

Utilização de resíduo da indústria cervejeira na biossorção de íons metálicos presentes em águas subterrâneas e superficiais

Izabela B. Fontana¹ · Maria Alice P. Cechinel²

Resumo As águas subterrâneas e superficiais ainda são as principais fontes de água potável utilizada para consumo humano e animal. É importante avaliar a qualidade dessas águas para determinar possíveis pontos de contaminação e, assim, tomar medidas de remediação e/ou prevenção. Amostras de águas subterrâneas e superficiais foram coletadas e caracterizadas em análises físico-químicas e microbiológicas. Verificou-se uma concentração dos metais Fe e Mn acima dos valores máximos permitidos (VMP), sendo estes definidos como poluentes-alvo no estudo de biossorção utilizando bagaço de malte como biossorvente. As características estruturais, morfológicas e análise qualitativa e quantitativa dos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente foram determinadas através de diferentes técnicas analíticas como MEV, BET, FTIR e titulação de Boehm. Foram realizados ensaios em batelada variando a dosagem de biomassa e observou-se que uma razão de 2 g de bagaço de malte por L de água contendo os metais alvo foi suficiente para obter a concentração residual desejada. Ensaio cinético mostraram que o equilíbrio é atingido em até 480 min, com percentuais de remoção de aproximadamente 87% e 71% para Fe e Mn, respectivamente. A capacidade máxima de biossorção para o Fe e Mn foi de 1,1986 mg/g e 0,5577 mg/g, respectivamente. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. O modelo de difusão intrapartícula apresentou uma multi-linearidade, indicando que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de biossorção. A avaliação da qualidade da água pós-biossorção indica que é necessária a realização de novos estudos visando atender todos os parâmetros de potabilidade pós-tratamento.

Palavras-chave Bagaço de malte · Qualidade das águas · Biossorção · Ferro · Manganês

✉ ¹ maria.cechinel@unesb.br

✉ ² ibf.fontana@gmail.com

1 Introdução

É de conhecimento geral que o fornecimento de água potável é essencial para a vida humana, e que a água potável não deve impor um risco significativo para os seres humanos (Gorchev and Ozolins 2011). Melhorar a qualidade da água potável é uma preocupação mundial, a fim de proteger a saúde humana (Garfi et al. 2016). A qualidade das águas é afetada diretamente pelos fenômenos naturais e pela atuação do homem. Pode-se dizer que a qualidade de uma determinada água é função das condições naturais, do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica. As características físicas, químicas e biológicas das águas devem ser avaliadas, uma vez que a variedade de elementos presentes pode alterar seu grau de pureza (Von Sperling 2014). A Resolução CONAMA n. 357 de 2005, do Ministério do Meio Ambiente, e demais legislações estaduais e municipais, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes no Brasil (Brasil 2005). Além disso, no Brasil, o padrão de potabilidade é descrito na Portaria n. 2.914 de 2011, do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Brasil 2011).

O tratamento de água convencional para águas inclui, geralmente, processos de coagulação e de floculação, sedimentação, filtração, adsorção e desinfecção. Estes são processos físico-químicos que removem a turbidez, a matéria orgânica e os agentes patogênicos (Crittenden et al. 2005). Entretanto, principalmente em regiões mais afastadas dos grandes centros urbanos, as principais fontes de água utilizadas para o consumo humano e animal são as águas superficiais e subterrâneas, que muitas vezes são consumidas sem nenhum tratamento prévio e/ou controle da qualidade. Diante deste fato, observa-se a necessidade de desenvolvimento de processos de tratamento de água que sejam simplificados, eficientes e de baixo custo, para que possam ser acessíveis às populações menos favorecidas.

A biossorção tem sido considerada uma alternativa promissora frente a outras tecnologias tradicionais de

tratamento de águas, uma vez que é de baixo custo e ambientalmente amigável, especialmente quando uma biomassa natural é utilizada (Ibrahim 2011; Liu et al. 2009). Conforme Gadd (2009), o processo de biossorção é definido como um sistema que possui átomos, moléculas ou íons (sorbato) que interagem com uma superfície sólida de origem biológica (biossorvente). Este método torna-se atraente devido sua relação custo-eficácia e pelo bom desempenho de remoção, sendo considerado altamente competitivo com as tecnologias disponíveis atualmente, tais como de troca iônica, eletrodialise, osmose reversa, etc (Fulekar 2010). O processo de biossorção pode ser aplicado para tratamento de águas visando o consumo humano, bem como águas residuárias da indústria metalúrgica, galvanoplastia, operações de mineração e lixiviados, de superfície e de águas subterrâneas (Chojnacka 2010).

São diversos os sorbatos que podem ser removidos por biossorção, destacando-se os cátions de metais de transição, como Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Ag e Zn (Chojnacka 2010). Com relação aos biossorventes, muitos materiais de origem biológica já foram investigados na remoção de poluentes de águas contaminadas, entre eles algas marinhas (Cechinel et al. 2016), bactérias (Fowle and Fein 1999), fungos (Mullen et al. 1992) e leveduras (Kim et al. 2015). Além do baixo custo e da abundância imediata, um biossorvente necessita ser eficaz para que o tratamento de águas residuárias em escala piloto possa ser considerada uma alternativa excelente aos tratamentos convencionais. Por este motivo, a aplicação de resíduos de biomassa microbiana e da indústria de alimentos como biossorventes vem ganhando destaque devido ao grande volume produzido (Wang and Chen 2006) e por ser um material de baixo custo.

O bagaço de malte, subproduto da indústria cervejeira, tem ganhado destaque como um possível biossorvente para remoção de contaminantes de águas residuárias. Este resíduo é composto pela casca do malte, fragmentos da camada de aleurona, plúmula, restos de parede celular e proteína coagulada. Atualmente, em função de seu alto teor de fibras, o resíduo do malte é destinado, majoritariamente, à nutrição animal (Aquarone et al. 2001). Como o setor cervejeiro no Brasil, principalmente o artesanal, vem crescendo significativamente nos últimos 10 anos (Magazine 2015), conferir um valor tecnológico a essa biomassa pode ser uma alternativa interessante visto que há uma produção expressiva do resíduo, que pode chegar a 20 kg de bagaço de malte para cada 100 L de cerveja fabricada (Santos and Ribeiro 2012).

Estudos que utilizam o bagaço de malte como biossorvente são encontrados na literatura principalmente para a remoção de corantes reativos em soluções aquosas (Fontana et al. 2016). Rafael (2016) demonstrou que o bagaço de malte possui uma boa afinidade para o corante Preto Reafix 2R, apresentando uma capacidade de remoção de 97% em pH 2,0 e velocidade de agitação de 150 rpm. Silva et al. (2004) verificaram que as melhores condições de adsorção do corante ácido laranja 7 (AO7) com bagaço de malte foram obtidas para os tempos de contato superiores a 36 minutos e pH igual a 4,5, obtendo-se uma remoção superior a 95% do corante presente em solução. Em estudo para adsorção de Cr(III) feito por Ferraz; Tavares; Teixeira (2005), usando o bagaço de malte como biomassa, a capacidade máxima de adsorção foi de 17,84 mg Cr(III)/g de biomassa em pH de 5,0. Além disso, os autores observaram que a maior capacidade de remoção do íon metálico foi obtida utilizando o bagaço *in natura*, ou seja, sem tratamento químico. Porém, poucos estudos utilizam o bagaço de malte na remoção de poluentes de efluentes reais ou águas subterrâneas e superficiais.

O trabalho teve como objetivo principal utilizar o bagaço de malte como biossorvente na remoção de poluentes presentes em águas subterrâneas e superficiais, visando uma possível aplicação para o consumo animal e humano e o abastecimento industrial.

2 Materiais e Métodos

2.1 Coleta e caracterização de águas subterrâneas e superficiais

A fim de verificar a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, bem como a presença de possíveis poluentes-alvo para o processo de biossorção, amostras de águas foram coletadas em diversos pontos do município de Urussanga, localizado no sul do estado de Santa Catarina – Brasil, no dia 12 de setembro de 2016, entre 08:00 h e 17:00 h. O procedimento de coleta foi realizado posteriormente à limpeza e higienização do ponto de coleta (torneira e mangueira). Após alguns minutos de circulação de água pelo ponto, foram coletados cerca de 500 mL de água, em recipientes previamente esterilizados, que foram armazenados para transporte em caixa isolante térmica com gelo. Ao todo, foram coletadas nove amostras de águas subterrâneas (poços artesianos) e sete amostras de águas superficiais (fontes naturais). Os parâmetros analisados para cada amostra estão apresentados na

Tabela 1 e seguem os procedimentos analíticos apresentados no APHA/AWWA/WEF (2012). Todas estas análises foram realizadas com o apoio do laboratório da empresa Projelab (São Ludgero, Santa Catarina, Brasil). Com base nos resultados obtidos nesta etapa do trabalho, foi possível estabelecer como poluentes-alvo os íons Ferro e Manganês para o processo de bioissorção utilizando o bagaço de malte.

2.2 Preparação e Caracterização da biomassa

O bagaço de malte utilizado neste trabalho foi cedido por uma indústria cervejeira localizada no sul do estado de Santa Catarina – Brasil. O material foi lavado com água da torneira e água destilada para remover possíveis impurezas e, em seguida, foi seco ao sol e posteriormente levado a secagem em estufa (QUIMIS – Q317M-32) a 70 °C por 24 horas para remoção do excesso de umidade.

A área superficial e o volume total dos poros do bioissorvente foram determinados a partir da isoterma de adsorção de N₂ (Quantachrome – Nova 1200e). A estrutura superficial e a morfologia do biomaterial foram caracterizadas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Zeiss – Evo MA 10), a 3,0 kV e diferentes ampliações. A análise qualitativa dos grupos funcionais presentes na superfície do bagaço de malte foi obtida por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (BRUKER – Tensor II com acessório Platinum ATR), com o número de ondas ajustado na gama de 4.500 a 450 cm⁻¹. A

determinação da quantidade de grupos funcionais ácidos e básicos da superfície do bagaço de malte foi feita com base no método da titulação de Boehm, descrito em Li (2012) e Pongener; Kibami; Rao (2015).

2.3 Químicos e Reagentes

Os reagentes FeSO₄.7H₂O (99,0%, Synth) e MnSO₄.H₂O (98,0 – 101,0%, Fmaia) foram utilizados na preparação de solução contendo aproximadamente 1,5 mg/L e 2,5 mg/L de íons Mn²⁺ e Fe²⁺, respectivamente, utilizando água destilada como matriz aquosa e que neste trabalho será denominada solução sintética. O pH da solução foi ajustado para o valor desejado com soluções de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M, preparadas a partir da diluição dos seus respectivos ácido (36,5 – 38,0%, Química Moderna) e base (97,0%, Vetec) concentrados. Gotas de HNO₃ concentrado (65,0%, Merck e 65,0%, Synth) foram adicionadas às amostras para sua melhor conservação.

2.4 Efeito da concentração de biomassa

Para avaliar a influência da concentração de biomassa na remoção dos íons metálicos, foram realizados ensaios, em sistema batelada em frascos Erlenmeyer de 100 mL, onde 50 mL da solução sintética foram colocados em contato com o bagaço de malte em razões de massa/volume variando de 0,5 a 4,0 g/L.

Tabela 1. Parâmetros analisados para cada amostra de água

Parâmetro	Unidade	Limite de quantificação	Método
Cloro Residual Livre	mg/L	0,01	SM 4500-Cl ₂ G
Cor Aparente	uH	1	SM 2120 B
Condutividade elétrica	µS/cm	1	SM 2510 B
Ferro Total	mg/L	0,005	SM 3500-Fe B
Fluoreto	mg/L	0,1	SM 4500-F C
Manganês Total	mg/L	0,01	SM 3500-Mn B
Oxigênio Dissolvido	mg/L	1	SM 4500-O A/C
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	1	SM 2540 A/C
Sólidos Suspensos	mg/L	25	SM 2540 A/F
pH	-	0,1	SM 4500-H B
Turbidez	uT	1	SM 2130 A/B
Coliformes Totais	UFC/100 mL	1,1	SM 9221 B
<i>Escherichia Coli</i>	UFC/100 mL	1,1	SM 9221 F

Os frascos foram submetidos a agitação constante (150 rpm) em mesa agitadora orbital (CIENTEC – CT 145) por 24 h em temperatura ambiente (24 ± 1 °C). Após este período de tempo, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de 14 μm (QUALY) e o pH foi mensurado com pHmetro (Pocket-sized pH meter – pH-009). Todas as amostras foram acidificadas com três gotas de HNO_3 concentrado e a concentração residual dos íons metálicos de interesse (Fe e Mn) foi quantificada por espectroscopia de absorção atômica (EAA) (Absorção Atômica/ AAS – Varian-AA240FS). A eficiência do biossorvente para remoção de metais pode ser determinada de acordo com a quantidade de íon que a biomassa pode atrair e reter em sua superfície. Assim, a capacidade de remoção de metal pelo biossorvente para um tempo t , pode ser determinada de acordo com a Equação 1:

$$q_i = \frac{V}{W}(C_{0,i} - C_i) \quad (1)$$

onde V = volume da solução (L); W = massa de biossorvente (g); $C_{0,i}$ = concentração inicial de metal i na fase líquida (mg/L); C_i = concentração de metal i na fase líquida em um tempo t (mg/L) e q_i = concentração de metal i na fase sólida em um tempo t (mg/g).

2.5 Estudos cinéticos em sistema batelada

Os ensaios cinéticos em sistema batelada foram realizados em frascos Erlenmeyer de 100 mL com 50 mL da solução sintética previamente preparada, contendo aproximadamente 1,5 mg/L e 2,5 mg/L de íons Mn^{2+} e Fe^{2+} , respectivamente, e 2,0 g/L de bagaço de malte. Os frascos foram colocados sob agitação constante (150 rpm) em mesa agitadora orbital (CIENTEC – CT 145) a temperatura ambiente (21 ± 1 °C). As amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados até 24 h, filtradas em papel filtro qualitativo de 14 μm (QUALY) e o pH foi mensurado com pHmetro (Pocket-sized pH meter – pH-009). As amostras foram acidificadas com três gotas de HNO_3 concentrado e a concentração residual dos íons metálicos de interesse (Fe e Mn) foi quantificada por espectroscopia de absorção atômica (EAA) (Absorção Atômica/ AAS – Varian-AA240FS).

A fim de investigar o mecanismo de biossorção e determinar a etapa limitante do processo, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, descrito por Lagergren (1898), é amplamente utilizado para relacionar a sorção de líquidos em sólidos e é baseado na capacidade de adsorção do sólido (Equação 2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

onde q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos na fase sólida (mg/g) em tempos diferentes; q_e = quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio (mg/g) e k_1 = constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Integrando-se a Equação 2 de $t = 0$ até $t = t$ e de $q_t = q_t$, obtém-se o modelo na forma linearizada, conforme descreve a Equação 3:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (3)$$

sendo q_1 = quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/g) no equilíbrio cinético de pseudo-primeira ordem e t = tempo (min). Os valores de k_1 e q_1 podem ser determinados por meio de uma curva $\log(q_e - q_t)$ em função do tempo t .

Um dos problemas encontrados na equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é que, em muitos casos, o modelo não se ajusta bem a toda a faixa de tempo de contato, sendo aplicado, geralmente, apenas à fase inicial dos processos de adsorção (Chiou and Li 2002).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, expresso pela Equação 4, é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

sendo k_2 = constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (g/mg.min). Integrando a Equação 4, é possível obter-se a sua forma linearizada, dada pela Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_2)^2} + \frac{1}{q_2}t \quad (5)$$

onde q_2 = quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/g) no equilíbrio cinético de pseudo-segunda ordem e t = tempo (min). Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, um gráfico t/q_t versus t , deve

mostrar uma relação linear e os valores de k_2 e q_2 podem ser determinados (Varala et al. 2016).

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente por difusão. Como os dois modelos anteriores não podem fornecer mecanismos definidos (Wu et al. 2000), outro modelo pode ser testado. O modelo de difusão intrapartícula (DIP) proposto por Weber e Morris (1963) é amplamente aplicado para a análise da cinética de adsorção. De acordo com o modelo, se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade de adsorção, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_d) pode ser definido pela Equação 6:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (6)$$

com q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/g); t = tempo (min); k_d = coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min^{1/2}) e C = constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g). O valor de k_d pode ser obtido pela inclinação da reta e o valor de C através da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

Estudos mostram que esses gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, o que indica que ocorrem duas ou mais etapas durante o processo. O primeiro estágio pode ser atribuído à difusão do biossorbato da solução para a superfície externa do biossorbente. A segunda etapa descreve a biossorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante, e o terceiro estágio é atribuído ao equilíbrio final, no qual a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à concentração extremamente baixa de biossorbato em solução (Ofomaja 2010).

2.6 Avaliação da qualidade da água pós-biossorção

Definidas as condições de tempo de contato e dosagem de biossorbente, foram realizados estudos comparativos da qualidade da água pré e pós tratamento. Para isso, realizou-se ensaio de biossorção utilizando a solução sintética em condições de tempo e dosagem de biomassa estabelecidas nos ensaios anteriores, sob agitação constante (150 rpm) em mesa agitadora orbital (CIENETEC – CT 145) e temperatura ambiente (24 ± 1 °C). A amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo de 14 μ m (QUALY) e o pH foi mensurado com pHmetro (Pocket-sized pH meter – pH-009). Posteriormente, realizou-se a caracterização físico-química da água a fim de verificar se a presença da biomassa na solução interfere positiva ou negativamente na qualidade da água.

3. Resultados e Discussões

3.1 Análise da qualidade das águas

Os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos e microbiológicos das amostras de águas superficiais e subterrâneas são apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Os parâmetros analisados foram comparados aos valores máximos permitidos (VMP) definidos pela legislação vigente (Brasil 2011). Observa-se que as amostras apresentaram um pH levemente ácido com variação de 4,68 até 7,89, podendo estes valores estarem relacionados com a passagem da água por minas abandonadas, vazadouros de mineração e borras de minério (Von Sperling 2014). Uma vez que a contaminação dos recursos hídricos em regiões carboníferas, seja nos locais de lavra ou de beneficiamento, deve-se, em geral, ao processo de oxidação da pirita (sulfeto de ferro) que em contato com o ar atmosférico e às chuvas, oxida-se produzindo ácido sulfúrico e compostos ferrosos, que são arrastados para os cursos de águas. As águas oriundas destas áreas de carvão são consideradas águas ácidas e têm facilidade de solubilizar a maior parte dos metais tóxicos, dentre eles o cobre, ferro, manganês, zinco e outros (Fernandes 2005). Mesmo com a desativação das minas, a degradação nas áreas de rejeitos do beneficiamento e nas áreas mineradas a céu aberto continua por meio do intemperismo e essas águas lixiviadas, ácidas e com elevados teores de metais tóxicos, acabam poluindo os rios (Gothe 1993).

Valores elevados de condutividade elétrica foram observadas nas águas subterrâneas (Pontos J, M, N e O) quando comparados com as águas superficiais. Estes valores podem estar relacionados com a elevada presença de íons na solução (Feitosa and Filho 2000). Para todos os pontos, os parâmetros sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos estavam em concentrações muito baixas ou abaixo do limite de detecção. As águas subterrâneas, em geral, não possuem sólidos em suspensão, exceto as águas que circulam em poços mal desenvolvidos (Feitosa and Filho 2000). Entretanto, para o parâmetro turbidez, que em muitos casos está relacionado à presença de sólidos em suspensão, todos os pontos mostraram-se fora do VMP. A turbidez torna a água esteticamente desagradável e as partículas em suspensão podem servir de abrigo para microrganismos patogênicos, podendo, quando de origem antropogênica, estar relacionada à compostos tóxicos e organismos patogênicos (Von Sperling 2014).

Tabela 2. Características físico-químicas e microbiológicas das águas superficiais.

Parâmetros	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	Ponto F	Ponto G	VMP ^a
Temperatura Ambiente (°C)	25,6	23,6	22,2	20,1	20,5	20,0	20,2	-
Temperatura da Amostra (°C)	21,7	20,2	19,5	18,6	22,0	18,7	21,3	-
pH	5,42	5,36	5,50	5,57	5,66	4,91	4,68	6 – 9,5
Condutividade elétrica (µS/cm)	32	47	35	70	80	52	53	-
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	4,86	4,77	5,23	5,84	1,10	3,60	1,38	-
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	16	23	17	35	39	26	26	1000
Cloro Residual Livre (mg/L)	0,197	0,178	0,185	0,165	0,138	0,215	0,148	2,0
Sólidos suspensos (mg/L)	<25	<25	<25	25	<25	<25	32	-
Ferro Total (mg/L)	0,140	0,138	0,049	0,044	0,120	0,128	0,116	0,30
Manganês Total (mg/L)	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,033	0,019	0,038	0,10
Turbidez (uT)	21,0	8,0	28,0	6,0	8,0	6,0	8,2	5
Cor aparente (uH)	9,1	8,5	19,4	7,5	6,4	5,0	6,8	15,0
Fluoreto (mg/L)	0,10	0,12	0,11	0,14	0,15	0,10	0,15	1,5
Coliformes Totais (UFC/100 mL)	P	P	P	P	P	A	P	A ^b
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	P	P	P	P	P	A	P	A

^aVMP – Valor máximo permitido, conforme Brasil (2011); ^bA – Ausente.

Tabela 3. Características físico-químicas e microbiológicas das águas subterrâneas.

Parâmetro	Ponto H	Ponto I	Ponto J	Ponto K	Ponto L	Ponto M	Ponto N	Ponto O	Ponto P	VMP ^a
Temperatura Ambiente (°C)	31,2	31,5	21,2	27,7	28,6	29,5	27,5	28,4	20,0	-
Temperatura da Amostra (°C)	25,0	23,4	20,4	22,0	23,5	22,6	23,4	21,7	20,1	-
pH	6,72	7,89	5,71	6,77	6,08	6,69	6,87	6,99	5,26	6 – 9,5
Condutividade elétrica (µS/cm)	149	412	102	112	83	259	192	199	54	-
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	4,82	4,38	2,68	4,98	4,45	5,67	5,23	3,65	4,92	-
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	74	208	51	57	42	127	94	99	28	1000
Cloro Residual Livre (mg/L)	0,161	0,330	0,198	0,149	0,145	0,215	0,251	0,274	0,212	2,0
Sólidos suspensos (mg/L)	<25	<25	33	<25	<25	<25	<25	<25	26	-
Ferro Total (mg/L)	0,048	0,500	1,110	0,110	0,260	1,270	2,120	1,470	0,120	0,30
Manganês Total (mg/L)	<0,010	0,064	0,371	<0,010	<0,010	0,265	0,378	0,390	0,023	0,10
Turbidez (uT)	28,0	9,0	24,0	9,0	5,0	15,0	8,0	7,0	8,0	5
Cor aparente (uH)	18,1	6,0	8,6	4,1	3,5	12,8	9,2	5,1	4,6	15,0
Fluoreto (mg/L)	0,15	0,10	0,13	0,14	0,15	0,11	0,13	0,15	0,12	1,5
Coliformes Totais (UFC/100 mL)	P	A	P	P	P	A	A	A	A	A ^b
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	P	A	P	P	P	A	A	A	A	A

^aVMP – Valor máximo permitido, conforme Brasil (2011); ^bA – Ausente.

Para o parâmetro cor, apenas os pontos C e H apresentaram resultados em desacordo com a legislação vigente. Mesmo não representando um risco direto à saúde, os consumidores de águas com coloração inadequada podem questionar a sua confiabilidade

buscando águas de maior risco (Von Sperling 2014). Apenas uma das amostras de águas superficiais não apontou a presença (P) de coliformes totais e *Escherichia coli*, enquanto que quatro das nove amostras de águas subterrâneas verificaram a presença

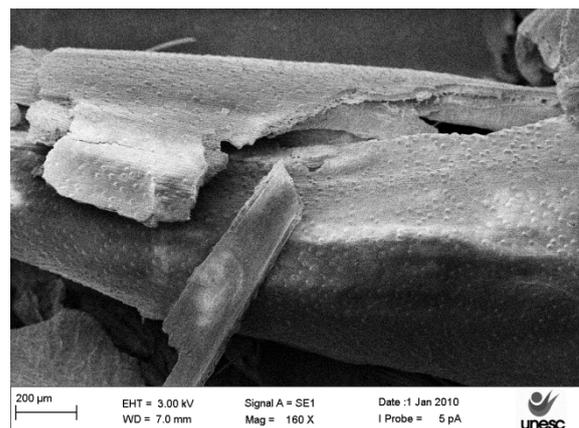
destes organismos patogênicos. Este tipo de contaminação ocorre, principalmente, em regiões pouco desenvolvidas onde o saneamento básico é mínimo ou nulo, e pode ser responsável pela transmissão de um grande número de doenças por meio de organismos patogênicos (Braga et al. 2005). Outros fatores que colaboram para a presença desses poluentes são a implantação de cemitérios sem conhecimento geológico e hidrogeológico da área, o que possibilita a contaminação de águas com substâncias e microrganismos da matéria em decomposição (Martins et al. 1991) e também as áreas de aterros sanitários, cujo controle é necessário para que as águas subterrâneas e superficiais não sejam contaminadas pelo processo natural de precipitação e infiltração (Tucci 2002).

Os íons metálicos Ferro e Manganês foram identificados em todas as amostras coletadas, apresentando valores máximos de 2,120 mg/L e 0,390 mg/L, respectivamente, que estão acima do VMP. Por se tratar de uma região carbonífera, a presença destes metais pode estar relacionada à diluição de águas oriundas da drenagem ácida de mina (DAM) nas fontes de água. A DAM é formada especialmente pela oxidação de minerais de sulfeto e tem alta capacidade de lixiviação de elementos presentes no minério e nas rochas circundantes à área minerada. Estas drenagens são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de Al, Fe, Mn, entre outros metais e metaloides (Akcil and Koldas 2006). Através das análises da qualidade das águas superficiais e subterrâneas realizadas, verificou-se um potencial estudo na remoção dos íons metálicos Ferro e Manganês, que podem potencializar a degradação não só das águas, mas também de solos e sedimentos. Mesmo sendo comum a presença desses íons, pequenas quantidades acima das permitidas por legislações acabam afetando seriamente a utilidade da água para algumas finalidades domésticas e industriais. O ferro contido na água pode causar manchas nas instalações sanitárias e nas roupas lavadas, incrustações nos filtros de poço e obstrução nas canalizações. Vale ressaltar que o limite estabelecido de 0,3 ppm não tem origem num possível dano que uma quantidade maior poderia causar à saúde, mas sim devido aos fatores organolépticos, ou seja, os que afetam sua qualidade pela cor aparente, odor, sabor e turbidez. Quanto ao manganês este se assemelha quimicamente ao ferro e sua ocorrência nas águas naturais são menos abundantes, porém quando presente a sua concentração, em geral é menor que a do ferro (Carvalho 2004). Desta forma, foram estabelecidos como poluentes-alvo os íons Ferro e Manganês para o

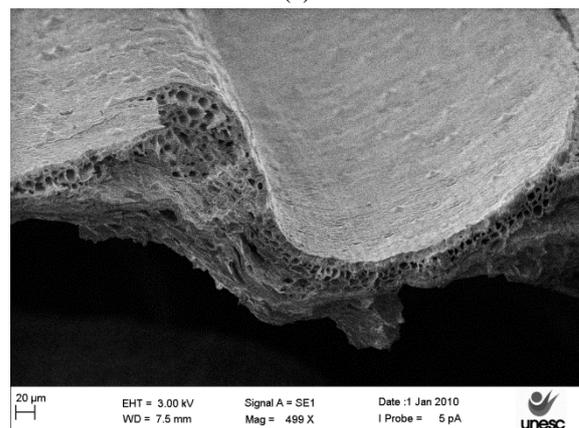
estudo do processo de biossorção utilizando o bagaço de malte.

3.2 Caracterização da biomassa

A área superficial e o volume total de poros do bagaço de malte, obtidos a partir de isotermas de adsorção de N₂, apresentaram valores iguais a 0,171 m²/g e 4,516 × 10⁻⁴ cm³/g, respectivamente. Os resultados mostram que há poucos poros no bagaço de malte, o que justifica a sua baixa área superficial e está em concordância com outros estudos com bagaço de malte (Fontana et al. 2016). A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por MEV para ampliação de 160 e 499 vezes. Observa-se que o material apresenta uma estrutura rígida, com a superfície pouco irregular. Poros são observados apenas no corte transversal da biomassa (Figura 1b), onde é possível verificar canais regulares que provavelmente compõe o sistema vascular do vegetal.



(a)



(b)

Fig. 1 Micrografias do bagaço de malte obtidas por MEV, com ampliação de (a) 160 x e (b) 499 x.

O espectro FTIR do bagaço de malte é ilustrado na Figura 2.

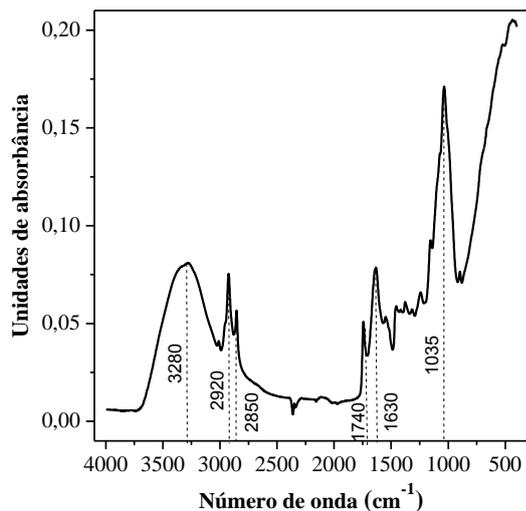


Fig. 2 Espectro FTIR do bagaço de malte

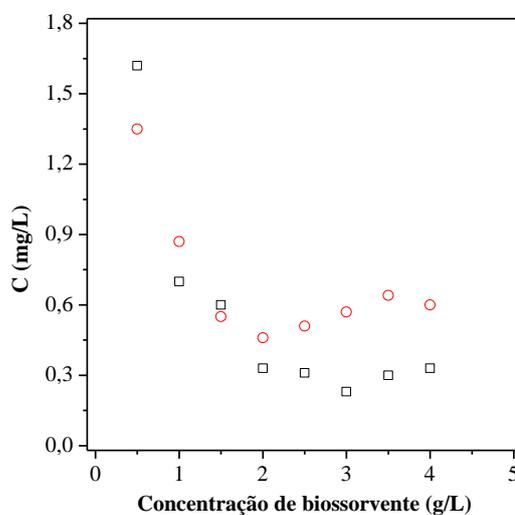
Observa-se uma ampla banda de absorção na região entre 3100 e 3.700 cm^{-1} , com pico em 3280 cm^{-1} , que podem ser atribuídos aos grupos hidroxilo e amino, cujos picos característicos estão entre 3200-3600 cm^{-1} (estiramento H-O) e 3300-3500 cm^{-1} (estiramento N-H), respectivamente (Wu et al. 2012). Os picos a 2920 e 2850 cm^{-1} correspondem a vibrações do estiramento C-H em cadeias alifáticas ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$), que podem pertencer à celulose, lignina ou hemicelulose (Ferraz et al. 2015). Também é possível observar picos a 1740 e 1630 cm^{-1} , sendo o primeiro característico da vibração do estiramento do grupo carbonilo (C=O) em cetonas, éteres, aldeídos e ácidos carboxílicos e o segundo atribuído ao grupo carbonilo em anéis aromáticos encontrados em lignina (Ferraz et al. 2015). O pico observado a 1035 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-O de grupos carboxílicos (Fontana et al. 2016). Os grupamentos identificados no espectro estão de acordo com a composição do bagaço, que é rico em celulose (16–21%), hemicelulose (15–29%), lignina (19–28%) e proteínas (24–39%) (Dos Santos et al. 2015). A concentração dos grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície é de 0,807 e 0,308 mmol/g, respectivamente. Observa-se que o bagaço de malte apresenta um conteúdo ácido maior do que os grupamentos básicos. Esses grupos ácidos na superfície do biomaterial podem estar envolvidos em reações de complexação e troca iônica com cátions metálicos (Gomez-Gonzalez et al. 2016), podendo o bagaço de malte ser considerado um bom biossorvente para íons metálicos, como o Ferro e Manganês.

3.3 Efeito da dosagem de biossorvente

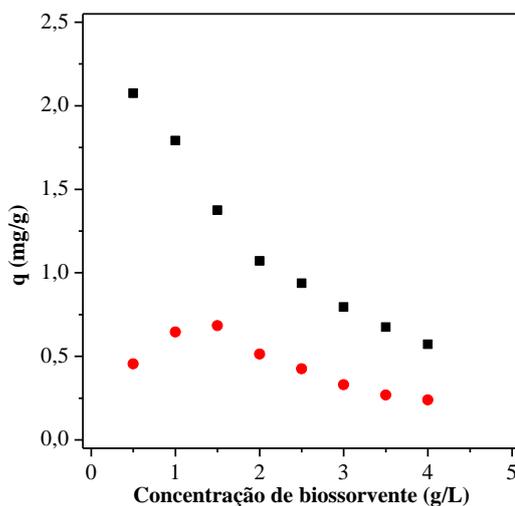
Entre os principais fatores que afetam o processo de biossorção estão a concentração inicial dos íons

metálicos, a temperatura, o pH e a concentração da biomassa em solução (Das et al. 2008). Neste trabalho, optou-se por estudar a capacidade de biossorção dos íons Ferro e Manganês pelo bagaço de malte mantendo-se as condições iniciais dos parâmetros pH, concentração de metais e temperatura obtidos na caracterização das amostras de águas subterrâneas e superficiais. Assim, apenas o efeito da dosagem de biossorvente na remoção íons Fe^{2+} e Mn^{2+} foi avaliado, sendo esta etapa necessária para determinar a quantidade ótima de bagaço de malte.

Através dos resultados apresentados na Figura 3a, observa-se a redução dos íons metálicos na fase líquida com o aumento da concentração de biomassa até uma razão de 2,0 g/L de bagaço de malte.



(a)



(b)

Fig. 3 Concentração dos íons metálicos em (a) fase líquida e (b) sólida para diferentes razões de biossorvente: ■ e □ - Ferro; ● e ○ - Manganês.

Este comportamento pode ser atribuído a maior área de superfície e à disponibilidade de mais sítios ativos para a adsorção (Abdel-Ghani et al. 2007). De

acordo com Fadel et al. (2015), quando a concentração de biomassa é baixa, os íons metálicos na solução não só seriam adsorvidos na superfície da biomassa, como também entrariam na parte intracelular, facilitando o gradiente de concentração de íons metálicos. Além disso, observa-se através da Figura 3b que como a concentração inicial de íons é igual para todas as razões de biomassa estudadas, o aumento da quantidade de bioissorvente diminui a quantidade de poluente bioissorvido por unidade de massa, mesmo a eficiência de remoção tendo se mantido constante para concentrações iguais ou maiores que 2,0 g/L.

Entretanto, para o íon Mn^{2+} observou-se um pequeno aumento na concentração em fase líquida após 2,0 g/L de bioissorvente. Este comportamento pode ser justificado por um aumento das interações eletrostáticas com alta concentração de biomassa, o que inibe a bioissorção de metais. Concentrações elevadas de bioissorvente causam aglomeração celular e a consequente redução na distância intercelular. Em outras palavras, a remoção de metal é maior quando a distância intercelular é maior (com baixa concentração de bioissorvente), uma vez que esta condição garante uma ótima interação eletrostática entre as células, um fator significativo para a bioissorção (Park and Choi 2002).

Outro fator que pode ter contribuído para este comportamento do Manganês foi a alteração no valor final do pH da solução. Observa-se na Figura 4 que o pH final da solução aumentou com o aumento da biomassa. O valor do pH da solução afeta diretamente na competição dos íons hidrogênio com os íons metálicos de ocuparem os sítios ativos na superfície do bioissorvente (Srivastava et al. 2006). A elevação do pH pode potencializar a formação de complexos hidroxilados solúveis dos íons metálicos (Zhang et al. 2014) afetando a carga iônica do metal e diminuindo a sua afinidade com a superfície. De acordo com Ji and Li (1997), a afinidade da superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para cátions com diferentes valências, a afinidade, em geral, segue a ordem $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$. Com base nestes resultados, definiu-se a razão de 2,0 g/L como concentração ótima de bagaço de malte para a remoção dos íons Fe^{2+} e Mn^{2+} .

Comparando-se os resultados obtidos para a concentração ótima de biomassa, observou-se uma remoção de 88 % e 83 % para Fe e Mn, com uma capacidade de remoção de 1,1 mg/g e 0,5 mg/g, respectivamente. A capacidade de remoção de Fe corresponde a duas vezes a capacidade de remoção de Mn, resultado que pode ser justificado pelo fato de a

concentração inicial de Ferro ser maior que a de Manganês. Além disso, quando se tem cátions de mesma valência, a afinidade na adsorção é determinada principalmente, pelo raio iônico, visto que quanto menor o raio iônico de um íon metálico, maior será a taxa de adsorção (Igwe and Abia 2007). Comparando-se os raios iônicos dos íons metálicos utilizados Fe^{2+} (0,78 Å) e Mn^{2+} (0,83 Å), percebe-se que o resultado está de acordo com a teoria apresentada na literatura (Ji and Li 1997). A Tabela 4 apresenta um comparativo da capacidade de bioissorção de diferentes bioissorventes para os íons Ferro e Manganês.

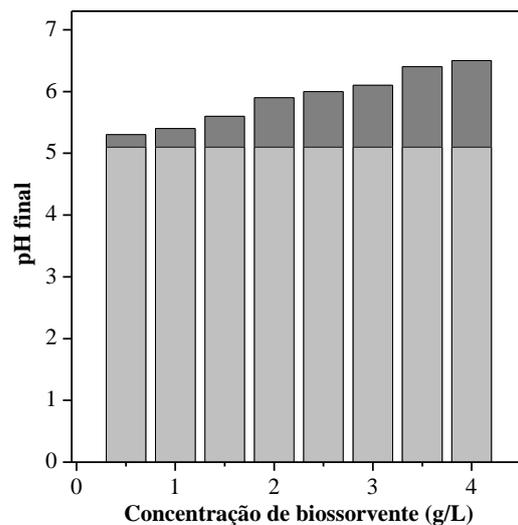


Fig. 4 Efeito da concentração de biomassa no pH final da fase líquida: ■ pH inicial e ■ pH final.

3.4 Cinéticas de bioissorção

A Figura 5 apresenta o perfil cinético de concentração dos íons Fe e Mn na fase líquida e sólida.

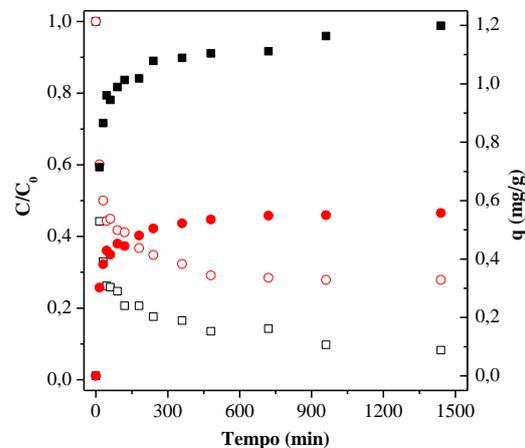


Fig. 5 Perfil cinético de concentração na fase líquida (símbolos vazados) e sólida (símbolos preenchidos) para os íons metálicos Fe^{2+} (□ e ■) e Mn^{2+} (○ e ●).

Tabela 4 Comparativo das capacidades de adsorção (q) de diferentes adsorventes para os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} , juntamente com suas respectivas condições experimentais de concentração inicial (C_i), pH, temperatura (T) e razão de biomassa (RB).

Metal	Adsorvente	q (mg/g)	C_i (mg/L)	pH	T (°C)	RB (g/L)	Referência
Fe^{2+}	Bagaço de malte	1,1	2,7	5,9	-	2,0	Este estudo
	Carvão de osso de vaca	31,43	100	5,1	25	0,3	(Moreno et al. 2010)
	Cinza de casca de arroz	6,211	20	5	25	6,0	(Zhang et al. 2014)
	Quitosana	64,10	6	5	-	0,1	(Nghah et al. 2005)
	Grânulos de quitosana reticulados	57,47	6	5	-	0,1	(Nghah et al. 2005)
	Carvão ativado de conchas de coco	81,89	600	5,8	25	0,2	(Moreno-Piraján et al. 2011)
	Fibras de coco	2,84	83,9	5,0	35	20	(Shukla et al. 2006)
	Fibras de coco modificadas	7,49	83,9	5,0	35	20	(Shukla et al. 2006)
	Resíduo de cascas de pinus	2,03	55,6	4,0	30	10,0	(Acemioğlu 2004)
	Carvão da casca da árvore <i>Artocarpus hirsutus</i>	0,257	1,0	2,0	32	5,0	(Rose et al. 2012)
	Carvão da casca da árvore <i>Syzygium cumini</i>	0,198	1,0	2,0	32	6,0	(Rose et al. 2012)
Mn^{2+}	Bagaço de malte	0,5	1,6	5,9	-	2,0	Este estudo
	Carvão de osso de vaca	29,56	100	5,1	25	0,3	(Moreno et al. 2010)
	Cinza de casca de arroz	3,016	20	6	25	6,0	(Zhang et al. 2014)
	Carvão ativado com ácido tânico	1,13	1-10	5,4	-	2,0	(Üçer et al. 2006)
	Carvão ativado de espiga de milho	0,930	20	9	25	8,0	(Adebayo et al. 2015)
	Partículas de carapaça de caranguejo	69,9	500	6	23	5,0	(Vijayaraghavan et al. 2011)
	Casca de nozes pecan	98	300	5,5	25	5,0	(Vaghetti et al. 2009)
	Macrófita <i>Spirodela polyrhiza</i>	35,7	30	7,0	30	1,0	(Meitei and Prasad 2014)
	Bactéria <i>Arthrobacter</i> sp.	406	1500	5-5,5	30	0,26	(Veglió et al. 1997)
Carvão ativado de conchas de coco	75,65	20	5,8	25	0,2	(Moreno-Piraján et al. 2011)	

Observa-se que a biossorção ocorre rapidamente na fase inicial do experimento, diminuindo a concentração na fase líquida dos íons Fe^{2+} e Mn^{2+} em 79 % e 59 % nas primeiras 2 h. Como a concentração inicial de íons metálicos é baixa, a proporção de poluentes em relação aos sítios ativados é pequena, de modo que os íons podem facilmente e rapidamente se ligar aos locais com maior energia ativada (Karthikeyan et al. 2005). Uma cinética rápida tem uma importância prática significativa, pois facilitará volumes de reator menores, garantindo eficiência e economia (Wu et al. 2011).

As Figuras 6 e 7 mostram o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os dados de biossorção de Ferro e Manganês, respectivamente. Observa-se que o ajuste

dos dados para o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou o comportamento linear esperado e, conseqüentemente, foram obtidos baixos coeficientes de correlação linear. Já o ajuste para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou bons coeficientes de correlação linear, aplicando-se bem aos dados cinéticos obtidos para a adsorção de Fe e Mn. A Tabela 5 mostra os valores obtidos para as constantes cinéticas de adsorção para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Os resultados obtidos para as constantes q_1 não são significativos, visto que se afastaram dos valores obtidos para q_{exp} , tanto para o Fe quanto para o Mn. Desta forma, conclui-se que a biossorção não segue a cinética de pseudo-primeira ordem.

Tabela 5 Parâmetros obtidos do modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos íons metálicos Fe e Mn pelo bagaço de malte

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			
	q_{exp} (mg/g)	k_1 (g/mg.h)	q_1 (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.h)	q_2 (mg/g)	R^2
Ferro	1,1	0,1473	0,6317	0,7329	2,1870	1,1957	0,9989
Manganês	0,5	0,2331	0,4879	0,8810	4,6872	0,5643	0,9998

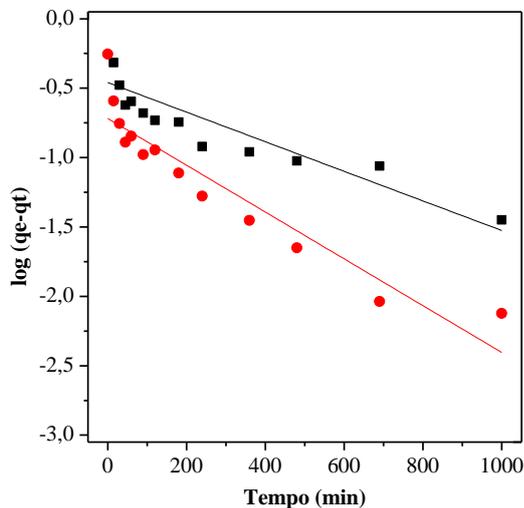


Fig. 6 Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem para os dados de bisorção de Ferro (■) e Manganês (●).

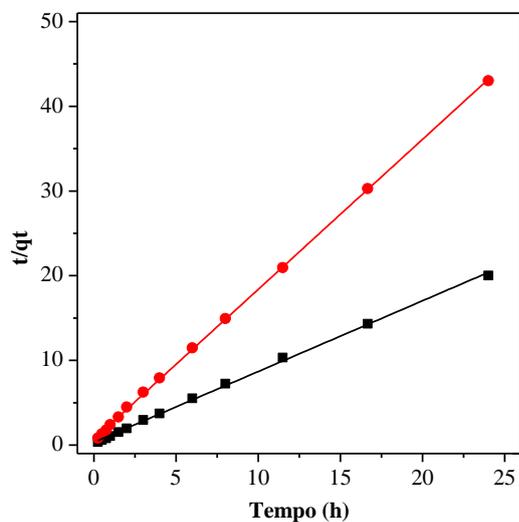


Fig. 7 Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem para os dados de bisorção de Ferro (■) e Manganês (●).

Os valores de q_2 calculados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem são muito próximos do valor experimental para os dois íons metálicos, apresentando também valores de R^2 muito próximos de 1. Desta

forma, conclui-se que a adsorção de Fe e Mn pelo bagaço de malte obedece a cinética de pseudo-segunda ordem. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang et al. (2014), cujos dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação linear R^2 próximo a 1, bem como valores de q_2 de acordo com os valores de q_{exp} , o que também confirma a validade desse modelo para a adsorção de Fe e Mn em bagaço de malte.

O comportamento da biossorção, como os demais processos de adsorção, geralmente envolve quatro etapas principais: transporte do soluto na solução, difusão externa, difusão intrapartícula e a biossorção (Wang et al. 2008). É essencial compreender estes mecanismos de transferência de massa para conceber um sistema de adsorção rentável. O modelo de difusão intrapartícula pode auxiliar na determinação da etapa limitante. De acordo com os resultados apresentados na Figura 8, observa-se uma multi-linearidade nos dados, indicando que três etapas compreendem o mecanismo de biossorção dos íons metálicos em bagaço de malte. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros do modelo.

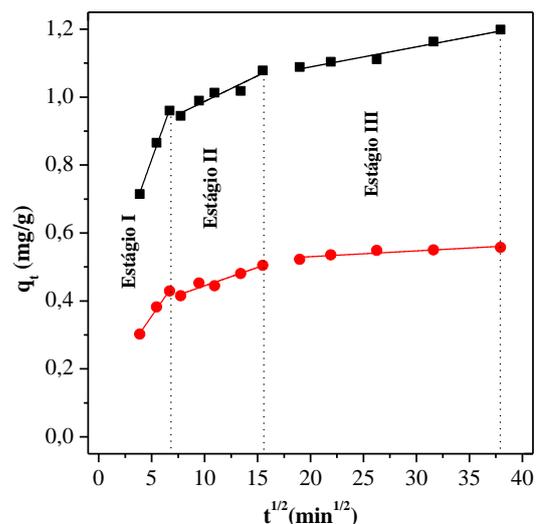


Fig. 8 Modelo cinético de difusão intrapartícula para a biossorção de íons Fe^{2+} (■) e Mn^{2+} (●).

Tabela 6 Parâmetros obtidos pelo modelo cinético de difusão intrapartícula para bioissorção dos íons metálicos Fe e Mn pelo bagoço de malte.

Parâmetros	Estágio I		Estágio II		Estágio III	
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
k_d (mg/g.min ^{1/2})	0,0871	0,0450	0,0151	0,0108	0,0059	0,0017
C (mg/g)	0,3806	0,1301	0,8364	0,3365	0,9710	0,4963
R ²	0,997	0,994	0,916	0,932	0,965	0,862

As constantes k_d obtidas para o primeiro estágio apresentaram os maiores valores em comparação aos demais estágios. Este comportamento já era esperado, uma vez que este estágio é considerado a etapa rápida da reação. Já o segundo estágio, que representa a etapa lenta da reação, é controlado pelo mecanismo de difusão intrapartícula. No terceiro estágio, as constantes k_d tendem a diminuir para um valor baixo, visto que os valores de q_t pouco variam, sendo esta etapa definida como a de equilíbrio final (Fontana et al. 2016).

Como observado, os gráficos não são lineares em toda faixa de tempo, indicando que mais de um processo afeta a bioissorção. Se a difusão intrapartícula fosse a única etapa limitante, o gráfico passaria através da origem, o que não ocorre. Cheung et al. (2007) afirma que o menor coeficiente angular obtido para as múltiplas retas corresponderá à etapa mais lenta no processo de adsorção. Como o terceiro estágio corresponde ao equilíbrio, pode-se deduzir que o segundo estágio corresponde à etapa limitante do processo de bioissorção.

3.5 Avaliação da qualidade da água pós-bioissorção

A Tabela 7 mostra que a presença da biomassa na solução sintética teve influência direta nas

características físico-químicas da água. Com exceção da concentração dos metais Fe e Mn, todos os parâmetros avaliados apresentaram acréscimo no valor. O aumento da condutividade elétrica da solução pode estar associado à liberação de íons presentes na biomassa. Os sólidos dissolvidos totais e os sólidos em suspensão tiveram comportamentos já esperado, o aumento de seus valores foi decorrente da quantidade de constituintes minerais adicionados à solução.

Os parâmetros de turbidez e cor aparente foram os mais afetados pela presença da biomassa, apresentando valores acima dos exigidos pela legislação. A turbidez foi afetada pela presença de sólidos suspensos, enquanto a cor foi afetada pela presença de sólidos dissolvidos. Para o íon Fe⁺², foi possível obter um valor próximo do VMP, diferentemente do íon Mn⁺² que apesar da expressiva remoção, ainda apresentou valor acima do permitido. Verificou-se também um aumento na quantidade de carbono orgânico dissolvido, determinada usando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu - TOC-VCPH). Este valor está relacionado à presença dos sólidos suspensos e dissolvidos liberados pela biomassa. Observa-se que a bioissorção é eficiente para os íons metálicos, mas há a necessidade de realização de estudos mais aprofundados a fim de otimizar a bioissorção sem afetar a qualidade da água tratada.

Tabela 7 Comparativo entre os valores obtidos para os parâmetros de qualidade da água antes e após o processo de bioissorção.

Parâmetros	Solução inicial	Solução final	VMP
pH	5,1	6,5	6 – 9,5
Condutividade elétrica (µS/cm)	44	72	-
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	22	36	1000
Sólidos suspensos (mg/L)	19	27	-
Ferro total (mg/L)	2,67	0,36	0,30
Manganês total (mg/L)	1,58	0,46	0,10
Turbidez (uT)	8	23	5
Cor aparente (uH)	11,3	78,5	15,0
Carbono orgânico total (mg/L)	2,3459	60,144	-

^aVMP – Valor máximo permitido, conforme Brasil (2011).

4. Conclusão

A caracterização da qualidade das águas subterrâneas e superficiais indicam que alguns pontos de amostragem apresentam pH, Ferro total, Manganês total, turbidez e cor aparente não atendendo ao VMP pela Portaria 2.914/ 2011. Por meio desta caracterização foi possível estabelecer os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} como poluentes-alvo no estudo da biossorção. O bagaço de malte utilizado no processo de biossorção apresentou um percentual de remoção bastante interessante para os íons metálicos, no entanto, no experimento com solução sintética houve elevação nos teores de turbidez, cor aparente e sólidos dissolvidos, verificando assim, a necessidade de maiores estudos visando a otimização do processo a fim de não comprometer a água tratada. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou melhor os dados experimentais cinéticos, apresentando coeficientes de correlação linear próximo a 1. O estudo cinético também permitiu verificar que há uma alta velocidade de adsorção no início do processo. O efeito da dosagem de biossorvente afetou a concentração de ferro e manganês na fase sólida, obtendo melhores resultados com uma concentração de biossorvente de 2,0 g/L. De forma geral, conclui-se que o bagaço de malte é um biossorvente potencial para a remoção de metais em soluções aquosas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNESCO, ao Iparque e a Empresa Projelab pela infra-estrutura e apoio financeiro para realização dos experimentos.

Referências

- Abdel-Ghani NT, Hefny M, El-Chaghaby GAF (2007) Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int J Environ Sci Technol* 4:67–73. doi: 10.1007/BF03325963
- Acemioğlu B (2004) Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresour Technol* 93:99–102. doi: 10.1016/j.biortech.2003.10.010
- Adebayo G, Adegoke H, Jamiu W, et al (2015) Adsorption of Mn(II) and Co(II) ions from aqueous solution using Maize cob activated carbon: Kinetics and Thermodynamics Studies. *J Appl Sci Environ Manag Dec* 19:737–748. doi: 10.4314/jasem.v19i4.22
- Akcil A, Koldas S (2006) Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J Clean Prod* 14:1139–1145. doi: 10.1016/j.jclepro.2004.09.006
- APHA/AWWA/WEF (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd edn. American Public Health Association, Washington
- Aquarone E, Borzani W, Schmidell W, Lima U de A (2001) *Biotecnologia Industrial: Biotecnologia na produção de alimentos*. Blücher, São Paulo
- Braga B, Hespanhol I, Conejo JGL, Mierzwa JC (2005) *Introdução à Engenharia Ambiental*, 2nd edn. Pearson Prentice Hall, São Paulo
- Brasil (2005) Ministério do Meio Ambiente - Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*
- Brasil (2011) Ministério da Saúde - Portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011.
- Carvalho AR de (2004) *Processo De Complexação Do Ferro Em Águas Subterrâneas – Uma Proposta De Mudança Da Portaria 36 Do Ministério Da Saúde*. *Águas Subterrâneas* 0:1–18.
- Cechinel MAP, Mayer DA, Pozdniakova TA, et al (2016) Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macroalgae as natural cation-exchangers. *Chem Eng J* 286:1–15. doi: 10.1016/j.cej.2015.10.042
- Cheung WH, Szeto YS, McKay G (2007) Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresour Technol* 98:2897–2904. doi: 10.1016/j.biortech.2006.09.045
- Chiou MS, Li HY (2002) Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J Hazard Mater* 93:233–248. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00030-4
- Chojnacka K (2010) Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environ Int* 36:299–307. doi: 10.1016/j.envint.2009.12.001
- Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, et al (2005) *Water Treatment: Principles and Design*, 2nd edn. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey
- Das N, Vimala R, Karthika P (2008) Biosorption of heavy metals - An overview. *Indian J Biotechnol* 7:159–169. doi: 10.1016/j.is.2009.02.003
- Dos Santos DM, Bukzem A de L, Ascheri DPR, et al (2015) Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. *Carbohydr Polym* 131:125–133. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.05.051
- Fadel M, Hassanein NM, Elshafei MM, et al (2015) Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *HBRC J* 0–7. doi: 10.1016/j.hbrcej.2014.12.006

- Feitosa AC, Filho JM (2000) Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações, 2nd edn. CPRM/REFO,LABHID-UFPE, Fortaleza
- Fernandes KA (2005) Estudo de Caso: Processos Utilizados para Recuperação das Áreas Impactadas com Rejeito de Carvão. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC
- Ferraz AI, Amorim C, Tavares T, Teixeira JA (2015) Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. *Int J Environ Sci Technol* 12:1591–1602. doi: 10.1007/s13762-014-0539-6
- Ferraz AI, Tavares MT, Teixeira JA (2005) Sorption of Cr (III) from aqueous solutions by spent brewery grain. In: CHEMPOR 2005 - 9th International Chemical Engineering Conference. 2005, Coimbra, p s.n.
- Fontana KB, Chaves ES, Sanchez JDS, et al (2016) Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicol Environ Saf* 124:329–336. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.012
- Fowle DA., Fein JB (1999) Competitive adsorption of metal cations onto two gram positive bacteria: Testing the chemical equilibrium model. *Geochim Cosmochim Acta* 63:3059–3067.
- Fulekar M (2010) Bioremediation Technology. Springer Netherlands, Dordrecht
- Gadd GM (2009) Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J Chem Technol Biotechnol* 84:13–28. doi: 10.1002/jctb.1999
- Garfí M, Cadena E, Sanchez-Ramos D, Ferrer I (2016) Life cycle assessment of drinking water: Comparing conventional water treatment, reverse osmosis and mineral water in glass and plastic bottles. *J Clean Prod* 137:997–1003. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.07.218
- Gomez-Gonzalez R, Cerino-Córdova FJ, Garcia-León AM, et al (2016) Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN. *J Taiwan Inst Chem Eng* 0:1–10. doi: 10.1016/j.jtice.2016.08.038
- Gorchev HG, Ozolins G (2011) Guidelines for Drinking-water Quality. *WHO Chron* 38:104–8. doi: 10.1016/S1462-0758(00)00006-6
- Gothe CAV (1993) Avaliação dos impactos ambientais da indústria carbonífera nos recursos hídricos da região sul catarinense. Universidade Federal da Santa Catarina - UFSC
- Ibrahim WM (2011) Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *J Hazard Mater* 192:1827–1835. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.019
- Igwe JC, Abia AA (2007) Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Eclat Quim* 32:33–42. doi: 10.1590/S0100-46702007000100005
- Ji GL, Li HY (1997) “Electrostatic adsorption of cations.” In: YU TR (ed) *Chemistry of variable charge soils*. Oxford University Press, New York, pp 64–111
- Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR (2005) Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilensis sawdust activated carbon. *J Hazard Mater* 124:192–199. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.003
- Kim TY, Lee JW, Cho SY (2015) Application of residual brewery yeast for adsorption removal of Reactive Orange 16 from aqueous solution. *Adv Powder Technol* 26:267–274. doi: 10.1016/j.apt.2014.10.006
- Lagergren S (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Handlinger* 24:1–39.
- Li B (2012) Characterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons – A Review. *Fourier Transform - Mater Anal* 165–190. doi: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8
- Liu Y, Cao Q, Luo F, Chen J (2009) Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. *J Hazard Mater* 163:931–938. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.046
- Magazine F (2015) A hora e a vez das cervejas artesanais. <http://www.foodmagazine.com.br/food-service-noticia-bebidas/a-hora-e-a-vez-das-cervejas-artesanais>. Accessed 5 Nov 2016
- Martins MT, Pellizari VH, Pacheco A, et al (1991) Qualidade bacteriológica de águas subterrâneas em cemitérios. *Rev. Saude Publica* 25:47–52.
- Meitei MD, Prasad MNV (2014) Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecol Eng* 71:308–317. doi: 10.1016/j.ecoleng.2014.07.036
- Moreno JC, Gómez R, Giraldo L (2010) Removal of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater using cow bone charcoal. *Materials (Basel)* 3:452–466. doi: 10.3390/ma3010452
- Moreno-Piraján JC, Garcia-Cuello VS, Giraldo L (2011) The removal and kinetic study of Mn, Fe,

- Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells. *Adsorption* 17:505–514. doi: 10.1007/s10450-010-9311-5
- Mullen MD, Wolf DC, Beveridge TJ, Bailey GW (1992) Sorption of heavy metals by the soil fungi *Aspergillus niger* and *Mucor rouxii*. *Soil Biol Biochem* 24:129–135. doi: 10.1016/0038-0717(92)90268-3
- Ngah WSW, Ab Ghani S, Kamari A (2005) Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresour Technol* 96:443–450. doi: 10.1016/j.biortech.2004.05.022
- Ofomaja AE (2010) Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresour Technol* 101:5868–5876. doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.033
- Park JK, Choi SB (2002) Metal recovery using immobilized cell suspension from a brewery. *Korean J Chem Eng* 19:68–74. doi: 10.1007/BF02706876
- Pongener C, Kibami D, Rao KS (2015) Synthesis and Characterization of Activated Carbon from the Biowaste of the Plant *Manihot Esculenta*. *Chem Sci Trans* 4:59–68. doi: 10.7598/cst2015.958
- Rafael HM (2016) Biossorção do corante têxtil Preto Reafix Super 2R com bagaço de malte. Escola Superior de Tecnologia e Gestão
- Rose EP, Rajam S, Rose EP (2012) Equilibrium study of the adsorption of iron (II) ions from aqueous solution on carbons from wild jack and jambul. 3:1889–1894.
- Santos MS, Ribeiro FM (2012) Cervejas e Refrigerantes. CETESB, São Paulo
- Shukla SR, Pai RS, Shendarkar AD (2006) Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres. *Sep Purif Technol* 47:141–147. doi: 10.1016/j.seppur.2005.06.014
- Silva JP, Sousa S, Gonçalves I, et al (2004) Modelling adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions to spent brewery grains. *Sep Purif Technol* 40:163–170. doi: 10.1016/j.seppur.2004.02.006
- Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, et al (2006) Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 272:89–104. doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.07.016
- Tucci CEM (2002) Gerenciamento da drenagem urbana. *Rev. Bras. Recur. Hídricos* 7:5–27.
- Üçer A, Uyanik A, Aygün ŞF (2006) Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Sep Purif Technol* 47:113–118. doi: 10.1016/j.seppur.2005.06.012
- Vaghetti JCP, Lima EC, Royer B, et al (2009) Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 162:270–280. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.039
- Varala S, Dharanija B, Satyavathi B, et al (2016) New biosorbent based on deoiled karanja seed cake in biosorption studies of Zr(IV): Optimization using Box-Behnken method in response surface methodology with desirability approach. *Chem Eng J* 302:786–800. doi: 10.1016/j.cej.2016.05.088
- Veglió F, Beolchini F, Gasbarro A (1997) Biosorption of toxic metals: An equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochem* 32:99–105. doi: 10.1016/S0032-9592(96)00047-7
- Vijayaraghavan K, Winnie HYN, Balasubramanian R (2011) Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions. *Desalination* 266:195–200. doi: 10.1016/j.desal.2010.08.026
- Von Sperling M (2014) Princípios do tratamento biológico de águas residuárias - Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 4th edn. UFMG, Belo Horizonte
- Wang J, Chen C (2006) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnol Adv* 24:427–451. doi: 10.1016/j.biotechadv.2006.03.001
- Wang XS, Zhou Y, Jiang Y, Sun C (2008) The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *J Hazard Mater* 157:374–385. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.004
- Weber WJ, Morris JC (1963) “Kinetics of adsorption on carbon from solution.” *J Sanit Eng Div ASCE* 89:31 – 60.
- Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S (2000) Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J Colloid Interface Sci* 35:613–618. doi: 10.1016/j.jcis.2005.01.093
- Wu Y, Hu Y, Xie Z, et al (2011) Characterization of biosorption process of acid orange 7 on waste brewery’s yeast. *Appl Biochem Biotechnol* 163:882–894. doi: 10.1007/s12010-010-9092-z
- Wu Y, Jiang L, Wen Y, et al (2012) Biosorption of Basic Violet 5BN and Basic Green by waste brewery’s yeast from single and multicomponent systems. *Environ Sci Pollut Res* 19:510–521. doi: 10.1007/s11356-011-0577-2

Zhang Y, Zhao J, Jiang Z, et al (2014) Biosorption of Fe (II) and Mn (II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash. Biomed Res Int 2014:1–10.