motivo da pirólise promover a volatilização da matéria volátil e umidade dos briquetes originais, restando ao final da pirólise apenas a matéria não-volátil (carbono fixo e cinzas).

Os rendimentos dos produtos (líquido, carvão e gás) da pirólise dos briquetes preparados com diferentes proporção BMS:CLC estão apresentadas na Figura 3.

Pode-se observar que os briquetes sem o aglomerante (B1:0,0) apresentaram maior rendimento em carvão pirolisado e menor em líquido. Entretanto, os briquetes pirolisados desta amostra apresentaram-se quebradiços. As demais

amostras preparadas com o CLC apresentaram rendimentos de carvão menores, acompanhadas de um aumento no rendimento de líquidos. Porém, os briquetes pirolisados destas amostras foram mais concisos, o que é desejável para a produção dos carvões ativados granulados.

Para as amostras B1:0,5, B1:1,0, B1:1,5, pode-se observar um rendimentos médios de 54,85% e 27,40% para os produtos líquido e carvão. Esses valores se assemelham aos rendimentos obtidos nos estudos de Putun, Ozcan e Putun (1999) em que a pirólise das cascas de avelã à 700°C, com taxa de aquecimento de 7,0°C.min⁻¹ e fluxo de 100 mL.min⁻¹ de N₂, rendeu aproximadamente 50% em líquido (35% bio-óleo e 15% água) e 20% em carvão.

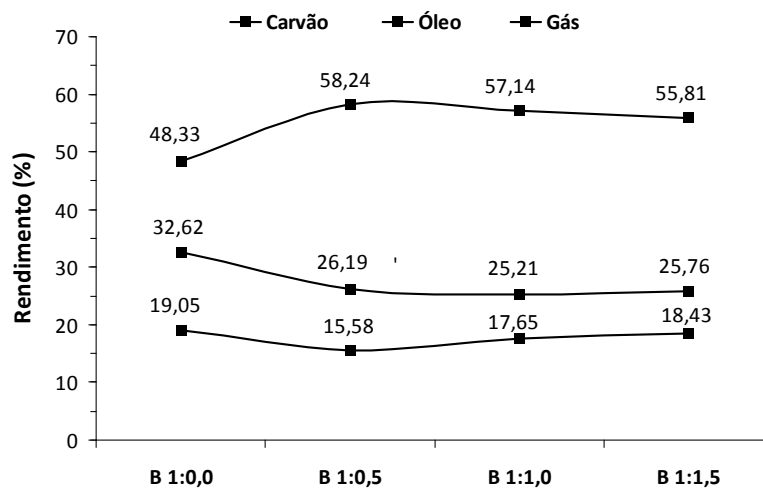


Figura 3. Rendimentos dos produtos da pirólise dos briquetes preparados com diferentes relações mássicas BMS:CLC.



Resultados semelhantes também foram encontrados nos estudos de Asadullah *et al.* (2007) ao estudar a pirólise do bagaço de cana a 600°C com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e vazão de 200 mL.min⁻¹ de N₂. Os rendimentos obtidos foram 59,52% em bio-óleo e 22,86% em carvão.

3.3. Ativação dos briquetes pirolisados

As amostras de carvões ativados preparados a partir da ativação dos briquetes B1:0,0, B1:0,5, B1:1,0 e B1:1,5 receberam, respectivamente, as denominações: CA1:0,0, CA1:0,5, CA1:1,0 e CA1:1,5.

Os valores obtidos para os rendimentos de pirólise, *burn-off* e rendimento total para as amostras dos CA são apresentados na Tabela 2.

As amostras preparadas apenas com bagaço de malte seco (CA1:0,0) apresentaram maiores rendimentos de pirólise em comparação com as demais amostras. Entretanto, foi observada uma maior perda de massa na etapa de ativação, conforme verificado pelo maior grau de *burn-off*, o que influenciou no rendimento total em briquetes ativados, que ficou semelhante às amostras com aglomerante (CLC).

O rendimento de carvão, grau de *burn-off* e o rendimento total encontrados para as diferentes proporções de BMS:CLC apresentaram médias de 27,4, 13,6 e 23,5 %, respectivamente. Esses valores foram semelhantes aos rendimentos médios de carvão, grau de *burn-off* e rendimento total obtidos por Gonçalves *et al.* (2006) ao estudar a preparação de carvões ativados a partir de

diferentes misturas de bagaço e melaço de cana-de-açúcar, que foram 27, 13 e 23%, respectivamente.

As características visuais do carvão ativado granulado obtido a partir dos briquetes de carvão ativado moídos e peneirados são apresentadas na Figura 4.



Figura 4. Aspectos visuais do carvão ativado granulado após moagem e peneiramento (0,6 a 2,0 mm).

As características de porosidade, índice de iodo e adsorção de azul de metileno dos carvões ativados com diferentes proporções BMS:CLC estão apresentadas na Tabela 3.

Pode-se observar que a amostra CA1:0,5 obteve a menor área superficial específica que pode ser atribuído ao menor valor de *burn-off*, conforme apresentado na Tabela 2. A amostra CA1:1,0 foi a que apresentou a maior área superficial específica (353,3 m².g⁻¹) acompanhada com maior volume total de poro (0,0946 cm³.g⁻¹).

Tabela 2. Rendimento de pirólise, *burn-off* e rendimento total dos CA preparados com diferentes proporções de BMS e CLC.

Amostra	Rendimento Carvão (%)	<i>Burn-off</i> (%)	Rendimento Total (%)
CA1:0,0	32,62	25,85	24,18
CA1:0,5	26,19	7,92	24,11
CA1:1,0	25,21	8,27	23,12
CA1:1,5	25,76	12,25	22,60
Média	27,44	13,57	23,50

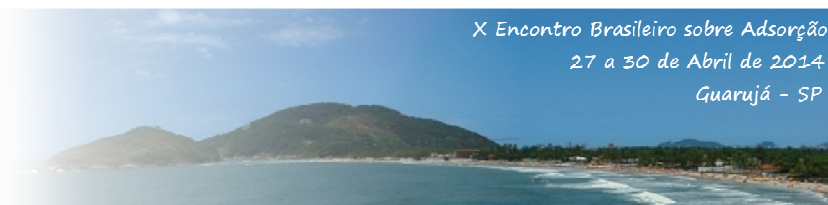


Tabela 3. Caracterizações da porosidade (área de superfície específica BET, volume e diâmetro médio de poro), índices de iodo e azul de metileno dos carvões ativados preparados com diferentes proporções BMS:CLC

Propriedades	CA1:0,0	CA1:0,5	CA1:1,0	CA1:1,5	
Área de superfície específica BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	338,3	160,9	353,3	312,9	
Volume de poros	Microporo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,0318 (42,6%)	0,0147 (23,8%)	0,0243 (25,6%)	0,0156 (24,8%)
	Mesoporo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,0405 (54,2%)	0,0460 (72,1%)	0,0661 (69,9%)	0,0477 (70,9%)
	Macroporo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,0024 (3,3%)	0,0031 (4,8%)	0,0042 (4,4%)	0,0027 (4,3%)
	Total ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,0746 (100%)	0,0638 (100%)	0,0946 (100%)	0,0630 (100%)
Diâmetro médio de poro (Å)	14,08	14,31	14,35	14,90	
Índice de iodo ($\text{mg}.\text{g}^{-1}$)	250,5	144,9	281,0	282,7	
Descoloração solução azul de metileno (%)	91,82	59,06	93,92	73,23	

Esses valores são semelhantes aos observados por Gonçalves *et al.* (2006), que obtiveram $450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,108 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para a área superficial específica e volume de poro, respectivamente, para os carvões ativados preparados com a relação bagaço de cana e melaço de 1:0,5 que apresentou maior dentre as amostras preparadas.

Com relação à distribuição do volume de poros, pode-se observar que todas as amostras apresentaram predominância de micro e mesoporos e poucos macroporos. Observa-se que as amostras apresentaram diâmetros médios de poros semelhantes, com valor médio de $14,41 \text{ Å}$.

O índice de iodo e adsorção da solução de azul de metileno ($100 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$) foram determinados para avaliar as capacidades adsorptivas dos carvões ativados. Pode-se observar que a amostra CA1:0,5 foi a que obteve ao menor índice de iodo e percentual de descoloração da solução de azul de metileno em função do menor desenvolvimento da porosidade. Por outro lado a amostra CA1:1,0 apresentou melhor desempenho na adsorção de iodo ($281 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$) e descoloração de azul de metileno (93,92%).

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pôde-se verificar que o bagaço de malte seco e o creme de levedura centrifugada apresentaram-se como matérias-primas de grande

potencial para a produção de carvão ativado e bio-óleo.

No estudo com diferentes proporções de BMS e CLC, a pirólise dos briquetes apresentou rendimento médio de 27,40, 54,85 e 17,75% de carvão, líquido e gases, respectivamente. O carvão ativado preparado com relação mássica BMS:CLC de 1:1,0 apresentou a maior área superficial específica ($353,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) com predominância de micro e mesoporos.

5. REFERÊNCIAS

AMAYA, A.; MEDERO, N.; TANCREDI, N.; SILVA, H.; DEIANA, C. Activated carbon briquettes from biomass materials. *J. Bio. Tech.*, v. 98, p. 1635-1641, 2007.

ASADULLAH, M.; RAHMAN, M. A.; ALI, M. M.; RAHMAN, M. S.; MOTIN, M. A.; SULTAN, M. B.; ALAM, M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*, v. 86, p.2514-2520, 2007.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*. USA: Wiley-VCH, 2011.



CARRIER, M.; HARDIE, A. G.; URAS, U.; GORGENS, J.; KNOETZE, J. H. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 96, p.24-32, 2012.

DEIANA, A. C.; GRANADOS, D. L.; PETKOVIC, L. M.; SARDELLA, M. F.; SILVA, H. S. Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes. *Brazilian J. Chem. Eng.*, v. 21, p.585-591, 2004.

FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; PINHO, O.; VIEIRA, E.; TAVARELA, J.G. Brewer's Saccharomyces yeast biomass: characteristics and potential applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 21, p.77-84, 2010.

GONÇALVES, G. C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; SOUSA, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. *Acta Sci. Technol.*, v. 28, p.21-27, 2006.

KIRIN HOLDINGS. Global beer production by country in 2011, 2012. Disponível em: <http://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2012/0808_01.html>. Acesso em: 28 jun. 2013.

MAHMOOD, A. S. N.; BRAMMER, J. G.; HORNUNG, A.; STEELE, A.; POULSTON, S. The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 103, p.328-342, 2012.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. R. *Activated Carbon*. USA: Elsevier Science, 2006.

MOHAMED, A. R.; MOHAMMADI, M.; DARZI, G. N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*, v. 14, p. 1591-1599, 2010.

MUSSATO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *J. of Cereal Science*, v. 43, p.1-14, 2006.

PUTUN, A. E.; OZCAN, A.; PUTUN, E. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 52, p.33-49, 1999.

PUTUN, A. E.; KOCKAR, O. M.; YORGUN, S.; GERÇEL, H. F.; ANDRESEN, J.; SNAPE, C. E.; PUTUN, E. Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology*, v. 46, p.49-62, 1996.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p.70-80, 2010.

REINOLD, M. R. *Manual prático de cervejaria*. São Paulo: Aden Editora e Comunicações Ltda, 1997.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Effect of porosity and functionality of activated carbon in adsorption. ZHOU, L. *Adsorption: Progress in fundamental and application research*. China, Tianjin: World Scientific, 2006.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; RODRÍGUEZ-VALERO, M. A.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; MOLINA-SABIO, M. CO₂ activation of olive stones carbonized under pressure. *Carbon*, v. 39, p.320-323, 2001.

UNICAMP, *Manual de operações: Análise imediata e elementar de carvões minerais e materiais de biomassa*. Laboratório de carvões, Universidade Estadual de Campinas, 1980.

YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. USA – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

6. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA. Os autores agradecem ao DEQ/UEM, pelas análises de isotermas de adsorção de N₂ dos carvões ativados.