

**UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE TERRA DE
DIATOMÁCEAS RESIDUAL E BAGAÇO DE MALTE COMO
BIOSSORVENTES DE METAIS PESADOS**

IZABELA GOUVEIA NASCIMENTO

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO – UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E
AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE TERRA DE DIATOMÁCEAS
RESIDUAL E BAGAÇO DE MALTE COMO BIOSSORVENTES DE METAIS
PESADOS

IZABELA GOUVEIA NASCIMENTO

Sob a Orientação do(a) Professor (a)
Dra. Érika Flávia Machado Pinheiro

e Coorientação do(a) Professor (a)
Dra. Erica Souto Abreu Lima

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Agrícola e Ambiental**, no curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente/ Poluição Ambiental e Resíduos Agroindustriais.

Seropédica
Rio de Janeiro – Brasil
Agosto de 2023

A reprodução total ou parcial deste documento é permitida para fins técnicos, acadêmicos e científicos, desde que na reprodução sejam citados a autora, o título, a instituição e o ano da dissertação.

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N244a Nascimento, Izabela Gouveia, 1994-
Avaliação do potencial de uso de terra de
diatomáceas residual e bagaço de malte como
biossorventes de metais pesados / Izabela Gouveia
Nascimento. - Piranhas, 2023.
90 f.: il.

Orientadora: Érika Flávia Machado Pinheiro.
Coorientadora: Erica Souto Abreu Lima.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em
Engenharia Agrícola e Ambiental, 2023.

1. Adsorção. 2. Metais pesados. 3. Biossorventes.
4. Terra de diatomáceas. 5. Bagaço de malte. I.
Pinheiro, Érika Flávia Machado, 1975-, orient. II.
Lima, Erica Souto Abreu, 1984-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola e
Ambiental. IV. Título.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de
Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001”.

"This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível
Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001”.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL

IZABELA GOUVEIA NASCIMENTO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Agrícola e Ambiental**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, área de Concentração em Meio Ambiente/ Poluição Ambiental e Resíduos Agroindustriais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 28/08/2023.

Érika Flávia Machado Pinheiro. Dra. UFRRJ.
(Orientadora)

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ.

David Vilas Boas de Campos. Dr. Embrapa.

Camila da Costa Barros de Souza. Dra. UFRRJ.



Emitido em 28/08/2023

ATA Nº 3355/2023 - PPGEAAMB (12.28.01.00.00.00.40)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 28/08/2023 15:27)

ERIKA FLAVIA MACHADO PINHEIRO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DATS (11.39.00.35)

Matrícula: ###408#9

(Assinado digitalmente em 29/08/2023 07:25)

EVERALDO ZONTA

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

LA (12.28.01.21)

Matrícula: ###130#5

(Assinado digitalmente em 29/08/2023 13:24)

DAVID VILAS BOAS DE CAMPOS

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.957-##

(Assinado digitalmente em 30/08/2023 13:19)

CAMILA DA COSTA BARROS DE SOUZA

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.257-##

(Assinado digitalmente em 29/08/2023 13:50)

IZABELA GOUVEIA NASCIMENTO

DISCENTE

Matrícula: 2021#####2

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: 3355, ano: 2023, tipo: ATA, data de emissão: 28/08/2023 e o código de verificação: 068c7ba7e0

Dedicatória

Aos meus pais (Sandra e Júnior), minha irmã (Cherry/ Eduarda) e meus avós (Maria Rosa e Givaldo) por, mesmo achando uma loucura eu sair da Terrinha e me aventurar sozinha no “Perigoso Rio de Janeiro”, continuarem me apoiando em minha busca por meus objetivos. Chegar até aqui, e continuar, não foi fácil, mas os sacrifícios feitos serão recompensados.

Agradecimentos

À Deus, por não me deixar fraquejar no caminho até aqui; e à minha família por todo o carinho e suporte de sempre.

À minha orientadora, profa. Érika Pinheiro, um dos melhores seres humanos que existe. Foi mais que uma orientadora, foi uma mãe, uma amiga. Nunca serei capaz de agradecer por todo o acolhimento, cuidado, carinho, compreensão e ensinamentos, iniciado enquanto eu ainda estava em Sergipe. Obrigada por não me deixar desistir e contribuir para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Conte comigo pra tudo! E estendo toda a minha gratidão à sua mãe, Bacis e suas filhas. Que Deus os abençoe grandemente.

À minha coorientadora, profa. Erica Abreu. Gratidão por todas as contribuições, além do carinho, paciência e compreensão no decorrer de todos esses meses de parceria (estendo meu agradecimento também ao Dr. Farley Breda). Tu é maravilhosa e espero que possamos trabalhar mais vezes juntas.

Aos amigos/anjos Ruralinos (vulgos Luiz, Carla, Vanessa, Clenya, Lucas e Raquel) que foram colocados em meu caminho desde o primeiro dia na Pós, e que foram não apenas companheiros de surtos, choros, fofocas e doidiças, como também suportes nos momentos mais difíceis. Tudo teria sido bem mais difícil se não fosse por vocês. Gratidão e contem sempre comigo.

Ao outro filho do Campus do Sertão que acredita mais em mim do que eu mesma. Amigão (Welison), obrigada por tudo e por tanto. O mundo é todo nosso, não é mesmo? E aqui estamos rumo a uma nova conquista.

Ao prof. Nelson Moura e a Dra. Camila Barros por toda a empatia, paciência e ajuda no desenvolvimento de partes deste trabalho.

A Tiago Bandeira e prof. João Vicente de Figueiredo Latorraca, responsáveis pelo Laboratório Multiusuário do Núcleo de Pesquisa em Qualidade da Madeira/UFRRJ, por possibilitarem a realização da MEV nos resíduos.

Ao prof. Gerson Bernardo, do Laboratório de Espectroscopia Vibracional/UFRRJ, por realizar a análise de Infravermelho nas amostras de terra de diatomáceas e bagaço de malte.

A David Campos por disponibilizar, em parceria com a Cervejaria Ambev, os resíduos avaliados nesta pesquisa, e pela realização da análise elementar nos mesmos.

Aos membros de minha banca, prof. Everaldo Zonta, Dra. Camila da Costa Barros de Souza e Dr. David Vilas Boas de Campos, pelas excelentes contribuições e conselhos, além das sugestões para trabalhos futuros.

Ao PGEAAmb por todo o carinho que tem para com os seus discentes, bem como ao corpo docente pelos conhecimentos compartilhados.

Aos membros da Secretaria do Departamento de Solos/UFRRJ pela atenção, bem como a Adriana França, responsável pelo Laboratório de Absorção Atômica, por determinar os teores de Pb, Cu e Cd por espectrometria de absorção atômica nas amostras; e ao prof. Andrés Calderín

por possibilitar a realização da liofilização das amostras no Laboratório de Química Biológica do Solo.

À CAPES, FAPERJ – Grupos Emergentes e AGEVAP pelo apoio financeiro, possibilitando não apenas minha permanência na Rural como também o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, mas não menos importante, um **Muito Obrigada** a todos que estiveram comigo direta e/ou indiretamente, contribuindo para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Um dia você aprende que não importa aonde já chegou, mas para onde está indo, que realmente pode suportar, que realmente é forte, e que pode ir muito longe depois de pensar que não se pode mais [...]

[O Menestrel – William Shakespeare]

BIOGRAFIA

Izabela Gouveia Nascimento, filha de Sandra Gouveia do Nascimento e José Bernardino do Nascimento Júnior, nasceu no município de Piranhas-AL, em 21 de janeiro de 1994. Iniciou o curso de Graduação em Agroindústria em 2015, no Campus do Sertão da Universidade Federal de Sergipe cuja metodologia de ensino adotada tem como base a Metodologia Ativa da Aprendizagem Baseada em Problemas (PBL ou ABP – *Problem Based Learning*). Durante a graduação foi bolsista de extensão no Projeto de Educação Tutorial sob a orientação da profa. Dra. Patrícia Rosalba Salvador Moura Costa, e estagiária no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe – ITPS, no Laboratório de Bromatologia. No ano de 2020 atuou como Auxiliar Administrativa na Secretaria Multidepartamental da Universidade Federal de Sergipe – Campus do Sertão. Em 2021, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde, sob a orientação da profa. Dra. Érika Flávia Machado Pinheiro, desenvolveu o projeto de pesquisa envolvendo a exploração de resíduos cervejeiros dando-lhes um reuso alternativo sustentável como biossorvente na adsorção de metais pesados; integra o Grupo de Pesquisa Matéria Orgânica do Solo: Dinâmica e Função – GRUMOS, e foi Lab Manager do Laboratório de Matéria Orgânica do Solo e Tratamento de Resíduos Agrícolas. Em 2023, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, sob a orientação do prof. Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

RESUMO

NASCIMENTO, Izabela Gouveia. **Avaliação do potencial de uso de terra de diatomáceas residual e bagaço de malte como bioissorventes de metais pesados**. 2023. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2023.

Apesar da importância socioeconômica que o setor agroindustrial tem para o país, tal atividade gera um montante de 291 milhões de toneladas de resíduos orgânicos ao ano que, sem um tratamento e destinação adequados, são vistos como fontes de contaminação ambiental. Assim, seguindo os pressupostos da economia circular, uma das formas de reuso dessas biomassas residuais seria como bioissorventes de baixo custo na remoção de metais pesados. O presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial de reutilização dos resíduos cervejeiros bagaço de malte (BM) e terra de diatomáceas residual (TDR) no processo de adsorção de Pb, Cu e Cd. As características químicas e morfológicas dos resíduos foram determinadas através de análises de pH dos resíduos em água, Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), avaliação dos grupamentos funcionais e área de superfície. Para avaliar a adsorção de Pb, Cu e Cd no BM e TDR um ensaio de adsorção foi realizado por meio da adaptação laboratorial do Método Batch, com concentrações crescentes (0, 30, 60, 120, 200 e 280 mg L^{-1}) de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (0, 30, 60, 200 e 280 mg L^{-1}) CuCl_2 e (0, 38, 46, 58, 82, 130 e 288 mg L^{-1}) de CdCl_2 . A seguir, visando determinar o tipo de adsorção estabelecida entre resíduo e metal, realizou-se um ensaio de dessorção adicionando ao resíduo remanescente do processo anterior solução de KCl 1 mol L^{-1} . Por possuírem pH de 10,28 (TDR) e 7,18 (BM), estes foram corrigidos até que a solução atingisse uma faixa entre 5,4 e 6,2, consideradas ótimas para melhor eficiência do processo. A avaliação do potencial de reuso dos resíduos foi feita através da seleção do modelo de isotermas que melhor descrevesse o processo de adsorção de Pb, Cu e Cd. Foram determinados os parâmetros das isotermas de adsorção por meio do programa IsoFit. A comparação dos modelos isotérmicos foi realizada por meio do Coeficiente de Determinação (R^2), Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), Variação do Critério de Akaike Corrigido (ΔAICc) e Ponderação do Critério de Akaike Corrigido (AICw). Para a TDR, os resultados mostraram que o modelo Linear foi o que obteve melhor ajuste para descrever o processo de adsorção de Pb, Cu e Cd. A adsorção ocorreu de forma específica, em complexos de esfera interna para Pb e Cu, e específica e não específica, com formação de complexos de esfera interna e externa, para Cd. Tais resultados podem ser atribuídos às cargas elétricas negativas presentes na superfície da TDR e aos grupamentos funcionais silicatados. Para o BM, o modelo de isoterma com melhor ajuste também foi o Linear, para todos os metais. A adsorção de Pb e Cu ocorreu de maneira específica, em complexos de esfera interna; enquanto para Cd, houve adsorção específica e não específica. Os resultados podem ser atribuídos também às cargas elétricas negativas presentes na superfície do resíduo e aos grupamentos funcionais carbonila, carboxílico e aromático que estão presentes e relacionados à presença dos compostos lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose) que compõem o malte. Pode-se concluir que os resíduos agroindustriais terra de diatomáceas residual e bagaço de malte podem ser reutilizados como tecnologias sustentáveis na remoção dos metais pesados Pb, Cu e Cd presentes em meios aquosos. Além de se comportarem como ótimos bioissorventes, o BM e a TDR apresentam as vantagens de serem materiais de baixo custo e fácil acesso, podendo ser utilizados em sua forma “bruta”, sem a necessidade de serem submetidos a um tratamento prévio, o que facilita o reuso no setor agrícola e em propriedades rurais visando o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Bioissorção, diatomita residual, mecanismo de adsorção, resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Izabela Gouveia. **Evaluation of the potential use of residual diatomaceous earth and malt bagasse as heavy metal biosorbents.** 2023. 90 p. Dissertation (Master's Degree in Agricultural and Environmental Engineering) – Institute of Technology, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, 2023.

Despite the socio-economic importance of the agro-industrial sector for the country, this activity generates 291 million tons of organic waste a year which, without proper treatment and disposal, are seen as sources of environmental contamination. Thus, following the assumptions of the circular economy, one of the ways of reusing these residual biomasses would be as low-cost biosorbents for removing heavy metals. The aim of this study was to evaluate the potential for reusing brewery waste malt bagasse (MB) and residual diatomaceous earth (RDE) in the adsorption process of Pb, Cu and Cd. The chemical and morphological characteristics of the waste were determined by analyzing the pH of the waste in water, the Zero Charge Point (pHpzc), evaluating the functional groups and the surface area. To assess the adsorption of Pb, Cu and Cd on the MB and RDE, an adsorption test was carried out using a laboratory adaptation of the Batch Method, with increasing concentrations (0, 30, 60, 120, 200 and 280 mg L⁻¹) of Pb(NO₃)₂, (0, 30, 60, 200 and 280 mg L⁻¹) CuCl₂, and (0, 38, 46, 58, 82, 130 and 288 mg L⁻¹) of CdCl₂. Next, in order to determine the type of adsorption established between the residue and the metal, a desorption test was carried out by adding 1 mol L⁻¹ KCl solution to the residue remaining from the previous process. As they had a pH of 10.28 (RDE) and 7.18 (MB), these were corrected until the solution reached a range between 5.4 and 6.2, considered optimal for better process efficiency. The potential for reusing the waste was assessed by selecting the isotherm model that best described the Pb, Cu and Cd adsorption process. The parameters of the adsorption isotherms were determined using the IsoFit program. The isothermal models were compared using the Coefficient of Determination (R²), the corrected Akaike Information Criterion (AICc), the Corrected Akaike Criterion Variation (ΔAICc) and the Corrected Akaike Criterion Weighting (AICw). For the RDE, the results showed that the Linear model was the best fit to describe the adsorption process of Pb, Cu and Cd. Adsorption occurred specifically, in inner sphere complexes for Pb and Cu, and specifically and non-specifically, with the formation of inner and outer sphere complexes, for Cd. These results can be attributed to the negative electrical charges present on the surface of the RDE and the silicate functional groups. For MB, the isotherm model with the best fit was also Linear, for all the metals. The adsorption of Pb and Cu was specific, in inner sphere complexes, while for Cd there was both specific and non-specific adsorption. The results can also be attributed to the negative electrical charges present on the surface of the waste and the carbonyl, carboxylic and aromatic functional groups that are present and related to the presence of the lignocellulosic compounds (lignin, cellulose and hemicellulose) that make up the malt. It can be concluded that the agro-industrial waste residual diatomaceous earth and malt bagasse can be reused as sustainable technologies for removing the heavy metals Pb, Cu and Cd from aqueous media. As well as being excellent biosorbents, MB and RDE have the advantages of being low-cost, easily accessible materials that can be used in their "raw" form, without the need for prior treatment, which facilitates their reuse in the agricultural sector and on rural properties to treat effluents.

Key-words: Adsorption mechanism, agro-industrial waste, biosorption, residual diatomite.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição lignocelulósica e química do bagaço de malte.....	19
Tabela 2. Composição química da terra de diatomáceas/ diatomita em diferentes regiões do mundo.	20
Tabela 3. Esquema de preparo das soluções para análise de PCZ nos resíduos cervejeiros. ..	24
Tabela 4. Caracterização da terra de diatomáceas residual e do bagaço de malte “bruto”.....	26
Tabela 5. Valores de pH _{pcz} de diferentes resíduos.....	29
Tabela 6. Comparação dos modelos de adsorção de Pb.	37
Tabela 7. Comparação dos modelos de adsorção de Cu.....	38
Tabela 8. Comparação dos modelos de adsorção de Cd.....	38
Tabela 9. Parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção de Pb, Cu e Cd (mg.kg ⁻¹).	40

LISTA DE QUADROS

Quadros 1. Modelos de isotermas de adsorção.	14
Quadros 2. Modelos e equações que melhor descrevem processos de sorção.	15
Quadros 3. Informações de dosagem, pH, temperatura, tempo de contato e eficiência na adsorção de metais pesados por meio de resíduos de diferentes origens empregados como biossorventes de baixo custo.	17

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Algumas formas típicas de isotermas apresentadas como gráficos aritméticos.....	12
Figura 2. Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a forma da curva.....	12
Figura 3. Tipos de isotermas de adsorção conforme a inclinação da curva.	13
Figura 4. Diagrama simplificado do processo produtivo da cerveja e etapas nas quais os resíduos são gerados.	18
Figura 5. Resíduos cervejeiros avaliados na pesquisa: (A) Bagaço de malte antes do peneiramento; (B) Bagaço de malte após peneiramento (resíduo utilizado na pesquisa) e; (C) Terra de diatomáceas residual – TDR.	22
Figura 6. Determinação do ponto de carga zero da terra de diatomáceas residual.	28
Figura 7. Determinação do ponto de carga zero do bagaço de malte.....	29
Figura 8. Identificação das vibrações da banda do espectro FTIR da terra de diatomáceas residual.	30
Figura 9. Identificação das vibrações da banda do espectro FTIR do bagaço de malte.....	31
Figura 10. MEV da terra de diatomáceas residual “bruta”: (A-B). Aumento de 1200x.	33
Figura 11. MEV da terra de diatomáceas residual após a adsorção de Cd (C) – 1200x, Cu (D) – 1800x e Pb (E) – 600x.	34
Figura 12. MEV do bagaço de malte “bruto”: (F) área de superfície – 200x, (G) poros – 800x e (H) fibras do resíduo – 1200x.	35
Figura 13. MEV do bagaço de malte após a adsorção de Cd (I e J) – 60x-600x, Cu (K e L) – 150x e Pb (M e N) – 150x.	36
Figura 14. Valores experimentais observados e modelos de isotermas para a adsorção de Pb, Cu e Cd para terra de diatomáceas residual (TDR) e bagaço de malte (BM).	39
Figura 15. Média de adsorção específica e não específica de Pb, Cu e Cd (TDR).	42
Figura 16. Média de adsorção específica e não específica de Pb, Cu e Cd (BM).	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔAIC_c	Variação do Critério de Akaike Corrigido
AIC_c	Critério de Informação de Akaike Corrigido
AIC_w	Ponderação do Critério de Akaike Corrigido
AIC	Critério de Informação de Akaike
ASE	Área de Superfície Específica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BM	Bagço de Malte
Cd	Cádmio
Ce	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L^{-1})
CSEI	Complexos de Superfície de Esfera Interna
CSEE	Complexos de Superfície de Esfera Externa
Cu	Cobre
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier
GF	Grupos Funcionais
K_d	Constante de distribuição
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Metais Pesados
Pb	Chumbo
PCZ	Ponto de Carga Zero
PIB	Produto Interno Bruto
q	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g^{-1})
R^2	Coefficiente de Determinação
TD	Terra de Diatomáceas
TDR	Terra de Diatomáceas Residual

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Contaminação dos corpos hídricos com metais pesados	4
2.2 Biossorção de metais	6
2.2.1 Adsorção de metais.....	7
2.2.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	8
2.2.3 Equilíbrio de adsorção	11
2.3 Resíduos orgânicos como bio sorventes de baixo custo	15
2.3.1 Bagaço de malte.....	18
2.3.2 Terra de diatomáceas residual	19
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1 Local de execução dos ensaios de adsorção e caracterização dos resíduos.....	22
3.2 Caracterização dos meios adsorventes	22
3.2.1 Análise de carbono e nitrogênio nos resíduos cervejeiros.....	23
3.2.2 pH dos resíduos cervejeiros	23
3.2.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) dos resíduos cervejeiros	23
3.2.4 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)	24
3.2.5 Estudo de adsorção e dessorção de metais nos adsorventes	24
3.2.6 Isotermas de adsorção.....	25
3.2.7 Escolha do modelo de isoterma de adsorção	25
3.2.8 Caracterização morfológica dos adsorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Caracterização dos bio sorventes	26
4.1.1 pH e Ponto de Carga Zero	27
4.1.2 Caracterização dos grupamentos funcionais presentes na TDR e BM.....	29
4.1.3 Avaliação morfológica da TDR e do BM.....	31
4.2 Seleção de modelos e caracterização do tipo de adsorção de Pb, Cu e Cd	36
4.3 Parâmetros das isotermas de adsorção.....	39
4.4 Ligações estabelecidas entre adsorvatos e bio sorvente.....	40
5. CONCLUSÃO	45
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

De acordo com último levantamento realizado pela Empresa de Pesquisa Energética, em 2019, o setor agropecuário produziu o montante de 704 milhões de toneladas de resíduos (EPE, 2019). No entanto, devido ao seu caráter orgânico, estes resíduos tornam-se muito atrativos por serem renováveis e com a possibilidade de reuso de diversas formas, tais como: fonte alternativa sustentável na produção de energia, combustível, geração de calor, meio filtrante, insumos agrícolas e bioissorventes. Cientes da importância da economia circular, estudos sobre o uso de biomassas residuais que são subprodutos abundantes, de baixo custo e valor agregado, oriundos dos processos produtivos agrícolas e industriais como bioissorventes vêm ganhando cada vez mais expressividade nos últimos anos devido ao bom desempenho e, principalmente, ao baixo custo operacional (Cavalcante et al., 2019; Milles, 2020).

A indústria alimentícia, por sua vez, é um dos setores de produção brasileira que geram quantidades substanciais de resíduos, cerca de 291 milhões de toneladas são produzidos ao ano, que são vistos como potenciais poluentes para o meio ambiente ao não serem descartados corretamente (Siqueira et al., 2022). A indústria cervejeira, por exemplo, coloca o Brasil na posição de terceiro maior produtor de cerveja do mundo, ficando atrás apenas de China e EUA (BarthHaas, 2023), com produção de 15,4 bilhões de litros em 2022 (Sindicerv, 2023). O Estado do Rio de Janeiro detém a maior concentração de cervejarias do Brasil, sendo a Ambev – pertencente ao grupo AB InBev, e o Grupo Petrópolis a ocuparem, respectivamente, o primeiro e décimo segundo lugar no ranking dos 40 maiores grupos cervejeiros do mundo, conforme dados do BarthHaas (2023).

A expansão na produção cervejeira, conseqüentemente, promove o aumento na geração de resíduos que carecem de tratamentos específicos. Dentre os resíduos sólidos gerados, encontram-se em maior proporção (cerca de 85%) o bagaço de malte (do inglês *Brewer's spent grain* – BSG) como subproduto principal, onde para cada 100 litros de cerveja processada, aproximadamente 20 kg de bagaço residual é gerado. Em menor proporção (algo em torno de 0,1%), tem-se a terra de diatomáceas, oriunda das etapas de filtração e clarificação das bebidas. Estima-se que, mensalmente, uma cervejaria de grande porte é capaz de gerar cerca de 30.000 kg de terra de diatomáceas residual. Devido aos altos custos relacionados à disposição final destas biomassas, as indústrias buscam, então, por tecnologias sustentáveis viáveis visando uma reintrodução desses resíduos na cadeia produtiva agroindustrial ou, na produção de subprodutos de importância comercial como fertilizantes agrícolas, por exemplo (Costa et al., 2019; Amienyo & Azapagic, 2016; Dragone & Roberto, 2010; Goulart et al., 2011; Lopes, 2020).

As maiores preocupações das indústrias cervejeiras estão voltadas à poluição dos corpos d'água e ao descarte dos resíduos; sendo este último o foco de muitos estudos por receberem pouca atenção e resultarem em problemas para as empresas, fazendo-as procurarem por técnicas eficientes de gestão (Lucas & Noordewier, 2016; Mussatto, Dragone & Roberto, 2006; Rangam et al., 2022). Com relação aos resíduos gerados, estes são ricos em carboidratos, polifenóis, compostos nitrogenados, sulfatos e elementos químicos como fósforo, magnésio e cloro que tem o potencial de serem reutilizados na cadeia produtiva como insumos agrícolas, meio filtrantes e bioissorventes.

A bioissorção é um método alternativo simples e de baixo custo que visa remover e/ou recuperar poluentes presentes em meio líquido, tendo como bioissorvente diferentes matérias-primas. É uma técnica de separação sólido-líquido considerada promissora para a adsorção de diferentes contaminantes dissolvidos em ambientes aquosos (Barros, Carvalho & Ribeiro, 2017; Pino et al., 2006). No processo de adsorção, a substância adsorvida é atraída para a área de superfície do sólido adsorvente (ou bioissorvente) por meio de diferentes mecanismos, tais como: troca iônica, fisissorção e quimissorção. Os resíduos podem ser utilizados *in natura* ou através da sua conversão em *biochar* (biocarvão obtido a partir da pirólise de biomassas de

origem animal ou vegetal), carvão vegetal ou carvão ativado como ótima fonte alternativa para a remoção de metais pesados de meios aquosos. Isso se torna possível graças à elevada superfície específica, alta porosidade e a presença de grupamentos funcionais, fundamental para a eficiência do processo de adsorção (Chen, Xie & You, 2018; Li et al., 2017; Milles, 2020; Patra, Panda & Dhal, 2017; Reza et al., 2020).

Os resíduos cervejeiros, como o bagaço de malte e a terra de diatomáceas residual, gerados principalmente nas etapas de filtração das bebidas, podem ser vistos como potenciais biomassas na adsorção de metais, tendo em vista suas características. De natureza lignocelulósica, o bagaço de malte, principal resíduo sólido gerado no processamento da cerveja, é composto basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e proteínas, alguns minerais como ferro, cálcio, fósforo e potássio, e grupos funcionais hidroxilas, carboxilas e carbonilas característicos a este tipo de material (Mussatto, Dragone & Roberto, 2006; Neto et al., 2023). No Brasil, diversos estudos vêm sendo realizados explorando suas potencialidades na remoção de poluentes em meios aquosos, na forma de bioissorvente; trabalhos desenvolvidos por Fontana et al. (2016), Zanette et al. (2015), Juchen et al. (2018) e Geremias et al. (2023) confirmam a eficiência do bagaço de malte na sorção de corantes e metal pesado, apontando, assim, o crescente interesse por parte de pesquisadores na busca por novos meios bioissorventes que, além de ser acessíveis e encontrados em abundância, sejam de baixo custo e exijam o mínimo ou nenhum tipo de tratamento para utilização.

A terra de diatomáceas, por sua vez, é um material formado a partir de esqueletos de diatomáceas, constituído majoritariamente de sílica e, em menor proporção, de óxidos (ferro e alumínio) e alguns outros minerais, bastante poroso e com alta capacidade de sorção. A terra de diatomáceas residual, conhecida também como lodo de diatomita (Dessalew et al., 2017), é o subproduto oriundo da clarificação da cerveja que, por não possuir uma destinação específica, após ser removida dos meios filtrantes, segue para um processo de remoção de umidade e acaba sendo descartada em aterros como um material inerte e sem valor agregado. No entanto, dadas as suas características, estudos envolvendo o uso sustentável da terra de diatomáceas em diferentes áreas de produção são constantemente explorados e apresentam ótimos resultados, tal qual apresentados por Posi et al. (2014), Angin, Kose & Aslantas (2011) e ElSayed (2018) em pesquisas nas áreas de construção civil, agrícola e industrial. No Brasil, a utilização da terra de diatomáceas residual como adsorvente foi avaliado por Semião, Haminiuk & Maciel (2019), mostrando ótimos resultados experimentais na sorção de corante em meio aquoso.

Partindo desta premissa, a presente pesquisa irá explorar o potencial de uso das biomassas residuais bagaço de malte e terra de diatomáceas residual, oriundas de processos cervejeiros, como bioissorventes de baixo custo na remoção de metais pesados, utilizando-se de duas hipóteses:

- **H0:** Os resíduos agroindustriais bagaço de malte e terra de diatomáceas residual possuem potencial de adsorção dos metais pesados Pb, Cu e Cd;
- **H1:** Os resíduos agroindustriais bagaço de malte e terra de diatomáceas residual não possuem potencial de adsorção dos metais pesados Pb, Cu e Cd.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade adsortiva dos metais Pb, Cu e Cd em resíduos da indústria cervejeira, bagaço de malte e terra de diatomáceas residual.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar química e morfologicamente a terra de diatomáceas residual e o bagaço de malte;
- b) Realizar testes de adsorção e dessorção de Pb, Cu e Cd em terra de diatomáceas residual e bagaço de malte.
- c) Selecionar o melhor modelo de isoterma para descrever a adsorção de Pb, Cu e Cd, mediante o uso do software Isofit;
- d) Identificar o tipo predominante de adsorção (não específica ou específica) de Pb, Cu e Cd nos resíduos estudados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Contaminação dos corpos hídricos com metais pesados

Uma das maiores problemáticas que a sociedade contemporânea enfrenta está voltada às questões ambientais e em como as atividades produtivas impactam o meio ambiente. Em decorrência do aumento populacional mundial que atingiu a marca de 8 bilhões de habitantes em 2022, os setores de produção primário, secundário e terciário vêm intensificando suas atividades, visando atender as demandas cada vez mais exigentes do consumidor final. Apesar da importância que estes setores têm para a economia, em contrapartida, acabam por gerar resíduos que possuem em sua composição substâncias tóxicas que podem entrar no ecossistema de diversas formas (Nascimento et al., 2022; Olayebi et al., 2017).

A expressão ‘metal pesado’ (MP), de acordo com Colombo (2013), refere-se “a um grupo heterogêneo de elementos que inclui metais de transição, semimetais, lantanídeos e actinídeos”, que apresenta ligações químicas fortes entre seus átomos, cuja densidade específica está acima de 5 g/cm^3 (Järup, 2003) e sua toxicidade dependerá da forma química do elemento (Espasandin et al., 2019). Com as transformações ocorridas ao longo das décadas nos centros urbanos e nas atividades agropecuárias e industriais, o meio ambiente tornou-se suscetível a contaminações, principalmente por metais como Cr, Fe, Zn, Hg, Cu, Cd, Pb, Ag, Ni, Sn e As (Olayebi et al., 2017; Razzak et al., 2022).

Os MPs são elementos persistentes, não podendo ser degradados através de processos metabólicos e que ocorrem nas formas de óxidos, sais, complexos organometálicos, sulfuretos ou como íons dissolvidos em meios aquosos (FAO, 2021). Alguns dos metais existentes são considerados micronutrientes essenciais para os organismos vivos, tais como Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, B, Se e Mo. No entanto, estes mesmos elementos, quando em altas concentrações, tornam-se extremamente tóxicos como, por exemplo, Zn, Ni, Co e Cu sendo relativamente mais tóxicos para as plantas, enquanto outros como Pb, Cd, As, Cr e Hg são nocivos para animais e seres humanos (FAO, 2021).

Os setores de produção são as atividades antropogênicas responsáveis pela contaminação por MPs que, ao promoverem uma gestão inadequada dos seus resíduos, acabam liberando diversos metais no ecossistema (Zaynab et al., 2022), dentre eles:

✓ **Chumbo (Pb):** um dos MPs mais comuns e encontrado, geralmente, em efluentes industriais que, ao ultrapassar o limite permitido pela Organização Mundial da Saúde (OMS), de $0,05 \text{ mg/L}$, torna-se um inibidor enzimático e um veneno metabólico (Chakraborty et al., 2020; Saha & Paul, 2016). Dado o expressivo avanço do setor industrial, o Pb é amplamente utilizado em todas as âmbitos da vida, afetando a saúde pública, por exemplo, através da água, dos alimentos, do ar, dentre outras abordagens (Dai et al., 2018).

✓ **Cádmio (Cd):** um MP não essencial que, em concentrações mínimas, é extremamente tóxico a todos os seres vivos, cujo limite permitido pela OMS é de $0,003 \text{ mg/L}$ (Dai et al., 2018; Huang et al., 2017). Os solos e as rochas possuem um determinado teor de Cd em sua composição, no entanto, é por meio das atividades industriais que este metal acaba sendo exposto ao meio ambiente em geral, adentrando os corpos hídricos através dos despejos diretos de efluentes industriais e da degradação de tubulações galvanizadas. Ademais, o Cd é presença constante, em quantidades variáveis, dentro da cadeia alimentar, no tabaco e em fertilizantes fosfatados (Saha & Paul, 2016; Sharma et al., 2021; Zaynab et al., 2022)

✓ **Cobre (Cu):** um MP tido como essencial por fazer parte de diversos processos bioquímicos em organismos, tornando-se tóxico se estiver acima de uma determinada concentração; a USEPA, por sua vez, define seu limite máximo aceitável em $1,30 \text{ mg/L}$ (Mi,

Wu & Lin, 2015; Zaynab et al., 2022). Este metal é amplamente disseminado na natureza na forma de cloreto, carbonatos, sulfeto e arsenito (Andrade, 2011), e acaba sendo fonte de contaminação através de efluentes oriundos de atividades industriais, agropecuárias e urbanas, além de seu uso como aditivo no controle de crescimento de algas (Mohod & Dhote, 2013; Saha & Paul, 2016).

Diversos estudos voltados para a preservação do meio ambiente apontam aumento do nível de contaminação do solo e da água por MPs, promovendo graves desequilíbrios ambientais e tornando-se uma séria ameaça à saúde pública. Isso ocorre pois, devido ao crescente uso destes compostos em, praticamente, todas as esferas de consumo moderno, há uma ampla dispersão ambiental de MPs sendo extremamente difícil evitar a sua exposição e acumulação (Mwalikenga & Vital, 2020; Tabatabaee, Dastgoshadeh & Tabatabaee, 2014; Zhang et al., 2014).

Segundo Neto (2014), a grande oferta e demanda dos recursos hídricos acaba por comprometê-los, e em várias regiões do mundo, as águas superficiais e subterrâneas estão sendo contaminadas por efluentes oriundos de atividades industriais, agrícolas, urbanas e resíduos sólidos que são lançados indiscriminadamente no ambiente. O descarte de efluentes domésticos e/ou industriais, além do uso excessivo de agroquímicos e fertilizantes por parte do setor agrícola, transporta MPs tanto para o solo como para os corpos d'água. Dada a sua natureza tóxica, não biodegradável e letal às formas de vida existentes no planeta terra, os MPs representam uma grande preocupação à sociedade por serem descartados sem um tratamento adequado. Portanto, sua presença, mesmo que em pequenas quantidades (seja no solo, nas águas, nos alimentos, etc.) deve ser controlada, pois a inquestionável bioacumulação de MPs pode acarretar graves problemas a curto e longo prazo, tanto ao meio ambiente como aos seres vivos (Albertini, Carmo & Prado Filho, 2007; Chen, Xie & You, 2018; Mwalikenga & Vital, 2020; Massoud et al., 2018; Oyewole et al., 2019; Veras, 2020; Vernet, 1991; Zhuang et al., 2009).

A remoção de MPs em efluentes é vista como um desafio, pois o processo, além de oneroso, demanda de constante atenção e monitoramento (Vidu et al., 2020). Tendo em vista as consequências que o acúmulo de MPs provoca, no último século, estudos acerca do desenvolvimento e inserção de tecnologias ambientalmente sustentáveis, e de baixo custo, que reduzam a quantidade destes poluentes lançada no meio ambiente, de forma a preservá-lo e atender aos limites de poluição estabelecidos legalmente, vêm sendo realizados (Calfa & Torem, 2007). Uma série de processos são adotados visando a remoção de metais em meios aquosos, dentre eles têm-se (Cao et al., 2019): complexação, quelação, microprecipitação (Barros, Carvalho & Ribeiro, 2017), troca iônica (Chen, Xie & You, 2018), precipitação química, adsorção (Zeng et al., 2021), biossorção, eletrodialise, osmose reversa, ultrafiltração, biomineração e biolixiviação (Reis et al., 2022), coagulação-floculação, flotação (Fu & Wang, 2011), filtração (Ince & Ince, 2020), evaporação (Abbas et al., 2014) e uso de microrganismos (Papirio et al., 2017). Essa gama de tecnologias disponíveis mostra dois pontos importantes quando o tema são as questões ambientais e as soluções para esta problemática: i) a procura crescente por um método eficaz e econômico de remoção dos íons metálicos com potencial poluidor e, ii) o quão desafiador é para os pesquisadores, não apenas desenvolver tecnologias novas como otimizar as existentes (Calfa & Torem, 2007; Liang et al., 2017; Zeng et al., 2021).

Dada a dificuldade em descontaminar meios aquosos que possuem elementos tóxicos em sua composição, diversos métodos convencionais são utilizados para este fim que, em contrapartida, detém de alto custo operacional e risco de geração de poluentes secundários – como lodo tóxico (Abbas et al., 2014; Olayebi et al., 2017). Diante disso, o método de biossorção que, além de não depender de energia para funcionar, adsorve o contaminante na área de superfície ou nos sítios ativos de seus biossorbentes, é visto como uma tecnologia

altamente capaz de competir com as tecnologias existentes por ser econômica e eficiente ao que se propõe, os bioissorventes são passíveis de serem reutilizados (como, por exemplo, na forma de compostagem) e, ao final do processo, não há a geração, ou esta é mínima, de lodo residual potencialmente tóxico (Ahmed et al., 2022; Beni & Esmaeili, 2020; Lopes, 2020; Varsihini, Das & Das, 2014).

2.2 Bioissorção de metais

Há décadas, o processo de bioissorção, para a remoção de diferentes contaminantes presentes em meios aquosos, tem sido amplamente pesquisado. Este processo pode ser definido, de maneira simplificada, como a remoção de substâncias por meio de diversas biomassas, de diferentes gêneros, sendo considerado um processo alternativo simples, econômico e ecologicamente correto, que oferece resultados promissores para a eliminação de poluentes graças a sua grande flexibilidade de aplicação e ser uma tecnologia que possui grande diversidade de opções e combinações de uso. Os avanços neste campo reforçam o interesse científico nesta técnica para sanar algumas questões, como por exemplo sobre a poluição ambiental. Assim, pesquisadores pelo mundo têm produzido muita informação acerca dos mecanismos de bioissorção visando uma compreensão científica fundamental deste processo (Gadd, 2009; Torres, 2020; Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015).

De acordo com Myasoedova, Mokhodoeva & Kubrakova (2007), o termo bioissorção é a denominação dada ao processo de remoção de metais pesados de uma solução aquosa através de ligação passiva com uma biomassa. A eficiência desse processo é influenciada por diversos parâmetros, tais como o tipo de metal a ser removido, o material sorvente da solução e fatores ambientais (Papirio et al., 2017). É um processo físico-químico e metabolicamente independente baseado em mecanismos de absorção, troca iônica, quelação, complexação de superfície, precipitação e adsorção, podendo ser definido de forma qualitativa e quantitativa (Fomina & Gadd, 2014; Silva et al., 2014).

Em comparação com as tecnologias existentes, a bioissorção se apresenta como muito interessante economicamente por apresentar menor custo de utilização. Um reflexo disso é a crescente importância que a adsorção vem exercendo como uma tecnologia de separação e controle da poluição, resultando no aparecimento de um volume cada vez maior de trabalhos científicos e técnicas envolvendo novos bioissorventes e catalisadores (Chen, Xie & You, 2018; Rouquerol et al., 2014).

A bioissorção tornou-se uma tecnologia alternativa para o tratamento de poluentes em meio líquido por possuir grande potencial para competir com as tecnologias comumente utilizadas para o tratamento de águas contaminadas por metais, isso se dá devido ao fato de não fazer uso de agentes químicos durante o processo que, geralmente, são rápidos, além de ser uma técnica capaz de extrair poluentes seja de maneira seletiva, seja em grandes volumes de resíduos líquidos (Michalak, Chojnacka & Witek-Krowiak, 2013; Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015). A matéria-prima principal utilizada no processo de bioissorção é a biomassa, que abrange desde “células vivas intactas (ou mortas) a compostos derivados de origem biológica com diferentes graus de transformação”, como também diferentes tipos de resíduos, carvão vegetal ou carvão ativado, microrganismos e seus componentes, dentre outros (Fomina & Gadd, 2014; Torres, 2020).

Assim, ao longo dos anos, muitos pesquisadores têm se voltado a identificar e discutir as limitações da bioissorção de maneira a fornecer informações, orientações e, também, elencar novas questões para guiar pesquisas futuras acerca do tema. Relativo a isso, Gadd (2009) salienta que, apesar desta ser uma biotecnologia barata e eficaz, utilizada há muitos anos, deveriam haver pesquisas que se voltassem para a identificação de bioissorventes cada vez mais eficientes – eficiência que está associada à capacidade que o bioissorvente tem de reter poluentes

e sua elevada seletividade pelos poluentes de interesse, além da necessidade de que haja biodisponibilidade de grandes quantidades de matéria-prima adsorvente (Ribas & Silva, 2022) –, desenvolvimento e identificação de modelos e mecanismos de biossorção, respectivamente, além de estudar o potencial futuro de inserção desta tecnologia em processos de tratamento de resíduos e no meio ambiente, sabendo do valor científico que esses tipos de pesquisas têm para o homem e o meio ambiente, bem como para a comunidade científica.

2.2.1 Adsorção de metais

O processo de sorção desempenha um importante papel na remoção de poluentes presentes em diferentes meios aquosos ao substituir tecnologias de tratamentos que vêm sendo comumente empregadas – mas, em contrapartida, são custosas e acabam por gerar lodo com potencial poluidor –, sendo baseado na transferência de massa na qual determinada substância fica retida numa interface entre fases. No entanto, para que esta técnica obtenha sucesso, depende-se muito da solução aquosa e do tipo de adsorvente utilizado (Ajiboye, Oyewo & Onwudiwe, 2020; Uddin, 2017; Vinhal-Freitas et al., 2010).

Como processo de separação (como, por exemplo, sólido-líquido), a adsorção é considerada um dos métodos mais populares que, há anos, é amplamente utilizado em diversos campos de estudo. O recente aumento em sua aplicação se dá devido a diversas vantagens deste método, tais como: seu alto valor como uma tecnologia sustentável, além de ser extremamente eficaz, possuir ótimo desempenho quanto ao íon metálico de interesse, atuar em diversas faixas de pH, ser uma técnica de fácil operacionalização, baixo custo e haver a possibilidade de regeneração do meio adsorvente (Solimana & Moustafa, 2020; Tien, 2019; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Para Dąbrowski (2001), o fenômeno de adsorção não pode ser questionado quanto à sua importância biotecnológica e ambiental e suas aplicações práticas tanto na proteção ambiental como na indústria, isso porque a primeira etapa de muitos processos catalíticos se dá por meio da sorção de substratos.

De acordo com Saha & Grappe (2017), o processo de adsorção ocorre “quando um vapor, gás ou líquido entra em contato com um material sólido e é capturado pelo sólido na superfície externa ou dentro de seus poros”; ou seja, é um processo de natureza física e/ou química em que íons ou moléculas ficam retidos em determinado meio filtrante; e, por ocorrer em uma determinada área de superfície, é conhecido como um fenômeno de superfície. Envolve a concentração dos componentes a serem adsorvidos sobre uma determinada superfície externa, onde, o adsorvente é o meio capaz de adsorver e o adsorvato é o íon ou molécula a ser adsorvido no processo. As propriedades de adsorção, tanto do adsorvato como do adsorvente, dependem diretamente do material a ser utilizado na remoção dos poluentes (Danyliuk, Tomaszewska & Tatarchuk, 2020; Tatarchuk et al., 2019), por isso, é esperado que o material adsorvente possua poros em grande quantidade, estrutura porosa hierárquica, vasta área de superfície e a presença de diferentes grupamentos funcionais (Zhou et al., 2017).

No que tange os experimentos de adsorção, de acordo com Sposito (2008), o Método Batch é o mais comumente utilizado e realizado em três etapas sequenciais, onde a primeira envolve a reação entre adsorvente e adsorvato a uma pressão e temperatura controladas e tempo pré-estabelecido; a segunda diz respeito a separação sólido-líquido, após a reação; e a terceira etapa que corresponde a quantificação da substância submetida ao processo de adsorção, tanto na fase sobrenadante como na fase fluida separada do adsorvente. Neste tipo de ensaio, uma quantidade de amostra e uma solução de concentração conhecida são postas em contato por um período de tempo pré-determinado. Após a mistura das fases líquida e sólida, ocorre a separação por meio de filtração ou centrifugação; por fim, determina-se a concentração na fase líquida por meio de ensaios de absorbância, por exemplo (Alcântara, 2020).

A capacidade de adsorção que o adsorvente apresenta, bem como sua capacidade de

regeneração nas etapas de sorção e dessorção, respectivamente, são fatores básicos para se avaliar o processo adsorptivo (Pereira, 2021). De acordo com Tien (2019), o desempenho da adsorção na prática é “fortemente influenciado pela transferência de massa da espécie entre a solução e as superfícies adsorventes e a taxa de reação de adsorção. Tecnicamente, a adsorção é, portanto, um processo de equilíbrio-difusão-reação”.

Com base na interação entre o adsorvato e o meio adsorvente, a adsorção pode ser de natureza física (fisissorção) ou química (quimissorção). A Fisissorção (ou adsorção não específica) ocorre quando a interação entre adsorvato e adsorvente envolverá apenas energias de ligações fracas (como as forças de van der Waals ou forças eletrostáticas), é um processo reversível em meios sólidos e cujo equilíbrio é rapidamente atingido no processo, além disso, neste tipo de adsorção, pode haver a formação de mais de uma camada na superfície sólida devido às interações intermoleculares entre as moléculas. A Quimissorção (ou adsorção específica) ocorre quando a atração entre as moléculas do adsorvato e do meio adsorvente forem resultantes de uma ligação química covalente (mais forte que a da fisissorção). Além de suas interações serem mais fortes, a adsorção química pode ser caracterizada como altamente específica, ocorrendo em sítios ativos específicos, a diferentes temperaturas e com a existência de monocamadas; ocorre, geralmente, por dissociação, podendo ser um processo lento e irreversível (Filippi, 2019; Nascimento et al., 2020; Ruthven, 1984).

Segundo Weber & Smith (1987), a cinética que envolve o processo de adsorção ocorre em quatro etapas, sendo elas: i) transferência de massa da solução líquida para a camada limite do adsorvente; ii) deslocamento do adsorvato através da camada limite por meio de difusão; iii) condução do adsorvato aos poros adsorventes; e iv) atração entre adsorvato e sítios ativos presentes na superfície do meio adsorvente, dando início, então, a adsorção em si. Em contrapartida, Gupta & Bhattacharyya (2011) afirmam que o fenômeno cinético ocorre em apenas três etapas, universalmente, reconhecidas: i) transporte do adsorvato para a superfície do meio adsorvente; ii) deslocamento do adsorvato através da fina camada líquida ligada à área de superfície sólida; e iii) interações com os átomos presentes na superfície do adsorvente, levando à adsorção. Apesar das afirmações supracitadas, ambas seguem a mesma premissa de acontecimentos.

Em contrapartida a adsorção, tem-se a dessorção que nada mais é que o processo reverso, ou seja, é o fenômeno de “retirada ou separação” de determinado íon ou molécula retida na interface entre uma área de superfície sólida e um meio líquido. Este processo é dominante quando há uma redução dos poluentes acumulados na fase aquosa ou quando há competição entre os poluentes a serem adsorvidos, promovendo a transferência dos elementos químicos do meio adsorvente para a fase aquosa. Por avaliar o potencial de reutilização do meio adsorvente e a capacidade de “retirada” do adsorvato, a dessorção torna-se o foco de diversos estudos (Alcântara, 2020; Vinhal-Freitas et al., 2010).

2.2.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção física e/ou química resultam, respectivamente, da combinação de forças eletrostáticas e covalentes. Diversos são os fatores que influenciam as taxas e características gerais de adsorção do tipo sólido-líquido, dentre eles incluem-se: as características do meio adsorvente e do adsorvato (área superficial, presença de grupamentos funcionais e porosidade), das condições operacionais do processo (pH do meio e temperatura) e da dose do adsorvente (Alcântara, 2020; Nascimento et al., 2020). O mecanismo de adsorção é considerado complexo, por isso, para uma melhor compreensão, faz-se necessário avaliar os parâmetros responsáveis pelo processo de biossorção (Michalak et al., 2013). A forma como estes fatores influenciam a adsorção são descritas a seguir:

✓ **pH do meio e Ponto de carga zero (pH_{PCZ}):** o pH é um importante parâmetro para avaliar a intensidade das interações entre adsorvente e adsorvato, além de demonstrar se o processo de adsorção foi satisfatório. Além da sua importância no processo de sorção, o pH influencia na presença de cargas elétricas dos grupos funcionais de superfície. Quando as pesquisas visam avaliar o potencial de uso de biossorventes na remoção de poluentes, atentar-se aos valores de pH da solução é imprescindível para que o processo não seja afetado e ocorra precipitação (Barbosa, 2021; Sposito, 2008; Yaashikaa et al., 2021).

Em vista disso, em levantamento bibliográfico realizado, onde apresenta os trabalhos e avanços mais recentes no campo da biossorção, Torres (2020) afirma que a faixa de pH mais adequada para a adsorção de metais está entre 7,0 e 8,0, pois a maioria dos metais presentes em soluções aquosas encontram-se na forma catiônica fazendo com que haja mais cargas negativas no material adsorvente favorecendo uma maior capacidade de retenção de metais. No entanto, o autor salienta também que quando as formas predominantes dos íons metálicos forem aniônicas, no caso do Cr, Ar e Mo, pHs mais ácidos, entre 2,0 e 4,0, favorecem uma maior concentração desses metais no adsorvente dada a elevada carga positiva presente. Apesar dos relatos supracitados, em diversos estudos experimentais utilizando biomassas agrícolas na adsorção de MPs, as melhores faixas de pH encontram-se entre 5,0 e 7,0, fato que pode ser visto por Akinyeye et al. (2020) (pH 5,0 – Pb e Cd), Tokay & Akpınar (2021) (pH 6,0 – Cu, Ni e Zn) e Hasana et al. (2020) (Cu).

A interferência do pH na adsorção é capaz de determinar os níveis de distribuição das espécies químicas. A propensão que a área de superfície de um meio adsorvente positivamente carregada tem de tornar-se negativa, em função do valor do pH, é a mesma necessária para que sua carga líquida seja nula, tal fenômeno é conhecido como ponto de carga zero – PCZ (ou pH_{PCZ}). Caso o valor de pH seja menor que o PCZ, as cargas de superfície serão positivas, propiciando uma adsorção aniônica; no entanto, se o pH for maior que o ponto de carga zero, as cargas superficiais serão negativas, resultando em uma adsorção catiônica. Em suma, o PCZ é o valor de pH cuja carga de superfície será igual a zero sob condições de pressão, temperatura e características do adsorvente pré-determinadas, sendo considerado então um dos parâmetros mais importantes para descrever superfícies de cargas variáveis (Appel et al., 2003; Nascimento et al., 2020; Sposito, 2008).

✓ **Área de superfície específica (ASE):** é uma propriedade que exerce influência direta na adsorção, o que favorece a exploração de uso de diversas matérias-primas como biossorventes eficientes e de baixo custo. Pela adsorção ser um fenômeno de superfície, é de suma importância conhecer a superfície específica do meio sólido escolhido, pois, este é um fator crucial para determinar a intensidade do processo e a capacidade de adsorção está relacionada diretamente à superfície específica total do meio adsorvente; assim, quanto maior for a superfície adsorvente, maior será o número de sítios ativos disponíveis para a retenção de contaminantes (Acevedo, Rocha & Bertolino, 2021; Sekar, Sakthi & Rengaraj, 2004).

A área de superfície dos sólidos, expressa como ASE, é, usualmente, considerada uma das características mais importantes destes. A extensão da ASE de um meio sólido pode apresentar variações em razão de sua estrutura, tamanho das partículas e porosidade; assim, com a diminuição das partículas, a SE aumenta, bem como a capacidade de adsorção. Em contrapartida, com o aumento das partículas, a área de superfície de contato é reduzida, resultando numa baixa capacidade adsorviva (Jaikumar & Ramamurthi, 2009; Svarovsky, 1987).

✓ **Porosidade:** os adsorventes são considerados materiais de elevada ASE e, conseqüentemente, muito porosos e de fácil distinção entre superfície interna e externa; no entanto, sua ASE é inversamente proporcional ao tamanho do poro, ou seja, uma superfície

grande indica a presença de microporos, enquanto uma superfície pequena é caracterizada por meso e macroporos (Rocha, 2014; Svarovsky, 1987; Lowell & Shields, 1991). A porosidade é um importante parâmetro para compreender os fenômenos de natureza físico-química que estão relacionados com a ASE de sólidos como, por exemplo, a adsorção (Cessa et al., 2009). Em um meio sólido, considera-se como o volume de poros presentes, geralmente, quantidade de poros abertos, podendo ser incluso também a quantidade de poros fechados (Rouquerol et al., 2014). Por não ser tão simples distinguir entre porosidade e rugosidade, e entre poros vazios e fechados, Rouquerol et al. (2014) consideram a porosidade como uma propriedade intrínseca do material sólido.

✓ **Grupamentos funcionais:** a presença de grupamentos funcionais (GF) na superfície dos adsorventes promove uma maior eficiência no processo de adsorção por possuírem forças de atração para a ligação de íons metálicos, ou seja, a interação entre GF de superfície e adsorvato ditará o mecanismo de adsorção (Michalak et al., 2013).

Diversos GF estão envolvidos no processo de biossorção, dentre eles têm-se: carboxílico, fenólico, amina, hidroxil, sulfato, éster, álcoois, fosforil e fosfonato. Devido a isso, o pH é tido como um importante fator no processo de adsorção, pois afeta diretamente nas cargas destes GF e, conseqüentemente, influenciam a capacidade de retenção de diferentes contaminantes (Beni & Esmaeili, 2020; Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015; Torres, 2020).

Na biossorção de MPs, esses grupos se ligam as espécies metálicas por meio da “substituição de íons de hidrogênio com íons metálicos em solução, ou por doação de um par de elétrons a partir desses grupos para formar complexos com íons metálicos em solução” (Lesmana et al., 2009). Sabendo que em uma solução aquosa as espécies metálicas mais predominantes são as catiônicas, quanto maior forem as cargas negativas na superfície do adsorvente maior será a concentração de metal adsorvido (Torres, 2020).

Em materiais silicatados e lignocelulósicos, por exemplo, os principais GF presentes são, respectivamente, silanol, siloxano, e hidroxila, para o primeiro; e grupos funcionais oxigenados cetona, aldeído, carboxila, hidroxila/fenólica, carbonila, metila, metileno, amino, entre outros, para o segundo (Bakr, 2010; Borél, 2018; Correia, 2015; Neto et al., 2023; Pimenta, 2022).

✓ **Propriedades do adsorvente e do adsorvato:** como a capacidade de adsorção depende de fatores como ASE e presença de GF na superfície do adsorvente, e a velocidade de adsorção é dependente do tipo de transporte no qual o adsorvato é submetido – sendo este, usualmente, intra-partícula –, o tamanho da molécula é uma importante propriedade a ser investigada. No tocante a isso, conhecer a natureza da matéria-prima é um dos fatores fundamentais para avaliar o processo adsorvativo. Além disso, é importante também se atentar às características do adsorvato, tais como o tamanho da espécie a ser utilizada no processo, pois a taxa de adsorção depende do seu transporte na partícula adsorvente, e a sua polaridade. (Domingues, 2005; Nascimento et al., 2020; Da Silva et al., 2014). Outras propriedades do adsorvato que se destacam são sua eletronegatividade, potencial de hidrólise e raio atômico. Isso porque quanto maior forem a eletronegatividade e o potencial de hidrólise, maior será sua afinidade e, conseqüentemente, a adsorção; em contrapartida, o raio atômico menor promove maior acessibilidade à ASE e aos poros do meio adsorvente (Barros, Carvalho & Ribeiro, 2017; Kumar, Bishnoi & Bishnoi, 2008; Lesmana et al., 2009).

✓ **Temperatura:** é um dos parâmetros que desempenham um importante papel em toda reação química, influenciando diretamente o equilíbrio e as taxas do processo (Da Silva et al., 2014; Nascimento et al., 2020). Na adsorção, ao elevar-se a temperatura, a energia cinética

das moléculas, bem como a frequência de colisão entre elas e a ASE, aumenta e, consequentemente, ao reduzi-la, a velocidade do processo diminui. Ademais, a temperatura interfere na estabilidade e solubilidade das espécies metálicas, bem como dos ligantes e complexos ligantes (Hajahmadi et al., 2015; Rao, 2018; Zhang et al., 2010).

✓ **Dose do adsorvente:** a dosagem de adsorvente refere-se à quantidade de adsorvente pelo volume da solução aquosa. Sendo assim, é comumente observado que as doses de adsorventes utilizadas nos processos de adsorção são baixas. Fazendo uma relação entre capacidade de sorção e dose do adsorvente, conclui-se que, na maioria das vezes, a primeira tem relação direta com a segunda. Portanto, quando uma porção reduzida de adsorvente retém uma grande quantidade de MPs, por exemplo, é sabido que a adsorção foi bastante eficiente (Beni & Esmaeili, 2020).

2.2.3 Equilíbrio de adsorção

O processo de separação de componentes por adsorção tem como base o mecanismo cinético que se baseia nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes. É por meio de análises de caráter cinético que pH, tempo de contato e taxas de adsorção de determinado soluto podem ser quantificados nas reações (Ray, Gusain & Kumar, 2020). No entanto, para entender como o processo de adsorção funciona, é preciso entender seu equilíbrio (Azizian, 2004; Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

Para estimar a capacidade de adsorção de um adsorvente, em um estudo, é necessário obter informações sobre o seu equilíbrio, que ocorre por meio da relação entre a quantidade adsorvida do material e a concentração da solução que foi posta em contato com o meio adsorvente gerando uma curva conhecida como isoterma de adsorção (Das, Das Tuhi & Zaidi, 2018; Guerra et al., 2007; Nascimento et al., 2020). Essa curva pode ser observada mais especificamente quando um determinado meio adsorvente é posto em contato com um adsorvato, abrangendo a interação entre as concentrações do adsorvato na fase aquosa (C_e) e do adsorbato na fase sólida (q) e da temperatura, resultando na representação gráfica das curvas de isotermas de adsorção, que se dá de maneiras diversas e nos fornecem informações cruciais sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tornando-se um excelente recurso capaz de definir as condições ideais de operação de um experimento, apontando, por exemplo, se o modelo é do tipo linear, favorável, extremamente favorável, irreversível ou desfavorável (Golin, 2007; McCabe, Smith & Harriott, 1993; Nascimento et al., 2020) (Figura 1). Além disso, a partir das isotermas, é possível também calcular a área de superfície do meio adsorvente, bem como o volume e a distribuição dos poros, utilizando-se, por exemplo, o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), e a temperatura do processo (Júnior, 2002; Nascimento et al., 2020).

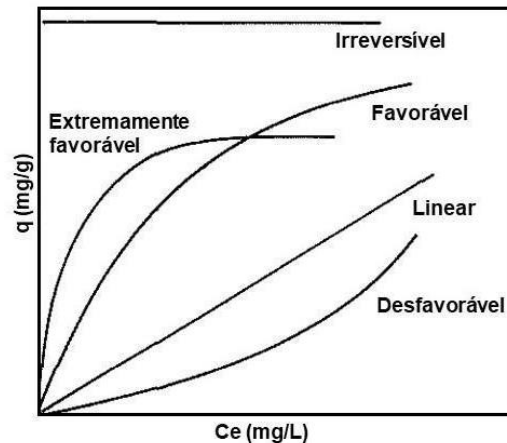


Figura 1. Algumas formas típicas de isothermas apresentadas como gráficos aritméticos.

Fonte: Adaptado de McCabe, Smith & Harriott (1993).

Na Figura 1, por meio de seu comportamento, apresenta-se uma isoterma do tipo linear quando há uma proporcionalidade de sorção entre ' q ' e ' C_e '. Nos tipos favorável e extremamente favorável, a quantidade de adsorvato retida no meio adsorvente é alta para uma concentração de equilíbrio baixa na fase líquida. Na isoterma do tipo desfavorável, a quantidade de adsorvato retida no meio adsorvente é baixa mesmo que a concentração de adsorvato em soluto seja alta; enquanto a irreversível mostra que a quantidade de adsorvato retida independe da concentração de equilíbrio do adsorvente em fase líquida (McCabe, Smith & Harriott, 1993).

Outra forma de representar o modelo de isoterma adotado em um experimento de adsorção, por meio do formato da curva gerada em função do tipo de porosidade do adsorvente (Silva, 2020), é proposto por Brunauer et al. (1940) classificando-as em cinco tipos, conforme apresentadas na Figura 2. A isoterma Tipo I representa comportamentos típicos de quimissorção, onde a sorção ocorre em monocamada – comum a isoterma de Langmuir, favorável a adsorventes microporosos. As isothermas Tipo II e III são observadas em adsorção em multicamadas, em sólidos com grande faixa de tamanho de poros, sendo a Tipo III vista como particularmente rara e desfavorável. A isoterma Tipo IV sugere o comportamento de adsorção semelhante ao Tipo II, em material com meso e macroporos, no entanto, o volume de poros é limitado. Enquanto a isoterma Tipo V representa uma adsorção em multicamadas e, tal qual o Tipo III, é uma curva rara (Brunauer et al., 1940; Milhomem, 2018; Silva, 2020; Tien, 2019; Vasques, 2008).

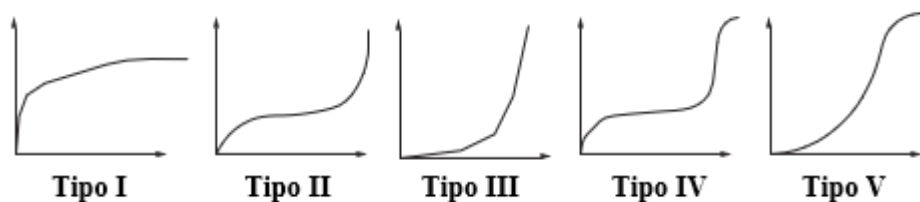


Figura 2. Tipos de isothermas de adsorção de acordo com a forma da curva.

Fonte: Adaptado de Brunauer et al. (1940).

Baseado nas inclinações iniciais e das curvaturas das isothermas de adsorção, Giles, Smith & Huitson (1973) as classificam em quatro tipos, conforme apresentado na Figura 3, sendo elas: isothermas de forma sigmóide (Tipo S), de Langmuir (Tipo L), de alta afinidade (Tipo H) e constante (Tipo C). De maneira geral, segundo Sposito (2008), a isoterma de curva

tipo S é caracterizada por uma leve inclinação inicial, aumentando conforme a concentração de adsorvato também aumenta na solução; na curva tipo L há uma inclinação que não se altera com a concentração de adsorvato, demonstrando alta afinidade entre adsorvente–adsorvato; a curva tipo H é um caso especial da curva tipo L, onde apresenta inclinação inicial mais evidente indicando uma elevada afinidade do meio adsorvente pelo adsorvato; enquanto na curva tipo C a inclinação inicial não altera com o aumento da concentração de adsorvato até que este atinja sua capacidade máxima de adsorção, dando a curva um aspecto linear.

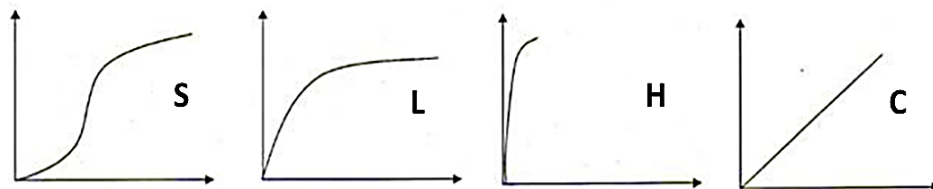


Figura 3. Tipos de isothermas de adsorção conforme a inclinação da curva.

Fonte: Adaptado de Giles, Smith & Huitson (1973) e Sposito (2008).

Muitos modelos matemáticos, de natureza empírica ou teórica, foram desenvolvidos com o intuito de compreender a relação entre adsorvente e adsorvato, onde cada equação possui seus próprios parâmetros e pressupostos. Dentre os diversos modelos isotérmicos utilizados para avaliar a eficiência e o equilíbrio de adsorção em sistemas que envolvem o tratamento de águas e efluentes, as mais comumente utilizadas são as isothermas de Langmuir, Freundlich, Linear e BET (Arvelos, 2019; Júnior, 2002; Nascimento et al., 2020), consideradas mais simples que as demais e que se encaixam em numerosos casos (Azizian, 2004). No Quadro 1 estão apresentadas as isothermas usualmente utilizadas para descrever processos de sorção.

Quadros 1. Modelos de isotermas de adsorção.

Equação	Modelos			
	Langmuir ^{1,3}	Freundlich ^{2,3}	Linear ³	BET ⁴
	$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q = K_F C_e^{1/n}$	$q_e = k_D \cdot C_e$	$q = \frac{B C_{\text{liq}} Q^{\circ}}{(C_s - C_{\text{liq}})[1 + (B - 1) \left(\frac{C_{\text{liq}}}{C_s}\right)]}$
Parâmetros⁵	<p>q = quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g⁻¹),</p> <p>q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg/g⁻¹),</p> <p>K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg⁻¹),</p> <p>C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L⁻¹).</p>	<p>q = quantidade de adsorção no equilíbrio (mg/g⁻¹),</p> <p>C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L⁻¹),</p> <p>1/n = constante relacionada a heterogeneidade da superfície,</p> <p>K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g⁻¹) (mg/L⁻¹)^{-1/n}).</p>	<p>q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g⁻¹);</p> <p>C_e = concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg/L⁻¹);</p> <p>K_D = constante de distribuição.</p>	<p>C_s = concentração de saturação do soluto (mg/dm⁻³),</p> <p>Q^o = concentração máxima de soluto adsorvido por grama de solvente (mg/g⁻¹),</p> <p>B = é uma constante que tem relação com a energia de interação da superfície.</p> <p>** Demais termos são os mesmos presentes na isoterma de Langmuir</p>
Pressupostos⁶	A adsorção ocorre apenas em monocamada sobre a área de superfície do adsorvente, onde o adsorvato é adsorvido em sítios ativos energeticamente equivalentes, não havendo interações entre adsorvato e sítios vizinhos.	A adsorção ocorre em multicamada de adsorvato sobre a área de superfície (heterogênea) do adsorvente, onde os sítios ativos não são energeticamente equivalentes, havendo interação entre as moléculas do adsorvato.	No processo de sorção, a quantidade adsorvida do adsorvato é proporcional à sua concentração em solução.	A adsorção ocorre em multicamadas. Sendo esta isoterma uma adaptação do modelo de Langmuir, não se limitando apenas à monocamada, ou seja, a adsorção ocorre em multicamadas e cada uma se comporta como no modelo proposto por Langmuir.

Referências: ¹ Langmuir (1918); ² Freundlich (1906); ³ Tavares (2017); ⁴ Frantz (2015); ⁵ Nascimento (2020); ⁶ Campos (2020), Frantz (2015), Tavares (2017).

No entanto, outros modelos também são constantemente obtidos em ensaios de sorção, tais como as isotermas de Toth, Redlich-Paterson, Elovich, Temkin, Halsey e Sips (Ayawei, Ebelegi & Wankasi, 2017; Febrianto et al., 2009); além de outras como: Flory-Huggins, Dubinin-Raduskevich, Kiselev, Koble-Carrigan, Jossens, Henry, Hill-Deboer, Fowler-Guggenheim, Harkin-Jura, Liu, Hill, Khan, Radke-Prausnitz, Jovanovich, Fritz-Schlunder, Baudu, Weber-Van Vliet, Marczewski-Jaroniec (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Ayawei, Ebelegi & Wankasi, 2017; Febrianto et al., 2009; Lima, Adebayo & Machado, 2015).

Para descrever o processo de adsorção, faz-se necessário a escolha do modelo que melhor representa o mecanismo de adsorção, dois exemplos de ferramentas utilizadas são: i) o uso de critérios de seleção de modelos de natureza gráfica ou uma métrica estatística, como o

Coeficiente de Determinação (R^2), que avalia a qualidade do modelo ajustado ao fornecer informações acerca da análise de variância da regressão; e ii) o uso de critérios de seleção de modelos baseados na teoria da informação, como o Critério de Informação de Akaike (AIC) idealizado por Hirotugu Akaike, em 1972, – que continua a ser a ferramenta de seleção de modelos mais amplamente utilizada atualmente –, e a derivação de segunda ordem deste, proposta por Sugiura, em 1978, o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AICc), que pode ser utilizado para pequenas amostras. O AIC é então uma forma estatística simples de interpretação de dados para a escolha de modelos de regressão, onde os modelos não transformados e aqueles transformados ajustados aos dados obtidos são comparados. Nos critérios, é considerado o melhor modelo aquele cujo valor de AIC seja o menor (Bonate, 2006; Brito, 2014; Dal Bello, 2010; Emiliano, 2013; Oliveira, 2022).

Outros componentes de seleção de modelos que podem auxiliar na escolha do melhor modelo são: Variação de Akaike Corrigido (ΔAIC_c) e Ponderação de Akaike (AICw). Onde, o valor de ΔAIC_c é utilizado para comparar um determinado modelo com outro de menor valor, pressupondo que ambos os modelos são semelhantes e o melhor ajuste deve ser com valor inferior a dois ($\Delta AIC_c < 2$); enquanto a AICw retrata a possibilidade de um determinado modelo ser o melhor para descrever o processo de adsorção, considerando os dados e a combinação de todos os modelos calculados em pesos, em que a variação do peso do Critério de Akaike é de 0 a 1, sendo um (1) o melhor ajuste possível (Kirk, Esler & Boyd, 2007; Lemaître et al., 2014; Rodrigues, 2016). No Quadro 2, estão representadas as equações referentes a cada modelo de seleção.

Quadros 2. Modelos e equações que melhor descrevem processos de sorção.

Modelos	Equações	Parâmetros
Critério de Informação de Akaike (AIC) ¹	$AIC = 2k - 2 \ln(L)$	k = número de parâmetros do modelo, ln = logaritmo natural, L = valor máximo da função de verossimilhança do modelo.
Critério de Informação de Akaike Corrigido (AICc) ¹	$AIC_c = AIC + \frac{2k(k+1)}{n-k-1}$	k = número de parâmetros no modelo, n = número de pontos de dados.
Variação de Akaike Corrigido (ΔAIC_c) ²	$\Delta AIC_c = AIC_{cj} - AIC_{cmin}$	AIC _{min} = menor valor de AIC dentre os modelos comparados. AIC _j = valor de AIC de cada modelo.
Ponderação de Akaike (AICw) ²	$AIC_w = \frac{e^{-1/2(AIC_j - AIC_{min})}}{\sum_j e^{-1/2(AIC_j - AIC_{min})}}$	AIC _{min} = menor valor de AIC dentre os modelos comparados. AIC _j = valor de AIC de cada modelo.

Referências: ¹ Akpa & Unuabonah (2011); ² Souza (2021).

2.3 Resíduos orgânicos como bioissorventes de baixo custo

O bioissorvente é tido como o meio capaz de baratear o processo adsorativo de contaminantes presentes em meios aquosos. Desta forma, estudos envolvendo o uso de matérias-primas consideradas resíduos – por não serem reaproveitados nos setores nos quais são gerados –, estão se tornando constantes, pois, adsorventes de baixo custo e sustentáveis, sendo extremamente eficientes na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (Mo et al., 2018; Nascimento et al., 2022; Vera, Cruzat & Vanegas, 2020).

A transformação de diferentes biomassas em bioissorventes é considerada uma técnica extremamente vantajosa. Por ser um recurso ‘limpo’ e renovável, fornecer uma nova destinação a estes subprodutos, além de mitigar os impactos que o seu descarte incorreto provoca no meio ambiente, é uma maneira de fomentar a economia circular reintroduzindo tais recursos como uma tecnologia sustentável, agregando-lhes valor e apresentando, cientificamente, outras utilizações para resíduos mal aproveitados (Nascimento et al., 2022; Piquet & Martelli, 2022; Vyas et al., 2022). Neste quesito, a conversão de diferentes resíduos em *biochar*, carvão vegetal ativado ou não, ou o seu uso *in natura*, vem se apresentando como ótima fonte alternativa (dada a área de superfície específica, alta porosidade e presença de grupamentos funcionais) para a remoção de, por exemplo, metais pesados de meios aquosos (Chen, Xie & You, 2018; Li et al., 2017; Milles, 2020; Patra, Panda & Dhal, 2017; Reza et al., 2020).

Diversos trabalhos abordam sobre o uso de resíduos orgânicos como bioissorvente de diferentes poluentes. Na literatura recente há uma gama de trabalhos que apresentam diversos experimentos utilizando variados tipos de resíduos para este fim, objetivando, dentre outras coisas, o exame das características e propriedades adsorptivas, como visto em experimento realizado por Ma et al. (2019) utilizando carvão ativado de bambu na adsorção de corante azul de metileno. Há também estudos como o de Duan et al. (2020), que abordam sobre a utilização de materiais adsorventes à base de nanotubos de carbono e materiais à base de grafeno para a remoção de metais, discutindo, dentre outras questões, a respeito das isotermas e cinética de adsorção, e do mecanismo de adsorção de acordo com o tipo de metal pesado e as condições do processo. Al-Sareji et al. (2021) que avaliaram a influência do tempo de contato, pH da solução, bem como as dosagens de serragem de madeira na remoção de Cu; Bezerra et al. (2019) que removeram Cu utilizando carvão ativado a base de lodo de esgoto doméstico; e Zhang et al. (2019) que avaliaram a eficiência e condições de funcionamento de diferentes biomateriais (pelos humanos, pelos de cães, penas de frango e lã desengordurada) na sorção de Cr, Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Cd e Pb. No Quadro 3 encontram-se todos os estudos citados anteriormente utilizando diferentes tipos de bioissorventes e seus respectivos desempenhos na adsorção de diferentes elementos tóxicos.

Para Honório (2013), bioissorventes de baixo custo devem carecer de mínimos procedimentos e/ou ser um subproduto oriundo de agroindústrias, por exemplo, e, mais importante, serem encontrados em abundância na natureza. Resíduos gerados (e descartados) pela indústria de alimentos, mais especificamente a indústria cervejeira, são vistos como problemáticos ambientalmente, podendo também contribuir com perdas econômicas para as empresas ao não serem reaproveitados. Dentre os resíduos provenientes da produção de cervejas destacam-se, além da levedura residual, *trub* (quente e frio) e lúpulo, o bagaço de malte e a terra de diatomáceas por serem os menos investigados e que possuem potencial de serem utilizados como bioissorventes. Assim, visando uma destinação ambientalmente correta a tais subprodutos, uma nova possibilidade de utilização surge na forma de adsorvente de baixo custo (Giuliani et al., 2019; Rech & Zorzan, 2017).

Quadros 3. Informações de dosagem, pH, temperatura, tempo de contato e eficiência na adsorção de metais pesados por meio de resíduos de diferentes origens empregados como bioissorventes de baixo custo.

Resíduos	Contaminantes removidos	Dosagem do bioissorvente (g/L ou mg/L)	pH ótimo	Temperatura (°C)	Tempo de contato (min.)	Eficiência (%)	Referências
Carvão ativado ⁽¹⁾	Pb, Cd; Fe, Zn	0,2; 4,0	NI; 5,0	NI; NI	NI; 120	99,29 e 98,65 _(Pb) , 99,98 e 99,94 _(Cd) ; 78,85	Adamu (2019); Razi, Al-Gheethi & Za (2018)
Bambu	Pb, Cd;	2,0	5,0	24.85	90	96, 95,4	Akinyeye et al. (2020)
Serragem de madeira	Pb; Cu; Cd; Cr	1,5; 10; 4,0; 4,0	6,0; 7,0; 5,0; 2,0	20; NI; 25; entre 20-45	50; 30; NI; 20	96; 95; 100; 100	Tejada-Tovar et al. (2021); Semerjian (2018); Long, Jiang, & Li (2021); Chakraborty et al. (2019)
Sabugo de milho	Cd; Cu, Mn	0,1; 0,4	6,0; 5,0	25; 40	60; 60	95,01; 99,7, 99,8	Hashim & Abdullah (2019); Pavan Kumar et al. (2018)
Casca de amendoim	Pb, Cd	5,0	6,0	NI	entre 30 e 240	99, 62	Abdelfattah et al. (2016);
Biochar ⁽²⁾	Pb, Cd; Cu	1,0, 2,0, 4,0; 0,5	5,5; 7,0	NI.; NI	entre 15 e 120; 60	96,41, 95,38, 96,92 e 94,73 _(Pb) , 93,68, 95,78 _(Cd) ; 99,50	Amen et al. (2020); Hasana et al. (2020)
Bagaço de cana-de-açúcar	Cr, Pb, Zn; Cu; Ni	2,5; 5,0; 0,5	6,0; 5,0; 6,0	30; NI; 30	60; 60; 90	95,65, 87,26, 83,32; 88,9; 96,33	Yogeshwarana & Priya (2021); Gupta, Gupta & Kharat (2018); Ezeonuegbu et al. (2021);
Copra de coco	Cd, Cr, Ni	1,5, 0,1, 0,1	11, 8,48, 11	NI	60, 60, 15	93,54, 99,24, 99,26	Lee & Sim (2019)
Cacto	Ni; Pb	4,0; 5,0	6,0; 8,0	25; 30	60; 120	99,68; 80	Al-Baidhani & Al-Mamoori (2019); Nouri et al. (2021)
Turfa	Pb, Ni	0,5	7,0, 5,0	NI	15, 60	100, 94,2	Bartczak et al. (2018)
Biomassas ⁽³⁾	Cu, Zn, Ni; Cd; Cr [#]	40; 2,0; 2,0, 0,5 [#]	6,0; 6,0; 6,0, 2,0 [#]	21; NI; 35, 25 [#]	120; 90; 1.440, 2.880 [#]	99 _(Cu, Ni) , 70 _(Zn) ; 84,02; 86, 96 [#]	Tokay & Akpınar (2021); Moawad, El-Sayed & El-Naggar (2020); Guha, Debnath & Gayen (2021)
Levedura ⁽⁴⁾	Cu, Pb; Ag	1,0; 0,1	6,0; 2,0 a 6,0	NI; 25	entre 15 e 60; 60	**, 93	Stanila et al. (2016); Zhao et al. (2015)
Bucha vegetal	Cr	1,0	8,0	NI	60	99,82	Nwosu-Obieogu & Okolo (2020)
Algas	Cd, Pb; Cu, Cr	1,5; 1,0	8,0; 5,2, 5,0	30;	900; 30, 60	86,7, 89,2; 70, 80	Abdulkareem & Anwer (2020); Bahaa et al. (2019)
Lodo	Cu, Ni	25	3,0, 7,0	55	60 e 120	53, 65,4	Aslan, Yildiz & Ozturk (2018)
Composto	Cu, Cd, Ni, Pb, Zn	15	7,0	NI	entre 10 e 20	97,9, 98,9, 94, 99,5, 97,5	Pennanen et al. (2020)

⁽¹⁾ Carvões ativados obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz (Adamu (2019)), Carvão ativado obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar (Razi, Al-Gheethi & Za (2018)); ⁽²⁾ Biochars obtidos a partir de cascas de arroz, palha de trigo e espiga de milho (Amen et al. (2020)), Biochar produzido a partir da casca do coco modificada a base de ácido (Hasana et al. (2020)); ⁽³⁾ Biomassas de casca de arroz, fibra de coco e sementes de moringa (Tokay & Akpınar (2021)), Macrófita marinha, denominada *Cymodocea nodosa*, foi utilizada como bioissorvente (Moawad, El-Sayed & El-Naggar (2020)), [#] Biomassas viva e morta de *Aspergillus nomius* foram utilizadas, respectivamente (Guha, Debnath & Gayen (2021)); ⁽⁴⁾ *S. cerevisiae* residual do processo de fermentação da cerveja; ^{##} Eficiência do processo não foi expressa em porcentagem, sendo os valores: 20.6 mg.g⁻¹ (Cu) e 22.9 mg.g⁻¹ (Pb); NI = Não Informado

Por meio do típico processo de obtenção da cerveja (ilustrado na Figura 4), é possível identificar as etapas de filtração nas quais os resíduos supracitados são produzidos. Sendo a primeira a responsável por separar o mosto das cascas do malte, onde este atua como meio filtrante, gerando, assim, o bagaço de malte residual; e a segunda etapa, se caracteriza pelo uso da terra de diatomáceas como filtro responsável pela clarificação da bebida maturada, removendo as partículas suspensas no líquido e demais substâncias capazes de conferir características indesejáveis ao produto final, resultando na terra de diatomáceas residual (Lopes, 2020; Oetterer, Regitano-D'arce & Spoto, 2006; Piccini, Moresco & Munhos, 2002).

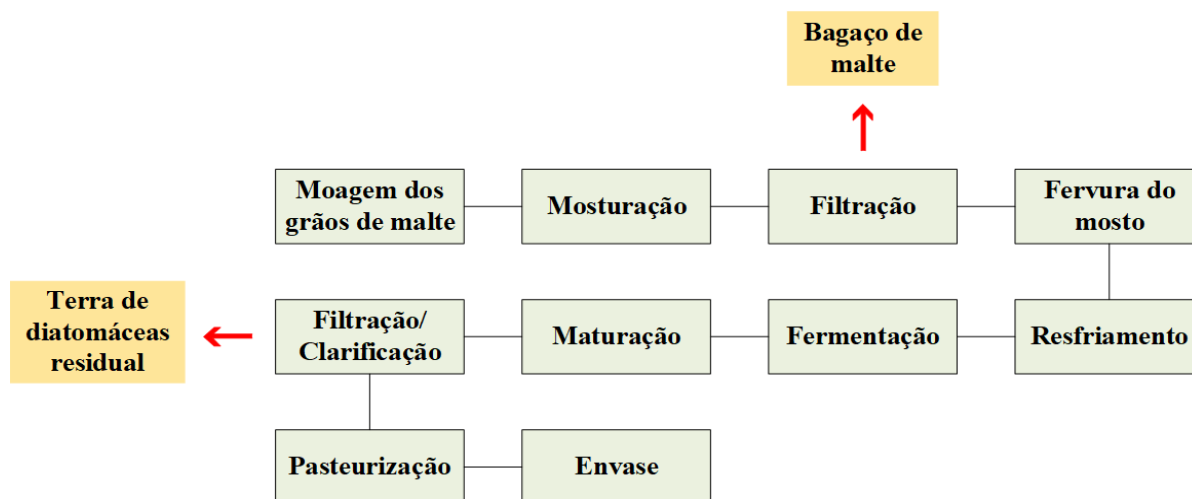


Figura 4. Diagrama simplificado do processo produtivo da cerveja e etapas nas quais os resíduos são gerados.

Fonte: Adaptado de Piccini, Moresco & Munhos (2002) – Demonstração elaborada através do programa Visio Professional Plus 2019.

2.3.1 Bagaço de malte

Anualmente, as indústrias cervejeiras geram milhões de toneladas (cerca de aproximadamente $2,38 \times 10^8$ ton.) de bagaço de malte (BM), resíduo orgânico conhecido também como resíduo úmido de cervejaria, que nada mais é que o subproduto sólido obtido da primeira filtração, antes da etapa de fervura do mosto, durante o processamento da cerveja (Figura 4). Possui em sua composição física restos dos grãos maltados da cevada e dos adjuntos – milho, arroz, trigo e/ou sorgo (Cordeiro, El-Aouar & Gusmão, 2012, Correia et al., 2020; Maione, 2019), e apresenta na composição química 82% de umidade, proteínas, carboidratos e fibras insolúveis, além dos elementos carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O) (Jacometti et al., 2015; Mathias et al., 2015; Mello & Mali, 2020), e a presença dos grupos funcionais hidroxila, carboxilas e alcenos em sua superfície (Bortoli, Bachmann & Beltrame, 2022; Fontana et al., 2016).

Uma das formas de preservar este resíduo é por meio do processo de secagem (secagem em esteira, *spray dryer* ou tambor rotativo), onde a atividade de água (A_w) do material é reduzida, inibindo, assim, a atividade microbiana que, em contrapartida, aumenta sua vida útil e reduz seu volume, tornando-o apto para ser utilizado como biomassa, e diminui-se também os custos com transporte e armazenagem (Linhares, 2018; Lopes, 2020; Zanuto e Da Silva, 2016).

Muitos são os fatores que contribuem para a variação na composição do bagaço de malte, dentre elas estão: o tipo e o tempo de colheita da cevada utilizada no processo de

malteação, o tipo de cerveja produzida e os adjuntos utilizados na fabricação, e as características do lúpulo (Massardi, Massini & Silva, 2020; Padia, 2018). De acordo com Mussatto, Dragone & Roberto (2006), o BM é composto por casca, pericarpo e semente, que são ricos em celulose, hemicelulose e lignina; além disso, há a presença de alguns minerais em sua casca, cujo teor varia conforme a tipo de malte. Os valores referentes a composição deste resíduo, expressos na literatura, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição lignocelulósica e química do bagaço de malte.

Celulose			Hemicelulose			Lignina			Referência
			(%)						
25,3			67,2			16,9			Silva et al. (2004)
14,1			50,70			29,80			Borél (2018)
8,66			26,76			25,38			Mello & Mali (2020)
16,8			28,4			27,8			Mussatto & Roberto (2005)
24,5			23,8			15,8			Klímek et al (2017)
22,24			36,38			34,59			Silva (2019)
Fe ₂ O ₃	MnO ₂	ZnO	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	Referência
(%)									
0,19	0,08	0,09	0,68	0,43	0,98	1,74	1,96	1,91	Borél (2018)

O BM é uma biomassa de baixo custo que não possui uma destinação específica, sendo bastante utilizado na dieta animal, na produção de compostagem ou descartado diretamente no ecossistema. No entanto, este resíduo vem recebendo bastante atenção, visando um reaproveitamento mais sustentável de maneira a agregar-lhe valor e reduzir os custos quanto a sua disposição final que é vista como um problema de caráter ambiental. Atualmente, a venda do BM para a alimentação animal é a principal destinação dada para este subproduto pela indústria cervejeira. Outras potencialidades analisadas estão em seu uso na indústria de alimentos, na formulação de diferentes produtos enriquecidos com esta matéria-prima para a alimentação humana, e como biossorvente na remoção de poluentes (Correia et al., 2020; Linhares, 2018).

Estudos, como os desenvolvidos por Zanette et al. (2015), Da Silva, Zanutto & Pietrobelli (2019), Gonçalves et al. (2016), Zanutto et al. (2015), Juchen et al. (2018), Correia et al. (2020), Boutsika, Karapanagioti & Manariotis (2013), Fontana, Peterson & Cechinel (2018) e De Souza & Peternella (2021), investigaram o potencial de uso do BM como adsorvente de corantes, MPs (Pb, Fe, Mn, Hg) e ácido acético presentes em meios aquosos, confirmando então sua eficiência e apontando esta como uma técnica economicamente viável de gestão deste resíduo por parte das indústrias cervejeiras (Mussatto, Dragone & Roberto, 2006).

2.3.2 Terra de diatomáceas residual

A terra de diatomáceas (TD) – conhecida também como diatomita, terra infusória ou *Kieselguhr* –, é uma sílica amorfa formada a partir do esqueleto de algas diatomáceas microscópicas, no entanto, outros componentes também fazem parte de sua constituição, tais como argilas, sais, óxidos metálicos e matéria orgânica (MO). As principais características deste mineral são granulometria fina com alta porosidade, permeabilidade, superfície específica e alta capacidade adsorbtiva, além de possuir excelente resistência térmica, baixa densidade e

reatividade química inerte com vários líquidos e gases (Alves et al., 2006; Bakr, 2010; Fields et al., 2003; Reka et al., 2021; Yuan et al., 2004). Por se originar de uma rocha sedimentar à base de dióxido de silício, na superfície específica da TD são formados grupos funcionais hidroxilas e sítios ácidos ainda pouco investigados de maneira sistemática (Bakr et al., 2010; Yuan et al., 2004).

A composição típica da TD, descrita na literatura, varia conforme seu local de origem, tipo de alga depositada e tempo de formação, e sua utilização (Linhares, 2018). Na Tabela 2 são apresentados dados de composição deste material oriundo de diferentes regiões do mundo. Verifica-se então que SiO_2 é o principal constituinte deste material, seguido da presença dos óxidos Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO e baixas quantidades de outros componentes minerais.

Tabela 2. Composição química da terra de diatomáceas/ diatomita em diferentes regiões do mundo.

CQ *	Região encontrada									
	Natal (BR) ¹	México 2,3	Jordânia 4	Argélia 5	Holanda 6	Egito 7	Turquia 8	Grécia 9	China 10	
SiO ₂	87,39	70,38	95,9	61,69	81,98	29,60	83,8	49,82	37,58	91,24
Al ₂ O ₃	5,80	13,52	2,39	20,74	2,46	2,57	9,7	1,01	5,23	2,29
Fe ₂ O ₃	0,52	3,37	1,09	8,32	1,19	1,08	2,4	0,67	1,10	1,61
CaO	0,21	0,66	0,68	0,21	12,63		0,6	18,71	32,99	0,22
TiO ₂	0,37	-	-	1,13	0,03	0,16	1,6	-	-	0,15
K ₂ O	0,34	0,30	0,33	4,01	0,10	0,39	1,0	-	0,03	0,42
MgO	0,22	0,42	0,29	2,06	0,99	5,78	0,6	1,34	0,74	-
V ₂ O ₅	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0,03	0,01	-	0,02	0,02	0,00	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO ₂	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	0,02	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	0,17	3,74	1,10	0,11	26,89	-	0,15	-	3,28
P ₂ O ₅	-	0,03	-	0,15	0,30	4,12	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	0,40	0,17	-	-	-	-	-
SO ₃	0,09	-	-	0,11	-	-	-	23,19	-	0,79
BaO	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-
Outros	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	8,8

* CQ: Composição Química (porcentagem de peso). **Referências:** ¹ Fontes (2010); ² Miretzky, Muñoz & Cantoral-Uriza (2011); ³ Flores-Cano et al. (2013); ⁴ Hamadneh et al. (2021); ⁵ Aouadja et al. (2020); ⁶ Nefzi et al. (2018); ⁷ Alyosef et al. (2014); ⁸ Erdem, Çölgeçen & Donat (2005); ⁹ Kastis et al. (2006); ¹⁰ Pookmanee et al. (2016).

Dadas as suas características físicas e químicas, a TD torna-se muito importante para a indústria de alimentos sendo comumente utilizada em processos de filtração, principalmente, durante a produção de bebidas, visando a clarificação e purificação do produto final de modo a não afetar suas propriedades organolépticas. No tocante a isso, na etapa de filtração/clarificação da cerveja, antes que esta possa seguir para a etapa de maturação, a vasta área de superfície e excessiva porosidade da TD atuará como uma barreira física retendo todo o particulado presente no líquido, reduzindo sua turbidez; dessa forma, seus poros acabam obstruindo mais rapidamente, diminuindo, assim, a vida útil deste material (Goulart, 2010; Goulart et al, 2011).

Para cada litro de cerveja produzido, gera-se cerca de 5 g de terra de diatomáceas residual (TDR) com 90 a 95% de umidade, teor de proteínas de 8 a 15%, aspecto viscoso a

fluido, odor característico e coloração variando do branco ao amarelo (ou castanho) acinzentado ou cinza escuro – essa variação de cor ocorre devido a quantidade de impurezas presentes, tais como óxido de ferro, cinzas vulcânicas, material carbonáceo, argila, entre outros (Engh, 2000; Mathias et al., 2014; Reka et al., 2021). Após seu uso como meio filtrante, a TD fica saturada de material orgânico como levedo, proteínas, polifenóis e algum outro material particulado oriundo das demais etapas de produção, gerando uma torta úmida cuja massa final é três vezes maior que a inicial, impossibilitando seu reuso. Ademais, mesmo que este material passe por tratamento específico para desobstrução de seus poros, ainda há, dentre outros fatores, o risco de contaminação da cerveja em um novo processamento utilizando a TD recuperada. Devido a isso, acaba se tornando um resíduo de baixo valor econômico, com potencial poluidor, por ser descartado inadequadamente no meio ambiente sem um tratamento prévio, sendo depositada, usualmente, em aterros sanitários, tornando o processo como um todo bastante oneroso (Aldana, Oliveira & Waldman, 2021; Goulart et al, 2011; Grego et al., 2017; Linhares, 2018; Mathias et al., 2014).

Apesar da TDR ser vista como um subproduto de baixo valor agregado, suas características tornam este resíduo uma fonte de matéria orgânica ao misturá-la ao solo (Briggs et al., 2004). Há décadas estudos vêm sendo realizados explorando as potencialidades da TD como tecnologia sustentável para uso em diversas áreas, tais como a construção civil (Alves et al., 2015; Betsuyaku, Junior & Valadão, 2017; Figueira, 2021) e industrial (Aouadja et al., 2020), na agricultura (Antunes & Dionello, 2021; Korunic & Fields, 2006) e como adsorvente eficiente para a adsorção de diferentes contaminantes presentes em meios aquosos, tal qual apresentado em trabalhos desenvolvidos por Hamadneh et al. (2021); Jemutai-Kimosop et al. (2019); Marín-Alzate et al. (2021); e Stromer, Woodbury & Williams (2018), onde os autores, respectivamente, avaliaram a capacidade que a TD em adsorver os metais La, Sm, Eu e Gd; medicamento de uso humano; Cu, Pb e Zn; e medicamento de uso animal.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local de execução dos ensaios de adsorção e caracterização dos resíduos

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Matéria Orgânica do Solo e Tratamento de Resíduos Agrícolas e Laboratório de Química e Poluição do Solo, no Departamento de Solos – Instituto de Agronomia, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Campus Seropédica (RJ).

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier foram também realizadas no Campus Seropédica, mais especifica e respectivamente, no Laboratório Multiusuário do Núcleo de Pesquisa em Qualidade da Madeira, no Departamento de Produtos Florestais – Instituto de Florestas/UFRRJ e Laboratório de Espectroscopia Vibracional, no Departamento de Química – Instituto de Química/UFRRJ.

Os resíduos, bagaço de malte e terra de diatomáceas residual, foram obtidos na Cervejaria Ambev, sediada na Zona Oeste do município do Rio de Janeiro.

3.2 Caracterização dos meios adsorventes

Por serem escassos estudos envolvendo bagaço de malte e terra de diatomáceas residual como tecnologias sustentáveis para o tratamento de contaminantes presentes em meios aquosos (através do processo de biossorção, por exemplo), no Brasil, os resíduos foram caracterizados quimicamente, antes do estudo de avaliação do potencial de uso como adsorventes na sorção dos metais pesados Pb, Cu e Cd.

Os resíduos cervejeiros foram utilizados em suas versões “brutas”. No entanto, a terra de diatomáceas residual foi submetida à drenagem, seguida de secagem em casa de vegetação para remoção do excesso de umidade. Enquanto o BM foi previamente submetido à secagem em estufa a 45 °C e, subsequentemente, moído em moinho de facas tipo willey e peneirado, em peneira de 500 µm, para remoção das impurezas ainda presentes e para que houvesse uma maior abrangência de sua área de superfície específica, conforme visto na Figura 5-(A).

Todas as análises foram realizadas em triplicata.



Figura 5. Resíduos cervejeiros avaliados na pesquisa: (A) Bagaço de malte antes do peneiramento; (B) Bagaço de malte após peneiramento (resíduo utilizado na pesquisa) e; (C) Terra de diatomáceas residual – TDR.

3.2.1 Análise de carbono e nitrogênio nos resíduos cervejeiros

As amostras dos resíduos cervejeiros foram finamente moídas ($< 250 \mu\text{m}$) (Smith & Myung, 1990) para a determinação do C, N. Foi pesada uma alíquota contendo, aproximadamente, 10 mg do resíduo finamente moído. A determinação do carbono e nitrogênio foi feita por combustão total com auxílio de um analisador automático CHN da marca Perkin Elmer. Os resultados de C e N, referentes ao bagaço de malte, foram obtidos por meio dos dados levantados por Figueiredo (2023).

3.2.2 pH dos resíduos cervejeiros

O valor de pH foi mensurado em água destilada com auxílio de um pHmetro de bancada modelo mPA-210, a temperatura de 24°C , conforme o Método 9045D (USEPA, 2004). Onde, 1 g dos resíduos foram pesados em tubos falcons, diluídos em 20 mL da água destilada e agitados em mesa agitadora modelo MA 138/CFT/UN, durante 5 minutos, a 120 rpm. Após a agitação, as amostras foram colocadas em repouso, para decantação do particulado suspenso, por 2 horas; em seguida, ocorreu a leitura em pHmetro calibrado com soluções tampão pH 4,0; 7,0 e 10,0. O ensaio foi realizado em triplicata e tirou-se a média dos resultados.

3.2.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) dos resíduos cervejeiros

A metodologia utilizada para determinação do ponto de carga zero na terra de diatomáceas residual e bagaço de malte é uma versão adaptada e atualizada por Pérez, Campos & Teixeira (2017) e apresentada por Barreto (1986). Este método consiste em pesar 1 g de resíduo em 45 béqueres de 25 mL, demarcá-los e ordená-los em três fileiras de 15 béqueres. Em seguida, adiciona-se KCl em diferentes concentrações ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,004 \text{ mol L}^{-1}$) às amostras, do seguinte modo: 10 mL da solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ aos béqueres da primeira fileira, 10 mL da solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ aos da segunda fileira e 10 mL da solução $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ aos béqueres da terceira fileira. Logo após, as amostras recebem soluções de HCl e NaOH com concentrações pré-estabelecidas de $0,1 \text{ mol/L}$ e são avolumadas até atingirem 20 mL adicionando-se água deionizada (conforme esquema apresentado na Tabela 3). Os béqueres medianos (contendo as amostras de número 8) são chamados de zero, pois recebem apenas solução de HCl ou NaOH e água deionizada. Por conseguinte, as amostras são deixadas em equilíbrio durante 24 horas e agitadas ocasionalmente para que a reação de troca atinja seu equilíbrio. Ao final deste período, o pH das suspensões foram aferidos e as amostras tituladas com as soluções de HCl e NaOH visando atingir pH neutro (7). Após todo o procedimento, traçou-se três curvas, correspondentes a cada fileira supracitada, através da diferença entre ΔpH em função do pH inicial da solução; o ponto de cruzamento comum às três curvas corresponde às adsorções iguais de H^{+} e OH^{-} e, portanto, o ponto de carga zero dos resíduos.

Tabela 3. Esquema de preparo das soluções para análise de PCZ nos resíduos cervejeiros.

Béquer	Solução	Vol. KCl (mL)	Vol. Solução (mL)	Vol. AD (mL)*
1	HCl 0,1 mol L ⁻¹	10	3,0	7,0
2	HCl 0,1 mol L ⁻¹	10	2,5	7,5
3	HCl 0,1 mol L ⁻¹	10	2,0	8,0
4	HCl 0,1 mol L ⁻¹	10	1,5	8,5
5	HCl 0,1 mol L ⁻¹	10	1,0	9,0
6	HCl 0,1 mol L ⁻¹	10	0,5	9,5
7	HCl 0,1 mol L ⁻¹	10	0,25	9,75
8	**	10	-	10
9	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	10	0,25	9,75
10	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	10	0,5	9,5
11	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	10	1,0	9,0
12	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	10	1,5	8,5
13	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	10	2,0	8,0
14	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	10	2,5	7,5
15	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	10	3,0	7,0

* Volume de água deionizada; ** Cada amostra de número oito recebe a solução de KCl correspondente à sua fileira: (F1) 0,2 mol L⁻¹, (F2) 0,02 mol L⁻¹ ou (F3) 0,004 mol L⁻¹.

Fonte: Adaptado de Pérez, Campos & Teixeira (2017).

3.2.4 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 4.000–400 cm⁻¹, usando o modo Attenuated Total Reflectance (ATR), em espectrômetro de infravermelho da marca BRUKER, modelo VERTEX 70, e software Opus - versão 6.5.

3.2.5 Estudo de adsorção e dessorção de metais nos adsorventes

As análises de adsorção e dessorção de Pb, Cu e Cd foram realizadas por meio de ensaios do tipo Batch, onde uma amostra de resíduo e uma solução com concentração conhecida são misturadas durante um período pré-estabelecido; em seguida submetida à processos de separação líquido-sólido para que, por conseguinte, seja determinada a concentração da solução na fase líquida, conforme Harter & Naidu (2001).

Para a realização dos estudos de sorção dos metais pesados, foram preparadas soluções com concentrações de 0, 30, 60, 120, 200 e 280 mg L⁻¹ de Pb(NO₃)₂, 0, 30, 60, 200 e 280 mg L⁻¹ de CuCl₂, e 0, 38, 46, 58, 82, 130 e 288 mg L⁻¹ de CdCl₂. Todas as soluções foram preparadas utilizando KCl a 0,02 mol L⁻¹. Em tubos tipo falcon, pesou-se 1 g dos resíduos cervejeiros que, posteriormente, foi colocado em contato com 20 ml das soluções metálicas. Por apresentarem valores elevados de pH, estes foram ajustados para uma faixa entre 5,0 e 6,5 (faixa considerada ideal para eficiência do processo) usando soluções HCl a 0,1, 1,0 e 10 mol/L. As amostras foram então agitadas com as soluções durante um período de 20h, a uma rotação de 120 rpm, seguidos de 15 minutos de centrifugação a 3000 rpm. Por conseguinte, os sobrenadantes foram filtrados e armazenados em frascos plásticos opacos para posterior determinação dos teores de Pb, Cu e Cd por espectrometria de absorção atômica, marca Varian SpectrAA 55B, no Departamento de Solos da UFRRJ. Após esta etapa, foi adicionado à massa remanescente dos tubos falcons 20 mL de KCl 1 mol L⁻¹, a fim de promover a dessorção dos metais anteriormente adicionados através das soluções de Pb(NO₃)₂, CuCl₂ e CdCl₂; a seguir foram novamente agitadas durante 20h, centrifugados e filtrados, e os sobrenadantes armazenados para determinação do teor de metais por espectrometria de absorção atômica.

3.2.6 Isotermas de adsorção

Foram calculados os teores de metais adsorvidos (q) nos resíduos, cujo cálculo foi realizado pela diferença entre a concentração inicialmente adicionada (C_i) e a concentração de equilíbrio (C_e), multiplicados pelo fator de diluição (FD).

$$q_1 = (C_{i1} - C_{e1}) \times FD$$

Onde: q_1 = quantidade do metal adsorvido no adsorvente (mg kg^{-1}); C_{i1} = Concentração do metal inicialmente adicionada (solução) (mg L^{-1}); C_{e1} = Concentração de equilíbrio (mg L^{-1}); FD (Fator de diluição) = Volume da solução/massa utilizada.

O teor de metal adsorvido especificamente (complexos de esfera interna) foi determinado pela equação:

$$q_2 = (C_{i1} - C_{ef}) \times FD$$

Onde: C_{ef} = C_e obtido na primeira etapa (C_{i1}) + C_e obtido na segunda etapa (dessorção).

A quantidade de complexos de esfera externa foi determinada pela diferença entre a adsorção total e a adsorção específica ($q_1 - q_2$).

3.2.7 Escolha do modelo de isoterma de adsorção

O programa ISOFIT foi utilizado para definir o modelo mais adequado para descrever a interação dos metais Pb, Cu e Cd com os resíduos, para tal, foram determinados os parâmetros de dez diferentes equações isotérmicas por meio do ISOFIT versão 1.2 (Mattot e Rabideau, 2008). A partir dos parâmetros foi possível prever a capacidade adsorviva de cada metal. Os modelos de adsorção avaliados no trabalho foram: a) Isoterma de Langmuir; b) Isoterma BET; c) Isoterma de Freundlich; d) Isoterma Linear; e) Isoterma de Langmuir – Freundlich (LF); f) Isoterma Toth; g) Langmuir com Particionamento Linear – LP e h) Freundlich com Particionamento Linear – FP.

A comparação dos modelos isotérmicos foi realizada por meio do coeficiente de determinação (R^2), do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) que apresente menor valor AIC, variação de Akaike (ΔAICc) que apresente valor $\leq 2,0$ e ponderação de Akaike (AICw) cujo valor seja o mais próximo de 1.

3.2.8 Caracterização morfológica dos adsorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da morfologia dos resíduos foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram analisadas amostras de bagaço de malte e terra de diatomáceas residual em suas versões “brutas” (antes do processo de adsorção) e nas concentrações metálicas 0 mg L^{-1} (Pb, Cu e Cd), e as melhores concentrações após a adsorção, 280 mg L^{-1} (Pb e Cu) e 130 mg L^{-1} (Cd), com aumentos variando entre 60x até 8.000x. Para a obtenção das imagens utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Hitachi, modelo TM-3000, com voltagem de aceleração de 15kV e ampliação de até 30.000 vezes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos bioissorventes

Na Tabela 4 são apresentados os percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), obtidos por meio de análise elementar para ambos os resíduos cervejeiros, bem como da relação C:N e dos valores de pH.

Tabela 4. Caracterização da terra de diatomáceas residual e do bagaço de malte “bruto”.

Resíduos	pH	C (%)	N (%)	C:N
Terra de diatomáceas residual	10,28±0,02	0,125±0,02	0,0175±0,005	7
Bagaço de malte	7,18±0,17	47,36±0,05*	4,00±0,07*	12

Nota: C:N= Relação Carbono/Nitrogênio; Média e Desvio padrão com 4 repetições para cada amostra.

* Figueiredo (2023).

A análise elementar realizada na TDR foi de 0,125 (C) e 0,0175% (N), valores muito próximos de 0 (zero). O valor de N na terra de diatomáceas residual, reportado por Lopes (2020), foi o mesmo que o apresentado neste estudo, no entanto, o valor de C foi muito acima (1,14%). Estes resultados de carbono e nitrogênio na TDR é algo característico da terra de diatomáceas (TD) que é composta, majoritariamente, por dióxido de silício, e óxidos de alumínio e ferro (Lutynski, Sakiewicz & Lutynska, 2019) e, contendo, consequentemente, baixas concentrações dos elementos supracitados. A relação C:N para BM (12) e TDR (7) foi semelhante aos valores alcançados por Lopes (2020), sendo eles: 11 (BM) e 7 (TDR); onde, o valor do BM se encontra dentro do descrito na literatura, conforme aponta Assandri et al. (2021). O bagaço de malte, por sua vez, apresentou teores de C e N de 47,36 e 4%, respectivamente, valores semelhantes aos obtidos por Borél (2018) que foi de 47,61% e 3,81%, e Lopes (2020) que foi de 46,92 (C) e 4,35% (N). Este resultado obtido para o BM destaca a alta concentração de N, com valores próximos ao obtido para a torta de mamona (aproximadamente 5% de N) e girassol (4%) por Pereira, Ferrai & Zonta (2016).

A relação C:N, de forma geral, é um importante indicador da decomposição de resíduos com potencial de uso na agricultura, fornecendo informações acerca da sua humificação no solo (Moraes et al., 2015; Silva, 2017). Dito isso, a relação C:N para BM (12) e TDR (7) foi semelhante aos valores alcançados por Lopes (2020), sendo eles: 11 (BM) e 7 (TDR); onde, o valor do BM se encontra dentro do descrito na literatura, conforme aponta Assandri et al. (2021).

Na literatura, para além do seu potencial de utilização em outras vertentes, os resíduos cervejeiros avaliados neste trabalho também apresentam resultados promissores para uso agrônômico. Quanto a TD, por exemplo, Braga (2016) observou em seu trabalho que substratos provenientes de vermicomposto com lodo de esgoto, resíduos de podas de jardinagem e terra de diatomáceas propiciaram condições físicas e químicas adequadas para a produção de mudas de eucalipto apresentando resultados próximos aos substratos comerciais. Mukerabigwi et al. (2015) mostraram que substratos produzidos a partir da junção de diferentes biopolímeros com diatomita para revestir grânulos de fertilizante de ureia tiveram excelente propriedade de liberação lenta de nutrientes e boa capacidade de reter água, sugerindo que este subproduto pode melhorar o uso do fertilizante em cultivos agrícolas e hortícolas. Enquanto Kuzina, Arefyev & Kuzin (2021) demonstraram que a combinação diatomita e esterco teve influência significativa na fertilidade de solo Chernossolo e no aumento do rendimento das culturas de alho e cenoura.

Referente ao BM, resultados apresentados por Maeda et al. (2006) demonstraram que o uso de substratos a partir de resíduos de serragem de madeira, bagaço de malte e composto de esterco caprino promoveram o crescimento de mudas de espécies florestais independente da utilização de adubação de base. Malta & Cury (2021) comprovaram que a aplicação de composto orgânico proveniente da compostagem de bagaço de malte e restos de capina na adubação de plantas de pinhão-mansão, salsa-lisa e milho promoveu o crescimento destas plantas. Almeida et al. (2021), ao caracterizarem compostagem de bagaço de malte e cama de aviário com e sem adição de gesso de jazida, observaram que ambos os compostos apresentaram tendência em produzir volumes mais elevados de compostos organominerais com alcalinidade próxima ou inferior à dos compostos orgânicos, porém, com elevada salinidade; assumindo, então, que os compostos podem ser utilizados como substratos agrícolas.

Além do evidente potencial agrícola supracitado, devido a composição destes resíduos, uma alternativa sustentável para a sua reinserção na cadeia produtiva seria utilizar a TDR e o BM como biossorventes para o tratamento de efluentes contendo metais pesados. Em estudo avaliando a diatomita natural como um meio adsorvente para a remoção de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni e Zn presentes em soluções aquosas, ElSayed (2018) comprova sua eficiência como adsorvente com potencial de utilização no tratamento de água e águas residuárias. Fontana, Peterson & Cechinel (2018) avaliaram o bagaço de malte como biossorvente na adsorção de Fe e Mn presentes em águas subterrâneas para o consumo humano, animal e o abastecimento industrial, e comprovaram sua eficiência como uma tecnologia alternativa para o tratamento de águas contaminadas por íons metálicos. Apesar dos resultados descritos na literatura, se faz necessário maiores estudos sobre a capacidade de retenção de metais por estes materiais, além da exploração dos mecanismos que regem o processo de adsorção, sendo estas algumas das motivações para o presente estudo.

4.1.1 pH e Ponto de Carga Zero

O pH é um importante fator que influencia diretamente no processo de sorção, por determinar a intensidade das forças de interação entre íons metálicos e meio adsorvente. Uma vez que existem faixas ótimas de pH para que as reações ocorram de maneira adequada, faz-se necessário conhecer o pH do material sólido a ser estudado e, dependendo do seu valor, corrigi-lo. A terra de diatomáceas residual utilizada neste estudo é oriunda do México e apresenta pH alcalino de 10,28 (Tabela 4), resultado próximo a este foi observado por Lopes (2020) com valor de pH de 9,90. Esta faixa de pH é esperada para uma terra de diatomáceas oriunda desta região, conforme descrito por Korumc & Ormesher (1998) que observaram valor de pH de 8,5 e Dessalew et al. (2018) que observaram valor de pH de 8,79. Em muitos casos, dependendo dos países nos quais a TD é encontrada o valor de pH varia, bem como sua composição (como pode ser visualizado na Tabela 2). Ao caracterizarem a terra de diatomáceas oriunda da Austrália, Índia, Marrocos e Turquia, Sandhya, Prakash & Meunier (2018), Kumar & Gupta (2021), Hanane et al. (2022) e Erdem, Çölgeçen & Donat (2005) obtiveram os respectivos valores de pH: 9,21; 8,68; 7,61 e 4,85.

O bagaço de malte apresentou valor de pH próximo do neutro (7,18) (Tabela 4), resultado este que não era o esperado, sabendo-se que a cerveja é um produto levemente ácido, cujo mosto apresenta um valor entre 5,0 e 6,0 (às vezes 4,5 e 6,0), faixa adequada para as reações enzimáticas. No entanto, este resultado pode estar relacionado, por exemplo, às características da matéria-prima utilizada e/ou ao armazenamento do BM após o processamento da cerveja. De acordo com Assandri et al. (2021), os valores de pH para este resíduo descritos na literatura variam entre 3,8 e 6,9, e podem ser observados em trabalhos como de Bortoli, Bachmann & Beltrame (2022); Lopes (2020); Fontana & Cechinel (2016); e Aboukila et al.

(2018) com valores de pH de 6,57; 5,64; 5,9 e 4,2, respectivamente. Por outro lado, Izinyon, et al. (2016) obtiveram, pH neutro na faixa de 7,7, que é próximo ao resultado desta pesquisa.

O ponto de carga zero é um importante parâmetro responsável por estimar as cargas positivas e negativas presentes na superfície de meios adsorventes em função do pH; sendo assim, quando estas forem iguais, o meio sólido apresentará cargas elétricas nulas, ou seja, a sua carga de superfície é zero. Quando o pH do adsorvente for menor que o seu PCZ, este terá cargas positivas em sua área de superfície, apresentando capacidade de trocas aniônicas; quando o oposto ocorre, isto é, o valor de pH do adsorvente for maior que o PCZ, o sólido apresentará capacidade de trocas catiônicas, pois estará carregado negativamente (Barreto, 1986; Fagnani et al., 2017; Raij, 1973). As Figuras 6 e 7 mostram os gráficos referentes a carga superficial da TDR e do BM, respectivamente; os valores foram determinados por meio da diferença entre ΔpH em função do pH inicial.

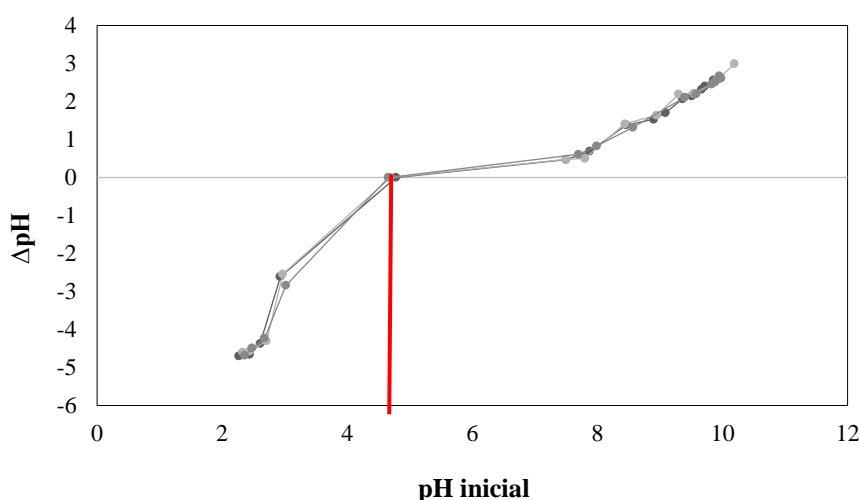


Figura 6. Determinação do ponto de carga zero da terra de diatomáceas residual.

O pH_{pcz} referente à TDR apresentou uma tendência para realização de adsorção do tipo catiônica ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), onde o valor de pH do resíduo foi de 10,28 e o seu PCZ de 4,7. Resultados semelhantes a este foram encontrados por Jaramillo-Fierro, González & Medina (2021) com valor de PCZ igual a 4,4, e Chang et al. (2020) com pH_{pcz} de 4,5. Na literatura, os valores de PCZ são diversos para a terra de diatomáceas, resultando em uma ASE com cargas positivas ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), como descrito por Wu et al. (2013); Izuagie et al. (2015); Xiang et al. (2023); e Flores-Cano et al. (2013), com valores de PCZ de 5,2; 8,68; 9,84 e 10,2, respectivamente. A literatura também apontou uma ASE repleta de cargas negativas, conforme apresentado por Semião, Haminiuk & Maciel (2019) em terra de diatomáceas residual com valor de PCZ de 6,75, e Piri et al. (2020) com valor de PCZ de 5,5 para diatomita.

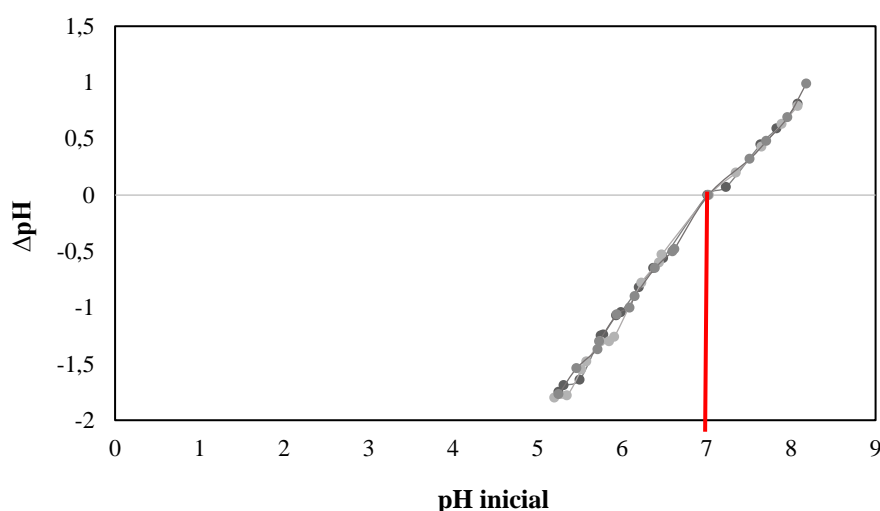


Figura 7. Determinação do ponto de carga zero do bagaço de malte.

O bagaço de malte, tal qual a TDR, apresentou carga superficial negativa, favorecendo uma adsorção catiônica. O pH do resíduo foi de 7,18 e o pH_{pcz} 7 (pH do resíduo > pH_{pcz}). Um resultado de pH_{pcz} próximo a este valor (6,75) foi observado por Da Silva, Zanutto & Pietrobelli (2019). Outros valores encontrados na literatura, que descrevem o mesmo tipo de adsorção obtida neste estudo são apontados, respectivamente, por Juchen et al. (2018), Bortoli, Bachmann & Beltrame (2022) e Franciski (2018): 5,4, 6,41 e 8,4. Os resíduos orgânicos possuem valores de pH_{pcz} diversos, na Tabela 5 são apresentados alguns resultados para diferentes biomassas e os obtidos neste estudo.

Tabela 5. Valores de pH_{pcz} de diferentes resíduos.

Resíduo	pH _{PCZ}	Referência
Terra de diatomáceas residual	4,7	Este trabalho
Bagaço de malte	7,0	Este trabalho
Levedura	6,98	Semião, Haminiuk & Maciel (2019)
Serragem de madeira	3,42	Bakatula et al. (2018)
Bagaço de cana-de-açúcar	4,69	Kerrou et al. (2021)
Carvão de sabugo de milho	7,55	Fodeke & Ayejuyone (2021)
Casca de coco	4,61	Villa & Anaguano (2013)
Casca de arroz	5,40	Villa & Anaguano (2013)
Carvão de caroço de açaí	3,60	Coelho (2018)
Composto	6,53	Pennanen et al. (2020)
Café	6,6	Minh & Lebedeva (2018)

4.1.2 Caracterização dos grupamentos funcionais presentes na TDR e BM

Os resultados apresentados no item anterior (4.1.1) com relação aos valores de pH e de pH_{pcz} foram importantes para confirmar que ambos os resíduos (TDR e BM) possuem superfície específica com cargas elétricas negativas. Esse resultado é importante para essa pesquisa porque demonstra o potencial desses resíduos em reter metais. A técnica FTIR foi utilizada para identificar os principais grupos funcionais presentes nos resíduos cervejeiros "brutos", antes dos processos de adsorção/ dessorção com metais. Na Figura 8, são observadas

diferentes bandas características da TD, na amostra de TDR, com potencial de interagir com íons metálicos.

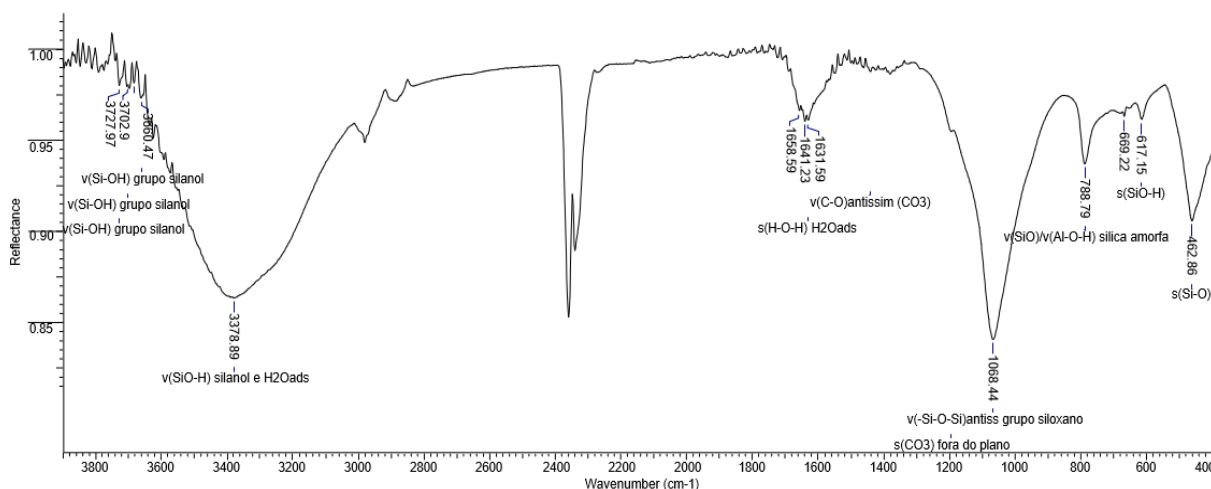


Figura 8. Identificação das vibrações da banda do espectro FTIR da terra de diatomáceas residual.

A região nas faixas 3727.97, 3702.90 e 3660.47 cm^{-1} corresponde ao grupo silanol (Si–OH) (Al-Ghouti et al., 2003; Gong et al., 2019; Khraisheh et al., 2005), que ocorre com frequência na superfície da terra de diatomáceas *in natura* e cuja concentração pode ser controlada pela hidratação ou desidratação da TD (Wang, 2011). Em 3378.89 e 617.15 cm^{-1} , observa-se a presença de grupo silanol (Si–OH) e água absorvida (Hamadneh et al., 2021) e grupo silanol, respectivamente; enquanto a banda 1631.59 cm^{-1} representa vibrações de estiramento H–O–H de água absorvida (Reka et al., 2021; Sosa et al., 2019). A banda na faixa 1068.44 cm^{-1} indica uma vibração anti-simétrica do grupo siloxano (–Si–O–Si) (Sosa et al., 2019; Zhang et al., 2015). A banda na faixa 788.79 cm^{-1} está associada a sílica amorfa (SiO–Al–O–H) na amostra de TDR (Flores-Cano et al., 2013; Reka, Pavlovski & Makreski, 2017); e a banda 462.86 cm^{-1} corresponde a Si–O, que faz parte dos grupos estruturais da TD (Sosa et al., 2019); estes resultados ratificam o baixo teor de C e N no material estudado.

O fato de a sílica que compõe a terra de diatomáceas ser amorfa e a sua composição variar conforme a região na qual é encontrada (Tabela 2), resulta que os grupamentos funcionais presentes na superfície da TD também variam, no entanto, a predominância dos grupos silanol e siloxano é algo inerente a este material.

Na Figura 9 são observados os principais grupos funcionais presentes na superfície do BM que, dada a sua composição (Tabela 1), possui uma vasta quantidade de grupos lignocelulósicos, característico de materiais ricos em lignina, celulose e hemicelulose. Por meio da análise de FTIR pode-se visualizar a heterogeneidade de sítios ativos na área de superfície desse resíduo.

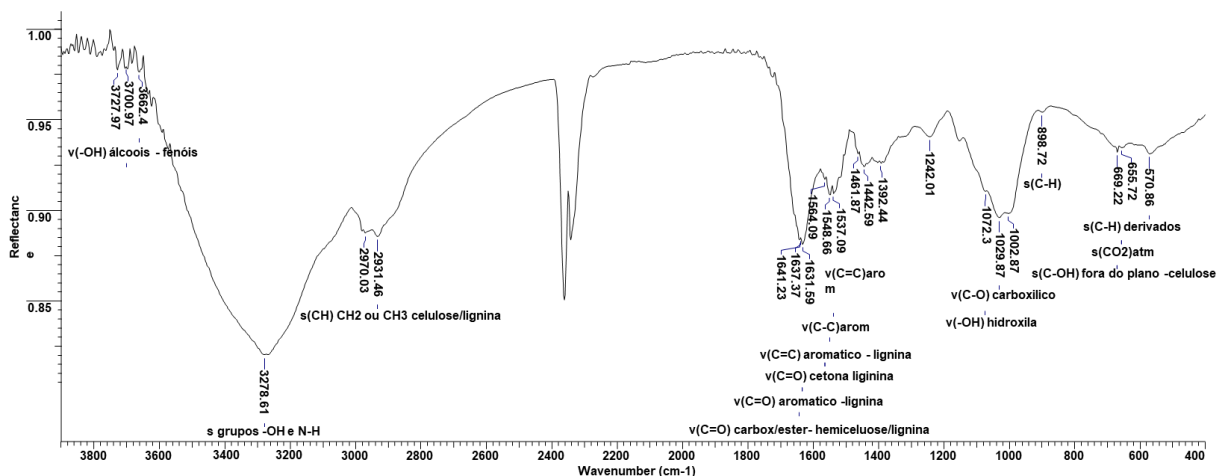


Figura 9. Identificação das vibrações da banda do espectro FTIR do bagaço de malte.

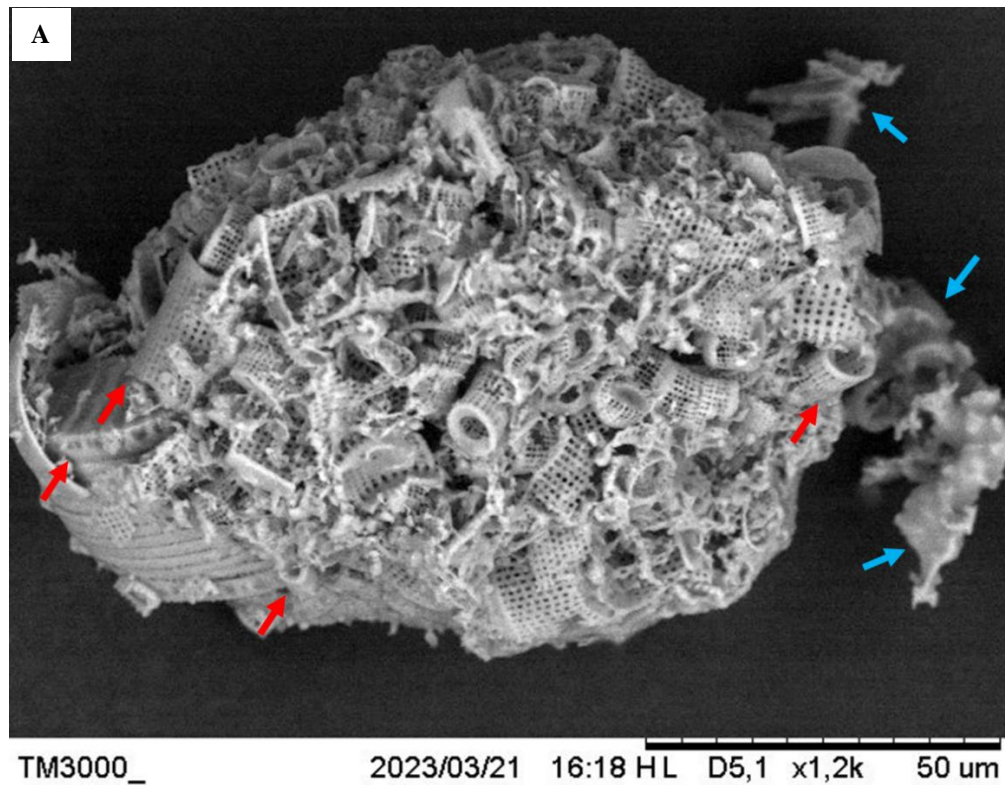
A região nas faixas de 3727.97 cm^{-1} e 3700.97 cm^{-1} e 3662.40 cm^{-1} indica a existência de grupos funcionais --OH , e a presença de grupamentos álcoois e fenóis, na superfície do BM (Li et al., 2018; Saleh et al., 2020). Em 3278.61 cm^{-1} , as vibrações correspondem ao estiramento H, referente aos grupos --OH presentes na celulose, hemicelulose e lignina do BM (carboidratos, ácidos carboxílicos, álcool aromáticos, alceno, ésteres e cetona); ou N--H , do grupo amina (Iadecola et al., 2022; Kalak, Walczak & Ulewicz, 2021; Saleh et al., 2020; Sidi-Yacoub et al., 2019; Yang, 2007). As faixas 2970.03 e 2931.46 cm^{-1} corresponde aos alcanos (C--H), com vibrações de estiramento de cadeias alifáticas (CH_2 ou CH_3) que pertencem a celulose, hemicelulose e/ou lignina (Ferraz et al., 2015; Fontana et al., 2016; Iadecola et al., 2022). A região nas faixas de 1641.23 , 1631.59 e 1548.66 cm^{-1} é característica do grupo carbonila (C=O) – que apresenta um sítio potencialmente reativo, como o Ácido de Lewis, encontrados em hemicelulose e/ou lignina (éster e ácidos carboxílicos, além de cetonas e aldeídos) e ao grupo carbonila (C=O) em anéis aromáticos presentes na lignina (Amorim, 2019; Ferraz et al., 2015; Fontana et al., 2016). Em 1548.66 , 1537.09 e 1461.87 cm^{-1} , estas bandas são características de estiramentos de ligações (C=C) e (C--C) em anéis aromáticos encontrados na lignina (Borel et al., 2020; Ferraz et al., 2015; Fontana et al., 2016; Franciskiewicz, Nicolin & Souza, 2020). Na banda 1242.01 cm^{-1} há vibrações de (C--OH), em celulose, e (C--H) aromático, em lignina; fora do plano, há vibrações de (C--OH) em celulose, na banda 669.22 cm^{-1} (Franciskiewicz, Nicolin & Souza, 2020). As bandas nas faixas 1002.87 , 1029.87 , 1072.30 e 898.72 cm^{-1} estão associadas com a celulose, hemicelulose e lignina presentes no BM, com estiramentos de ligações (C--H), grupos carboxílicos (C--O), (--OH), álcoois alifáticos e carboidratos (C--O--C) de polissacarídeos (Borel et al., 2020; Iadecola et al., 2022; Juchen et al., 2018).

4.1.3 Avaliação morfológica da TDR e do BM

A terra de diatomáceas é uma rocha sedimentar de textura fina, rica em sílica biogênica com alto teor de sílica amorfa natural (essa sílica amorfa está, principalmente, na forma de frústulas (esqueletos das diatomáceas)), que, além de ser extremamente porosa, possui uma estrutura bastante intrincada (Kastis et al., 2006; Wang, 2011). A Figura 10 (A e B) mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada na TDR “bruta”, antes do processo de adsorção de metais. Nelas, pode-se observar a presença de uma variedade de frústulas de diatomáceas com variação morfológica e a presença de material amorfo circundando-as. A maioria das frústulas visualizadas na TDR tem geometria cilíndrica e circular (livres ou presas

através de suas valvas e/ou espinhos) e penada, ambas com dimensões diferentes e poros uniformemente divididos e visíveis na superfície que lembra a estrutura de favo de mel.

Em trabalhos como de Slebi-Acevedo et al. (2021), Khraisheh et al. (2005), Bello, Adegoke & Oyewole (2014), Hanane et al. (2022) e Xiong & Peng (2008) foram encontrados resultados similares de morfologia, no entanto, as diatomáceas não se encontravam intrincadas e envolvidas por uma camada amorfa como nas imagens abaixo; assim, é possível ter uma melhor visualização da morfologia das frústulas isoladas.



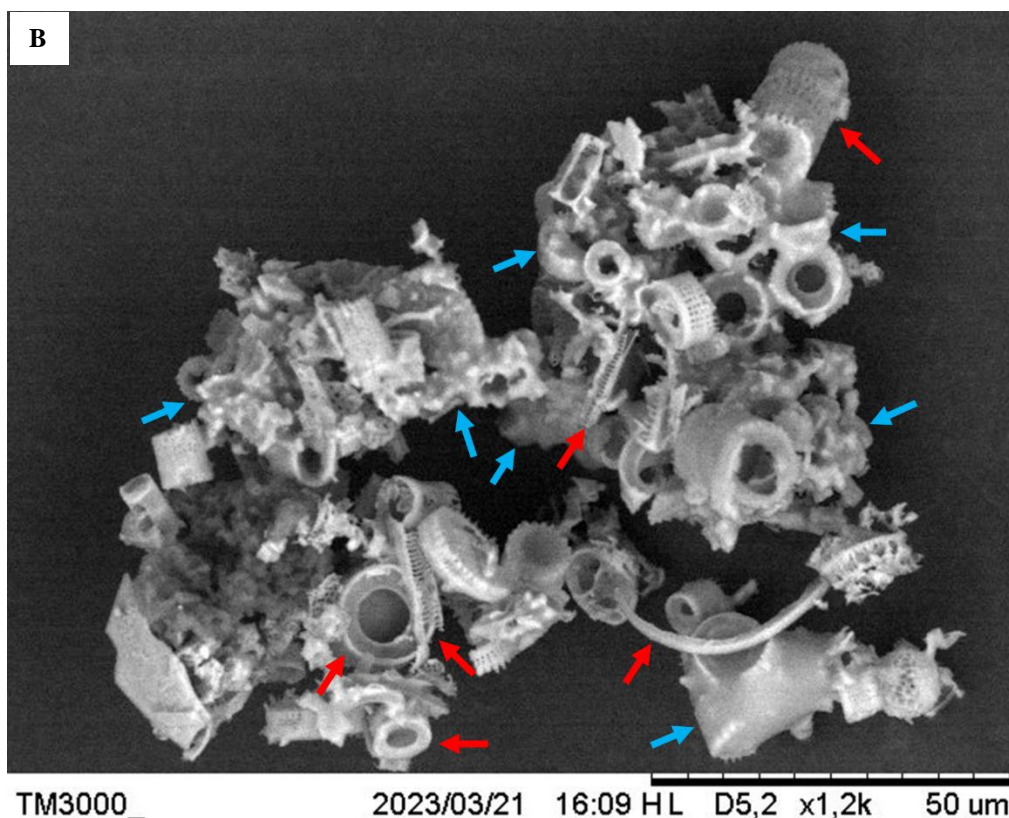


Figura 10. MEV da terra de diatomáceas residual “bruta”: (A-B). Aumento de 1200x.

A Figura 11 (C, D e E), mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada na TDR após a adsorção de Cd, Cu e Pb. Em ambas as imagens é notório o padrão de interação entre adsorvato-adsorvente, onde a grande maioria dos íons metálicos são atraídos para o material amorfo que envolve as frústulas e, em menor proporção, os MPs ficam retidos nos poros e/ou nas valvas das diatomáceas. Os meios adsorventes amorfos, que contém sílica em sua composição, possuem, além de uma grande área de superfície (em torno de 200-1000 m²/g), uma vasta distribuição de poros, medindo de poucos nanômetros a até 1 micrômetro (Curbelo, 2002). O comportamento entre adsorvato e meio adsorvente pode ser explicado, provavelmente, por meio dos grupos ativos inerentes à TD, e encontrados na TDR, e à predominância de cargas negativas em sua superfície, mais predominantemente na parte amorfa do material.

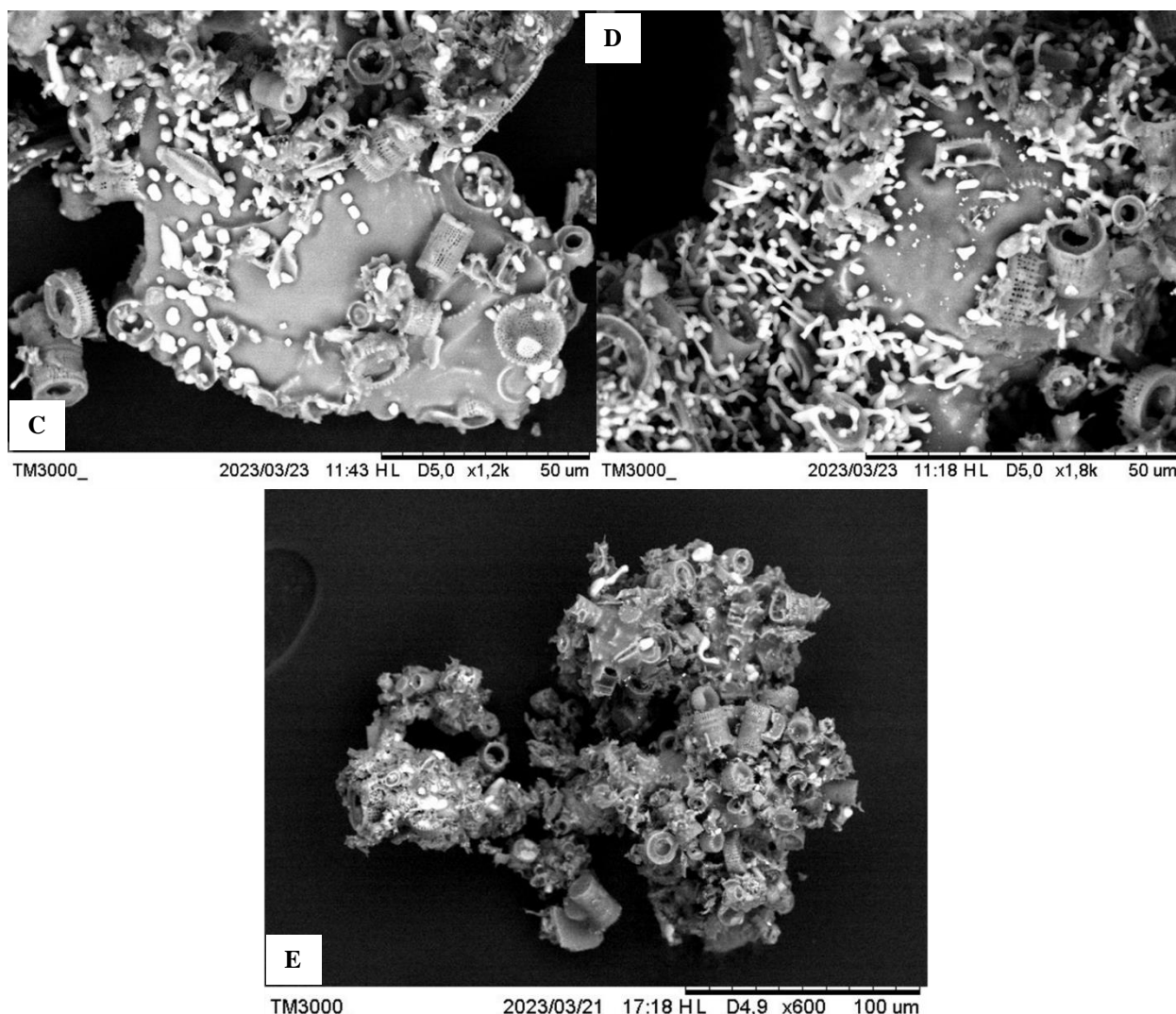


Figura 11. MEV da terra de diatomáceas residual após a adsorção de Cd (C) – 1200x, Cu (D) – 1800x e Pb (E) – 600x.

O bagaço de malte, por ser uma biomassa lignocelulósica constituída por celulose, hemicelulose e lignina, apresenta variações estruturais inerentes ao tipo do material (Pimenta, 2022). A Figura 12 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura do BM antes do processo de adsorção.

Na imagem MEV da Figura 12 (F) é possível observar que a área de superfície do BM possui uma estrutura parcialmente lisa com a presença de pontos de erupção que, de acordo com Borél (2018), são poros preenchidos. Essa característica rugosa da ASE do BM, dependendo do adsorvato a ser adsorvido no processo, pode favorecer a adsorção de metais (Melo et al., 2019). Esse tipo de morfologia foi relatado por Rafael (2015), Melo et al. (2019), Delgobo & Corrêa (2019), Paula (2021) e Mussatto, Dragone & Roberto (2006). Em corte transversal são observados os poros e os filamentos fibrosos que compõem o interior do BM (Figura 12 (G e H)), respectivamente. Estes resultados são semelhantes aos observados por Mello & Mali (2020), Fontana & Cechinel (2016) e Marchese (2019).

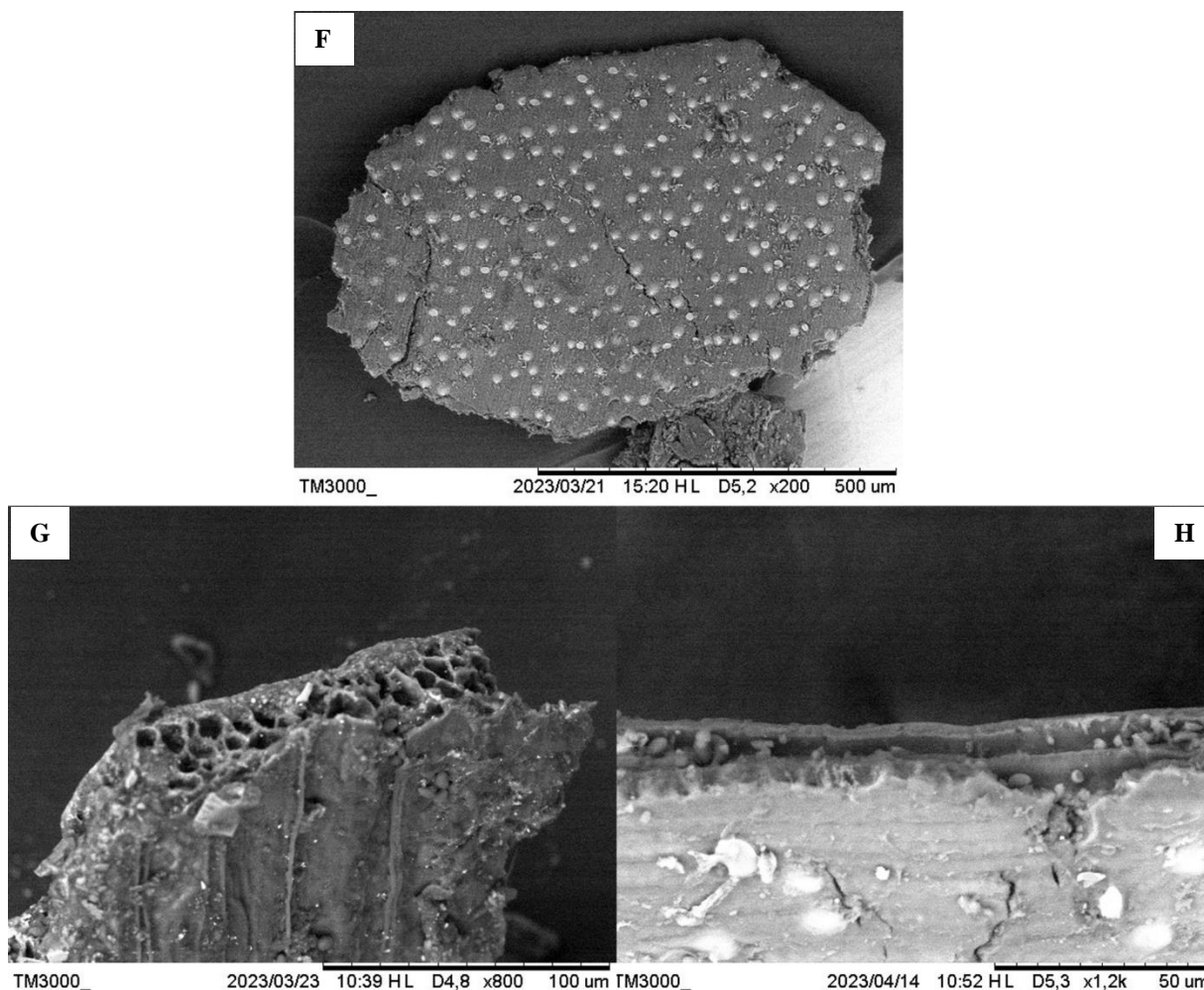


Figura 12. MEV do bagaço de malte “bruto”: (F) área de superfície – 200x, (G) poros – 800x e (H) fibras do resíduo – 1200x.

A Figura 13 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada no BM após a adsorção de Cd, Cu e Pb. Nas imagens (I) e (J), é possível observar que a área de superfície do BM é bem expressiva, favorecendo a aderência de Cd apenas nesta região. A adsorção de Cu concentrou-se, em grande parte, dentro dos poros, seguida de retenção na superfície e fibras (Imagens K e L). Enquanto isso, a adsorção de Pb ocorreu quase que exclusivamente nos poros do BM, seguida pela sua área de superfície (Imagens M-N); na imagem (N) é possível ter um vislumbre da forma como os íons de Pb (em tom de branco brilhante) foram fortemente atraídos para os poros e a área de superfície do resíduo fixando-se neste como um todo, como uma espécie de película, diferentemente do que aconteceu com o Cu, que penetrou os poros e se alojou apenas naquela região. Por meio da análise de MEV, pode-se notar também que não houve alteração morfológica significativa no BM durante a adsorção de metais, algo relatado por Rafael (2015) e Delgobo & Corrêa (2019) em seus trabalhos envolvendo adsorção de corantes.

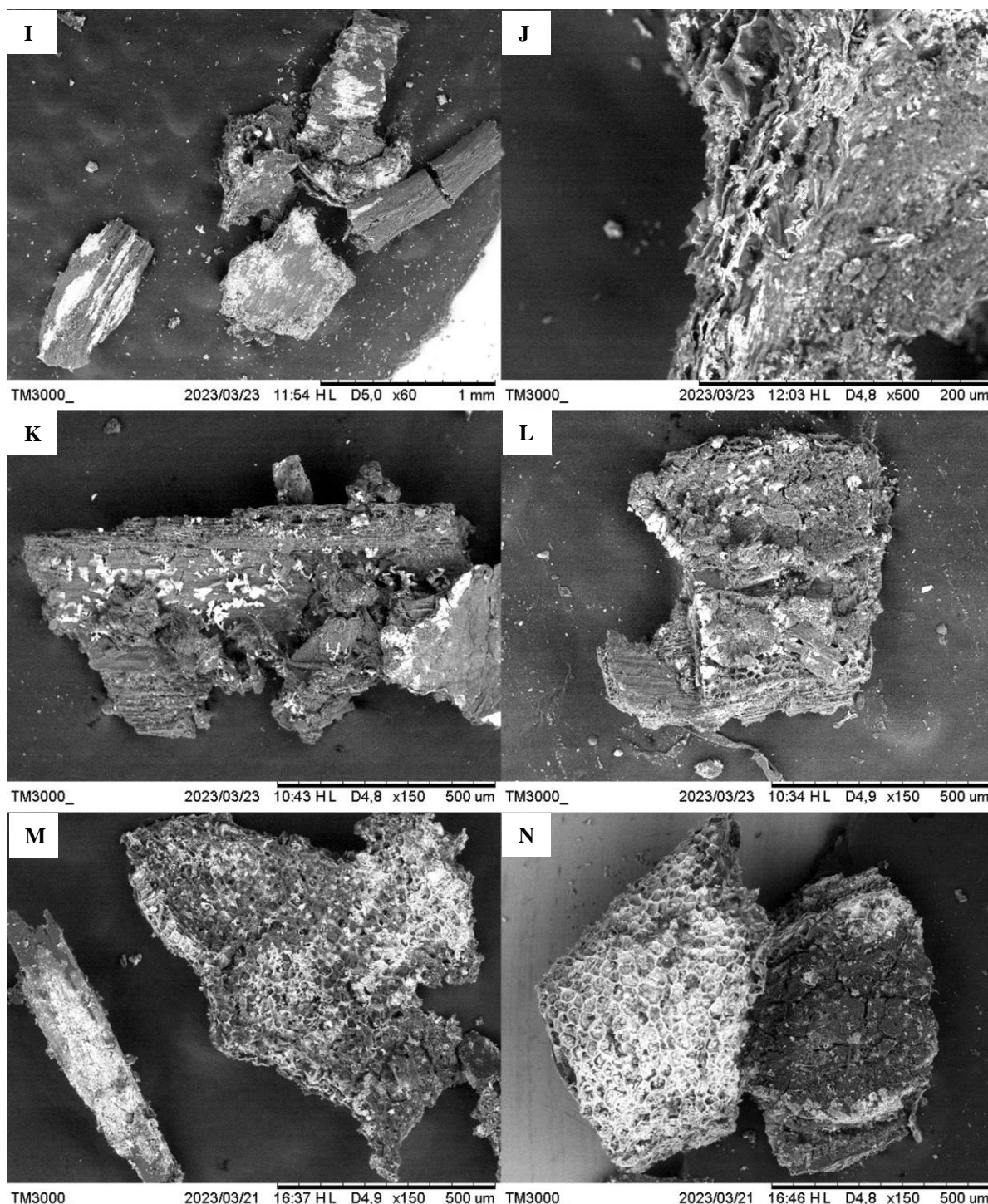


Figura 13. MEV do bagaço de malte após a adsorção de Cd (I e J) – 60x-600x, Cu (K e L) – 150x e Pb (M e N) – 150x.

4.2 Seleção de modelos e caracterização do tipo de adsorção de Pb, Cu e Cd

As isotermas estão entre os dados mais importantes para entender os mecanismos que regem o processo de adsorção, ao fornecer as informações acerca da capacidade que um adsorvente tem para remover determinado(s) elemento(s). Assim, a fim de selecionar equações que melhor se ajustassem às condições experimentais, ou seja, modelos que melhor descrevessem a adsorção de Pb, Cu e Cd pelos resíduos cervejeiros, diferentes critérios foram

adotados, sendo eles: coeficiente de determinação (R^2), Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), Variação de Akaike (Δ AICc) e Ponderação de Akaike (AICw), e são apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8.

Os resultados referentes aos critérios utilizados para a seleção dos modelos de isotermas para a adsorção de Pb pela terra de diatomáceas residual e o bagaço de malte podem ser vistos na Tabela 6. Ao avaliar os coeficientes de determinação (R^2), observou-se que os valores de R^2 obtidos para todos os modelos foram muito próximos para ambos os resíduos, fato esse que também se estende para a comparação de modelos na adsorção de Cu e Cd. No entanto, apesar do R^2 ser usualmente utilizado como critério de seleção para modelos de adsorção, os valores apresentados para os diferentes modelos são muito próximos dificultando a seleção do modelo mais adequado. Dessa forma, recomenda-se para a seleção de modelos outros critérios estatísticos como os parâmetros AICc, AICw e Δ AICc, utilizados nos trabalhos de Coutinho et al. (2020) e Souza (2021), que analisaram a adsorção de metais em Organossolos e composto de cama de frango, respectivamente.

A partir dos valores de AICc obtidos para a adsorção de Pb pela TDR (Tabela 6), observa-se que o menor valor de AICc foi de 71.590 para os modelos Freundlich-partition, Langmuir-partition e Linear. Os critérios de Variação do Critério de Akaike Corrigido (Δ AICc) e Ponderação do Critério de Akaike Corrigido (AICw) também foram utilizados para validar o melhor ajuste dos modelos às condições experimentais, sabendo que o modelo a obter melhor ajuste precisa apresentar valores de AICw mais próximos de 1 e de Δ AICc menores que 2. De acordo com estes parâmetros, nenhum outro modelo foi selecionado para descrever a adsorção de Pb na TDR, sendo assim, priorizou-se pelo uso do modelo Linear, por este ser um modelo mais simples ao possuir um número menor de parâmetros quando comparado aos demais. Para o BM, o modelo Linear também obteve melhor ajuste, com valor de AICc de 89.378, assumindo que a adsorção de Pb em ambos os resíduos ocorreu de forma proporcional à concentração do metal na solução; o mesmo tipo de resultado foi obtido por Souza (2021) em avaliação de adsorção de Pb em cama de frango “fresca” e compostada em diferentes tempos; e por Danish et al. (2022) em experimento avaliando a adsorção de Pb em bioissorvente obtido a partir de resíduos de chá ativado.

Tabela 6. Comparação dos modelos de adsorção de Pb.

Terra de diatomáceas residual								
	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
R^2	0.610	0.610	0.610	0.610	0.692	0.610	0.610	0.610
AICc	78.265	78.257	71.590	78.266	96.604	71.590	71.590	98.258
AICw	0.011	0.011	0.322	0.011	0.000	0.322	0.322	0.000
Δ AICc	6.675	6.667	0.000	6.676	25.014	0.000	0.000	26.667
Bagaço de malte								
	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
R^2	0.876	0.876	0.876	0.875	0.942	0.875	0.876	0.876
AICc	107.666	94.378	104.378	94.407	96.421	94.407	89.378	104.379
AICw	0.000	0.064	0.000	0.063	0.023	0.063	0.784	0.000
Δ AICc	18.287	5.000	15.000	5.028	7.043	5.028	0.000	15.001

A partir dos valores de AICc (Tabela 7), observa-se que o modelo de isoterma que melhor se ajustou para descrever a adsorção de Cu por ambos os resíduos cervejeiros foi o Linear, apresentando valor de AICc de 71.576 para a TDR e 71.375 para o BM. Este modelo de isoterma indica que a quantidade de metal retida nos meios bioissorventes é diretamente

proporcional à sua concentração na solução, além de apontar o tipo de mecanismo responsável pelo processo de adsorção (Assis, 2020). A seleção do modelo Linear para a adsorção de Cu em ambos os resíduos remete a uma alta afinidade entre os íons metálicos e os biossorventes. Resultados de modelo de isoterma semelhante foram obtidos por Souza (2021) ao descrever o processo de adsorção de Cu em diferentes tempos de compostagem de cama de frango; e Lopes et al. (2014) ao avaliar a capacidade de retenção de Cu e Zn em solo tratado com dejetos suínos.

Tabela 7. Comparação dos modelos de adsorção de Cu.

Terra de diatomáceas residual								
	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
R ²	0.709	0.769	0.767	0.817	0.873	0.822	0.706	0.813
AICc	78.146	76.082	96.097	75.091	93.063	95.105	71.576	96.921
AICw	0.028	0.080	0.000	0.131	0.000	0.000	0.760	0.000
ΔAICc	6.570	4.506	24.522	3.515	21.488	23.529	0.000	25.345
Bagaço de malte								
	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
R ²	0.975	0.975	0.975	0.975	0.978	0.975	0.975	0.975
AICc	88.380	76.376	86.375	76.407	86.319	86.313	71.375	86.314
AICw	0.000	0.070	0.000	0.069	0.000	0.000	0.858	0.000
ΔAICc	17,004	5.000	15.000	5.031	14.944	14.397	0.000	14.939

A partir dos valores de AICc obtidos para a adsorção de Cd pela TDR (Tabela 8), observa-se que o menor valor de AICc foi de 71.590 para os modelos Freundlich-partition, Langmuir-partition e Linear. Tal qual ocorreu com a escolha do modelo de isoterma de adsorção de Pb, por apresentar valor de AICc semelhantes entre si, os critérios de AICw e ΔAICc foram utilizados para validar o melhor ajuste de escolha de modelos. Conforme estes valores, optou-se pelo uso do modelo Linear para descrever o processo de adsorção de Cd. Para o BM, os modelos Langmuir-partition e Linear apresentaram valor de AICc semelhantes, de 52.254. Desta forma, os critérios de AICw e ΔAICc também foram utilizados para a escolha do modelo mais adequado de adsorção de Cd por este resíduo, e o modelo que se ajustou melhor ao processo foi o modelo Linear. Resultados semelhantes de modelo de isoterma foram relatados por Mattos et al. (2016) em estudo de sorção de Cd em solo; e Glatstein & Francisca (2015) ao avaliar o potencial de adsorção de Cd utilizando bentonita natural como sorvente.

Tabela 8. Comparação dos modelos de adsorção de Cd.

Terra de diatomáceas residual								
	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
R ²	0.610	0.610	0.610	0.610	0.692	0.610	0.610	0.610
AICc	78.265	78.257	71.590	78.266	96.604	71.590	71.590	98.258
AICw	0.011	0.011	0.322	0.011	0.000	0.322	0.322	0.000
ΔAICc	6.675	6.667	0.000	6.676	25.014	0.000	0.000	26.667
Bagaço de malte								
	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
R ²	0.962	0.962	0.962	0.962	0.964	0.962	0.962	0.962
AICc	58.943	58.920	78.920	59.007	78.081	52.254	52.254	58.920
AICw	0.016	0.017	0.000	0.016	0.000	0.467	0.467	0.017
ΔAICc	6.690	6.667	26.667	6.754	25.828	0.000	0.000	6.667

É sabido, portanto, que o comportamento gráfico das isothermas ocorre de diferentes formas. Na Figura 14 estão representadas as isothermas de adsorção para os íons de Pb, Cu e Cd, isto é, a quantidade máxima de adsorção de íons metálicos no equilíbrio (q) em função da concentração de equilíbrio dos metais em solução (C_e). O modelo de isoterma Linear foi o responsável por descrever o processo de adsorção para ambos os resíduos. No entanto, a curva de isoterma de adsorção de Pb para a TDR apresentou comportamento diferente daqueles obtidos para Cu e Cd, que estiveram dentro do padrão de curva para o modelo de isoterma descrito neste trabalho. Em relação à TD, um adsorvente composto por sílica geralmente apresenta curvatura semelhante na adsorção de elementos específicos (Brunauer et al. 1940; Tien, 2019).

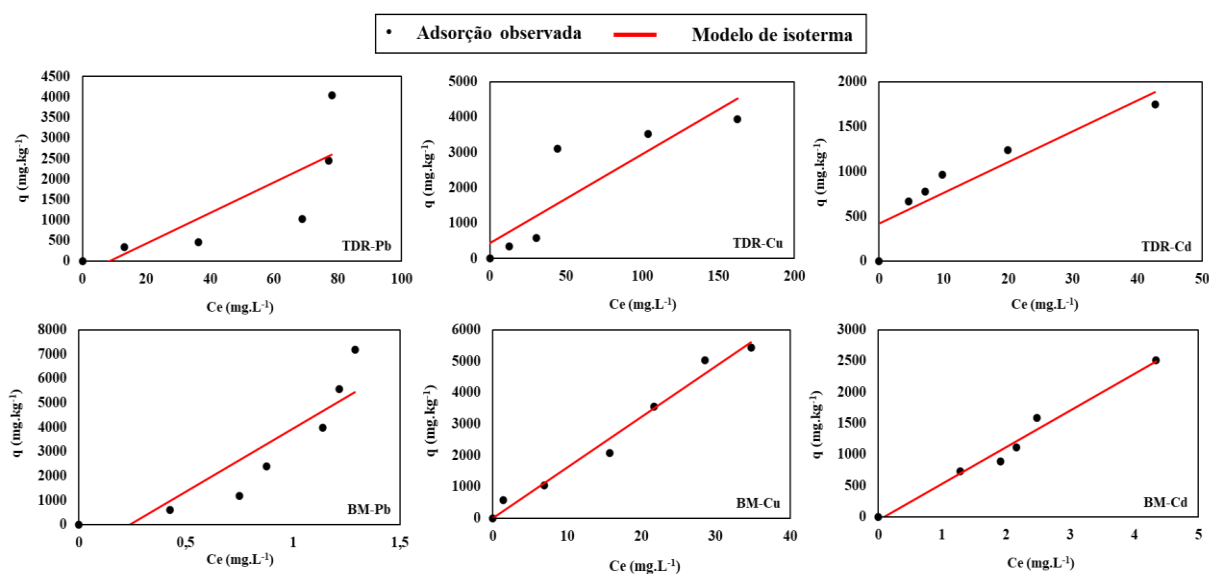


Figura 14. Valores experimentais observados e modelos de isothermas para a adsorção de Pb, Cu e Cd para terra de diatomáceas residual (TDR) e bagaço de malte (BM).

A curva voltada para cima, observada na adsorção de TDR–Pb, se enquadra em dois tipos de isoterma: a Tipo II, segundo classificação sugerida por Brunauer et al. (1940), e a Tipo S, de acordo com classificação de Giles, Smith & Huitson (1973). Ambas assumem que a adsorção inicialmente é baixa e aumenta conforme aumenta-se a concentração de íons metálicos adsorvidos, sinalizando que houve uma associação entre esses íons adsorvidos chamado de adsorção cooperativa (Falone & Vieira, 2004). A isoterma Tipo II é típica em processos de adsorção e sinaliza a ausência de poros no material ou que este possui em sua área de superfície meso/macroporos (Curbelo, 2002). Na imagem de microscopia eletrônica de varredura realizada na TDR (Figura 11-E) é possível visualizar a estrutura morfológica do resíduo e compreender a forma como o Pb foi adsorvido, ou seja, grande parte dos íons metálicos ficaram retidos no material amorfo que circunda as frústulas das diatomáceas ao invés dos poros disponíveis, o que poderia caracterizar “ausência” de poros neste biossorvente.

4.3 Parâmetros das isothermas de adsorção

A Tabela 9 apresenta os parâmetros isotérmicos gerados pelo IsoFit para os modelos que melhor se ajustaram para os estudos de adsorção de Pb, Cu e Cd nos resíduos cervejeiros terra de diatomáceas residual e bagaço de malte. De acordo com o modelo Linear, o Coeficiente de Distribuição (K_d) é o parâmetro que representa a capacidade máxima de adsorção de um

meio bioissorvente. Sendo assim, quanto menor for o valor de K_d , menor será a capacidade que um sólido tem de reter determinada molécula.

De acordo com o valor de K_d (Tabela 9), a adsorção dos MPs na TDR, em ordem decrescente, foi de 49,02054 mg/kg⁻¹ (Cd), 32,62607 mg/kg⁻¹ (Pb) e 28,99197 mg/kg⁻¹ (Cu). Avaliando os resultados obtidos, e considerando os resultados de FTIR e PCZ, pode-se supor que a adsorção de Cd foi maior que a dos demais MPs devido a uma elevada afinidade dos íons de Cd com os grupamentos funcionais silicatados presentes na TDR e a este resíduo possuir sua área de superfície carregada negativamente; tal interação entre adsorvente e adsorvato pode ser visto na Figura 11 (C-D-E), onde são apresentadas imagens MEV das amostras após a adsorção. Chiron, Guilet & Deydier (2003), confirmam, em estudo utilizando sílica na adsorção de Cu e Pb, que a presença do grupo silanol, além de ter afinidades diferentes com os íons metálicos, também pode diferir quanto à taxa de adsorção do sorvente. Flores-Cano et al. (2013) também conseguiram explicação semelhante quanto a adsorção de Cd em diatomita.

Tabela 9. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Pb, Cu e Cd (mg.kg⁻¹).

	Linear (K_d)		
	Pb	Cu	Cd
Terra de diatomáceas residual	28,99197	32,62607	49,02054
Bagaço de malte	3996,350	161,4357	569,2442

K_d = Coeficiente de Distribuição.

Para o BM, os valores de K_d para os elementos Pb, Cd e Cu, foram, respectivamente: 3996,350 mg/kg⁻¹, 569,2442 mg/kg⁻¹ e 161,4357 mg/kg⁻¹. Conforme o valor de K_d , pode-se observar que houve diferença significativa de adsorção entre os MPs e, ao comparar os resíduos cervejeiros, a adsorção de metais por parte do BM foi muito superior aos resultados obtidos com a TDR. E, tal qual ocorreu com a TDR, a afinidade dos íons metálicos com os grupos funcionais lignocelulósicos e as cargas negativas na superfície do BM explica a interação adsorvato-adsorvente e a sua maior capacidade de reter Pb, Cu e Cd. Fontana et al. (2016) corroboram essa afirmação em estudo de eficiência de uso do bagaço de malte na remoção de Pb por meio de bioissorção; bem como Wierzba & Kłos (2019) em estudo avaliando, além do equilíbrio e cinética de sorção de Mn, Zn, Ni, Cd, Cu e Pb em soluções aquosas, a influência de outros cátions no processo e a possibilidade de regeneração do leito.

4.4 Ligações estabelecidas entre adsorvatos e bioissorvente

Os modelos de complexação de superfície descrevem os mecanismos responsáveis pelo processo de adsorção ao delinear os complexos de superfícies específicos para os elementos estudados. Estes complexos são conhecidos como sendo de esfera interna – quando formados a partir da forte interação entre o íon adsorvido e a superfície específica e seus grupamentos funcionais sem a interposição de moléculas de água entre eles e, devido a força e estabilidade neste tipo de ligação, este fenômeno é quase irreversível; e de esfera externa – quando a interação íon-superfície específica é puramente eletrostática e é facilmente reversível (Goldberg, 2014; Payne et al., 2013; Souza, 2021). O percentual de metais pesados adsorvidos, de forma específica ou não específica, por meio do uso da terra de diatomáceas residual e do bagaço de malte, é apresentado nas Figuras 15 e 16.

A adsorção de Pb, Cu e Cd pela TDR ocorreu de maneira específica, atingindo faixas máximas de adsorção de 96,37, 98,15 e 92,60%, respectivamente, indicando que o mecanismo que prevaleceu foi o de formação de complexos de superfície de esfera interna (CSEI) nas

interações entre os íons metálicos e o bioissorvente. A formação de CSEI em materiais silicatados, conforme relatado por Rimsza, Jones & Criscenti (2018), ocorre, principalmente, pela presença dos grupos silanol e siloxano em sua ASE. O que também pode caracterizar este resultado são as cargas negativas que compõem a superfície da TDR, o material amorfo que é bastante pronunciado (conforme pode ser visualizado nas imagens MEV da Figura 11) e a possível presença dos óxidos de ferro e alumínio intrínsecos à própria terra de diatomáceas. Apesar da adsorção dos MPs avaliados ter sido específica, na Figura 15 é possível observar que, mesmo baixos, os resultados de adsorção não específica para Cd podem ser considerados expressivos, denotando que houve também a formação de complexos de superfície de esfera externa (CSEE) com valores atingindo uma faixa máxima de 24,60% de adsorção. Isto quer dizer que, praticamente $\frac{1}{4}$ (um quarto) do Cd adsorvido pode ficar biodisponível caso o processo adsorptivo seja revertido. Conforme apresentado por Chang et al. (2020) em pesquisa explorando o mecanismo que rege a adsorção de Cd, por entender que há uma carência de informações acerca deste metal pesado, e fornecer informações acerca da diatomita como meio adsorvente, esta biodisponibilidade supracitada de Cd na solução se dá devido ao ponto de carga zero (pH_{pcz}) da TDR avaliada neste trabalho, resultando em uma atração eletrostática entre adsorvente–adsorvato, mesmo que em menor contribuição quando comparada à adsorção específica.

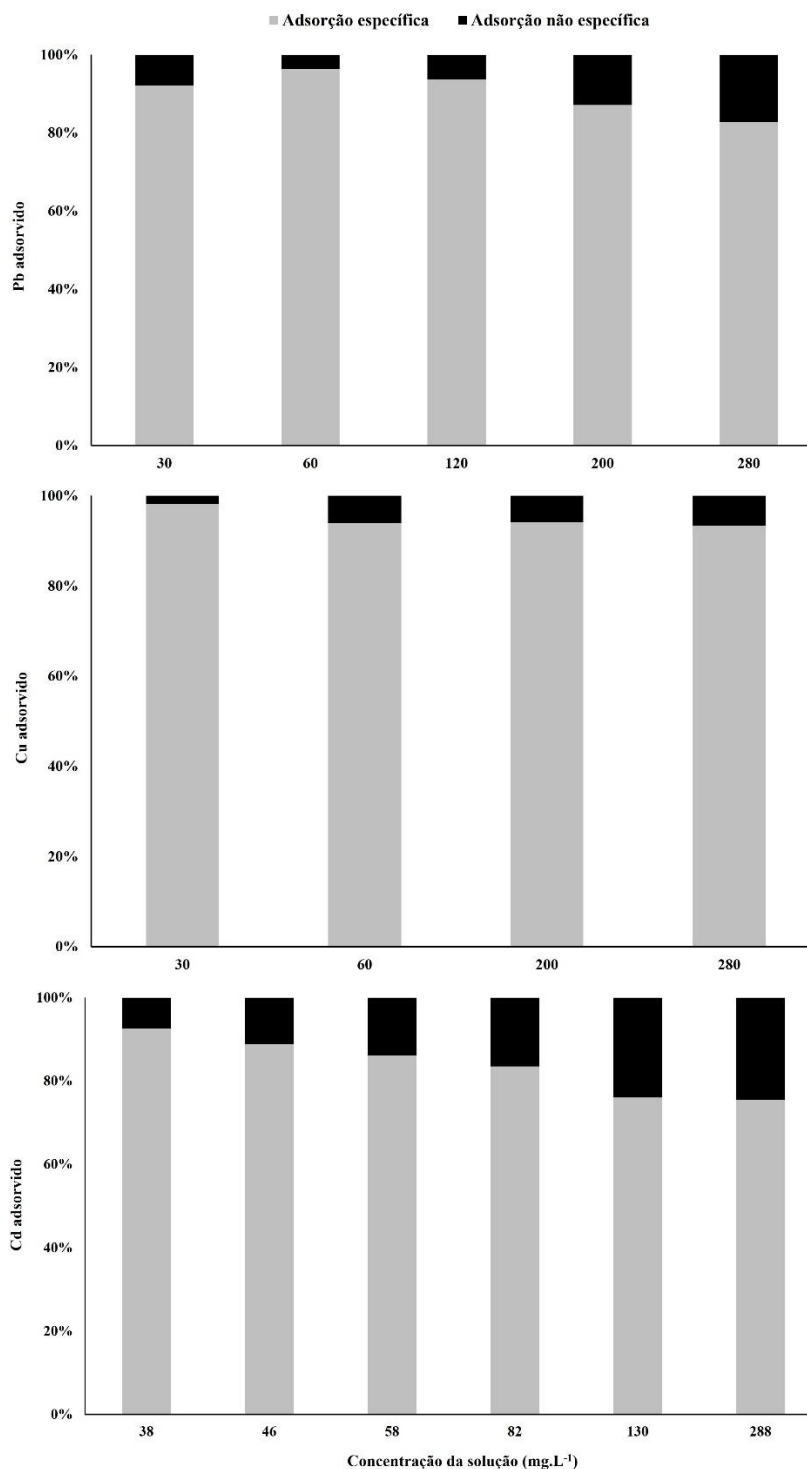


Figura 15. Média de adsorção específica e não específica de Pb, Cu e Cd (TDR).

A adsorção de Pb, Cu e Cd pelo BM ocorreu de maneira específica, com capacidades máximas de adsorção equivalentes a 99,81, 94 e 80,54%, respectivamente, indicando que prevaleceu o mecanismo de formação de complexos de superfície de esfera interna (CSEI) nas ligações metais-biossorvente (Figura 16). Apesar da predominância, de maneira geral, de adsorção específica, houve diferenças de um metal para outro, principalmente, em relação à Pb e Cd. Onde, para o primeiro, a adsorção foi em seu total específica, enquanto para o segundo, houve variações expressivas entre específica (59,52 até 80,54%) e não específica (19,46 até 40,48%) – tornando este elemento tóxico biodisponível ao reverter o processo adsorptivo. De

acordo com Chen & Wang (2007), o mecanismo que rege a interação com o Cd está relacionado a sua dependência de força iônica, que pode fornecer evidências para uma disputa de formação de CSEI *versus* CSEE, onde a primeira independe de força iônica para ocorrer e a segunda é mais sensível a ela. Diante disso, Huang et al. (2017), ao avaliarem a adsorção de Cd em óxido de Mn em duas faixas distintas de pH, afirmam que, em uma faixa de $\text{pH} < 5,0$ formou-se CSEE e, em $\text{pH} > 6,0$, CSEI. O fato de o processo de adsorção de Cd neste trabalho ter sido realizado em uma faixa de pH entre 5,26 até 6,16, os resultados obtidos se assemelham com os autores supracitados.

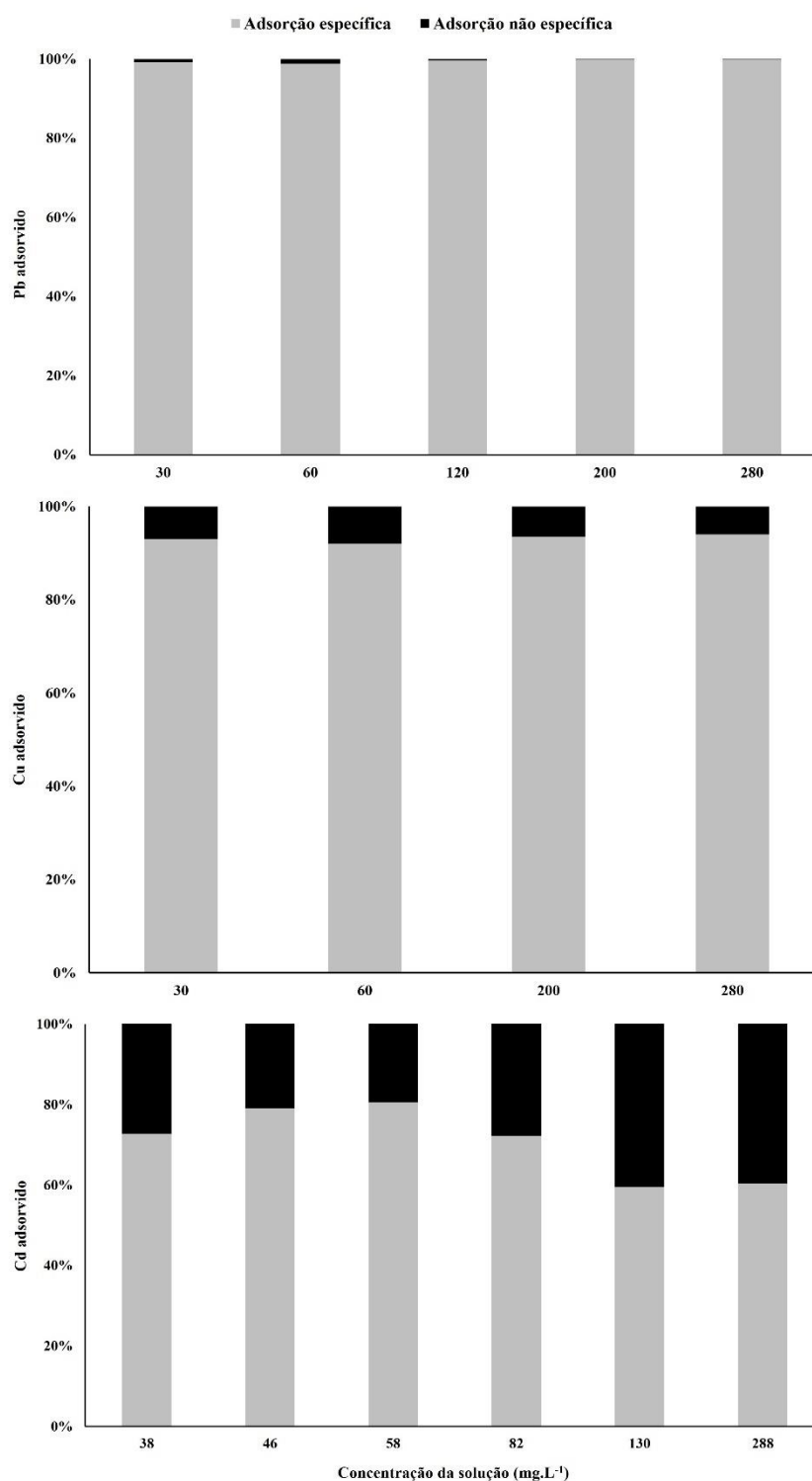


Figura 16. Média de adsorção específica e não específica de Pb, Cu e Cd (BM).

Ademais, a explicação para tais comportamentos é a mesma premissa aplicada para a TDR, ou seja, a presença das cargas na superfície do BM e aos grupamentos funcionais lignocelulósicos que compõem o resíduo, tais como os grupos carbonila, hidroxilas e carbonos carboxílico e aromático. De acordo com Gardea-Torresdey et al. (2002), que investigaram o potencial de uso de subprodutos do cultivo de lúpulo (folhas e caules) na sorção de Pb, os grupos funcionais carboxílicos foram os principais envolvidos na adsorção de Pb, confirmando a forte atração deles. Em estudo realizado por Lee et al. (2019), avaliou-se a adsorção de fosfato por biochar derivado de casca de arroz e os mecanismos envolvidos no processo e concluiu-se que, dentre os mecanismos envolvidos, estão a formação de CSEI e CSEE pelos grupamentos funcionais, corroborando com os resultados obtidos nesta pesquisa para Cd.

De maneira geral, em termos de bioadsorção de metais pesados, o BM obteve ótimo desempenho para adsorção de Pb, porém, não é indicado para a adsorção de Cd. A TDR, por sua vez, também exibiu ótimo desempenho de adsorção, mas, apesar de apresentar um valor de K_d elevado para Cd, em contrapartida, mostrou alta porcentagem de adsorção não específica. E quanto a bioadsorção de Cu, de acordo com Vinha-Freitas et al. (2010), a formação de complexos de superfície de esfera interna, resultante da adsorção específica neste estudo, se deve ao elevado grau de seletividade entre os resíduos e os íons de Cu na solução. Ademais, ambos os resíduos demonstraram ótimos resultados, mantendo-se em um determinado padrão de sorção, sendo então indicados como bons bioadsorventes para este metal.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que os resíduos agroindustriais terra de diatomáceas residual e bagaço de malte possuem potencial de serem reutilizados como tecnologias sustentáveis na bioadsorção dos metais pesados Pb, Cd e Cu presentes em meios aquosos. Além de se comportarem como ótimos bioadsorventes, apresentam as vantagens de serem materiais de baixo custo e fácil acesso, podendo ser utilizados em sua forma “bruta”, sem a necessidade de serem submetidos a um tratamento prévio, o que facilita o reuso no setor agrícola e em propriedades rurais visando o tratamento de efluentes. Tanto para a terra de diatomáceas residual quanto para o bagaço de malte, o modelo de isoterma Linear foi o responsável por descrever o processo de adsorção de Pb, Cu e Cd; os valores de K_d obtidos com o modelo Linear indicaram elevada afinidade entre os bioadsorventes e os metais estudados. A adsorção de Pb e Cu, na TDR, ocorreu de forma específica, com formação de complexos de superfície de esfera interna; indicando que houve uma forte interação entre adsorvato–adsorvente devido, principalmente, aos grupos funcionais silicatados que compõem a TDR. Enquanto para Cd, apesar de predominar a adsorção específica, houve resultados expressivos de adsorção não específica, indicando uma biodisponibilidade deste metal pesado em caso de reversibilidade do processo. Para o BM, a adsorção de Pb, Cu e Cd ocorreu de forma igualmente específica, havendo a predominância da formação de complexos de superfície de esfera interna para todos os metais. No entanto, o comportamento de Pb e Cd destoou durante o processo, acarretando formação também de complexos de superfície de esfera externa na adsorção de Cd, indicando que essas interações estabelecidas entre adsorvato–adsorvente foram eletrostáticas, tornando-o biodisponível na solução.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A bioadsorção é um método alternativo bastante eficiente na remoção de diversos poluentes, pois não há uma restrição quanto ao tipo de material a ser utilizado como bioadsorvente. Com base na literatura, há uma crescente na utilização de biomassas de diversas origens e, no tocante a isso, a exploração sustentável de subprodutos agroindustriais se mostra extremamente atrativa devido, principalmente, as características físicas e químicas, elevada eficiência, baixo custo e fácil acesso a estes materiais. Os resíduos cervejeiros, como os estudados neste trabalho, demonstram ótimo potencial de reuso, no entanto, para processos de adsorção, carecem de mais exploração como, por exemplo, uma maior caracterização dos resíduos com algumas finalidades, tais como: i) conhecê-los mais intrinsecamente e ampliar a forma de reaproveitamento; ii) gerar dados para suprir a carência de mais informações sobre estudos deste tipo no Brasil; iii) explorar o desempenho de outros resíduos vistos como sem valor agregado como bioadsorventes; iv) conhecer e investigar melhor os mecanismos que regem o processo de bioadsorção utilizando diferentes biomassas; v) estudar formas de destinação dos resíduos após o processo de bioadsorção e; vi) investigar a possibilidade de uso desta tecnologia em larga escala como, por exemplo, em propriedades rurais visando tratamento de águas residuárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, S. H.; ISMAIL, I. M.; MOSTAFA, T. M.; SULAYMON, A. H. Biosorption of Heavy Metals: A Review. **Journal of Chemical Science and Technology**, Vol. 3, Iss. 4, p.74-102, Oct. 2014.

ABDELFATTAH, I.; ISMAIL, A. A.; AL SAYED, F.; ALMEDOLAB, A. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 176-183, 2016. DOI: 10.1016/j.enmm.2016.10.007.

ABDULKAREEM, P. M. & ANWER, S. S. Biosorption of cadmium and lead using microalgae *Sirulina* sp. isolated from Koya city (IRAQ). **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 18, n. 2, p. 2657-2668, 2020. DOI: 10.15666/aeer/1802_26572668.

ABOUKILA, E. F.; NASSAR, I. N.; RASHAD, M.; HAFEZ, M.; NORTON, J. B. Reclamation of calcareous soil and improvement of squash growth using brewers' spent grain and compost. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, vol. 17, p. 390-397, 2018. DOI: 10.1016/j.jssas.2016.09.005.

ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G. & BERTOLINO, L. C. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo. **Brazilian Applied Science Review**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 39-57 jan/Fev. 2021.

ADAMU, A. D. Comparative Adsorption of Lead and Cadmium from Wastewater onto Sugarcane Bagasse and Rice Husk Activated Carbons. **Nigerian Research Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 4, n. 1, p. 184-191, 2019.

AHMED, M.; MAVUKKANDY, M. O.; GIWA, A.; ELEKTOROWICZ, M.; KATSOU, E.; KHELIFI, O.; NADDEO, V.; HASAN, S. W. Recent developments in hazardous pollutants removal from wastewater and water reuse within a circular economy. **npj Clean Water**, v. 5, n. 12, 2022. DOI: 10.1038/s41545-022-00154-5.

AJIBOYE, T. O.; OYEWO, O. A. & ONWUDIWE, D. C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. **Chemosphere**, v. 262, 128379, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128379.

AKINYEYE, O. J.; IBIGBAMI, T. B.; ODEJA, O. O.; SOSANOLU, O. M. Evaluation of kinetics and equilibrium studies of biosorption potentials of bamboo stem biomass for removal of Lead (II) and Cadmium (II) ions from aqueous solution. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 24-41, April-June 2020. DOI: 10.5897/AJPAC2019.0812.

AKPA, O. M. & UNUABONAH, E. I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. **Desalination**, v. 272, p. 20-26, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.057.

AL-BAIDHANI, J. H. & AL-MAMOORI, A. H. Removal of Nickel Ions Using Adsorption onto Activated Carbon Prepared From Cactuses Plant. **Journal of University of Babylon for Engineering Sciences**, v. 27, n. 4, p. 168–174, 2019.

AL-GHOUTI, M. A. & DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 122383, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous Earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, p. 229-238, 2003.

AL-SAREJI, O. J.; ABDULREDHA, M.; MUBARAK, H. A.; GRMASHA, R. A.; ALNOWAISHRY, A.; KOT, P.; AL-KHADDAR, R.; ALKHAYYAT, A. Copper removal from water using carbonized sawdust. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, 1058, 012015, 2021. DOI: 10.1088/1757-899X/1058/1/012015.

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F. do & PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 113-118, jan.-mar. 2007. DOI: 10.1590/S0101-20612007000100020.

ALCÂNTARA, D. V. **Proposta de modelo cinético de adsorção e dessorção aplicado aos processos de contaminação de solos por metais**. 2020. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

ALDANA, C. D.; OLIVEIRA, L. C. de & WALDMAN, W. R. Uma Visão Geral da Valorização de Subprodutos Gerados na Indústria Cervejeira. **Rev. Virtual Quim.**, 2021, 7 p. DOI: 10.21577/1984-6835.20210017.

ALMEIDA, M. E. N.; SOUZA, I. A. M. de; ELIAS, N. C.; SOUSA, G. V. de; CASTRO, R. S.; SANTOS, P. M. dos. Avaliação de compostagem e compostos associados a bagaço de malte, cama de aviário e gesso de jazida. **Acta Tecnológica**, v. 14, n. 2, p. 93-104, 2021. DOI: 10.35818/acta.v14i2.920.

ALOYSEF, H. A.; IBRAHIM, S.; WELSCHER, J.; INAYAT, A.; EILERT, A.; DENECKE, R.; SCHWIEGER, W.; MÜNSTER, T.; KLOESS, G.; EINICKE, W-D.; ENKE, D. Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 132, p. 17-25, 2014.

ALVES, J. D.; SILVA, A. R. C.; MEIRA, G. S.; SILVA, H. T. da; SILVA, L. A. Estudo teórico e prático da influência da substituição da cal por terra infusória em argamassas de assentamento através dos ensaios de resistência e durabilidade. **Revista Mirante**, Anápolis, v. 8, n. 3, dez. 2015.

ALVES, L. F. A.; BUZARELLO, G. D.; OLIVEIRA, D. G. P.; ALVES, S. B. Ação da terra de diatomácea contra adultos do cascudinho *Alphitobius diaperinus* (PANZER 1797) (Coleoptera: Tenebrionidae). **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v.73, n.1, p.115-118, jan./mar. 2006.

AMIENYO, D. & AZAPAGIC, A. Life cycle environmental impacts and costs of beer production and consumption in the UK. **International journal of life cycle assessment**, v. 21, n. 4, p. 492-509, 2016. DOI: 10.1007/s11367-016-1028-6.

AMORIM, F. V. **Biocompósitos de poliuretano a base de óleo de mamona (*Ricinus Communis*) contendo resíduos agroindustriais para adsorção de compostos orgânicos**. 2019. 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

ANDRADE, M. B. de. **Caracterização das escórias provenientes da reciclagem de baterias de chumbo-ácido**. 2011. 109 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Federal de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

ANGIN, I.; KOSE, M. & ASLANTAS, R. Effect of diatomite on growth of strawberry. **Pak. J. Bot.**, v. 43, n.1, p. 573-577, 2011.

ANTUNES, L. E. G. & DIONELLO, R. G. Avaliação do uso de terra de diatomácea para controle de *Sitophilus zeamais* em grãos de arroz com casca. **Rev. Elet. Cient. da UERGS**, v. 7, n. 01, p. 142-151, 2021. DOI: 10.21674/2448-0479.71.142-151.

AOUADJA, F.; BOUZERARA, F.; GUVENC, C. M.; DEMIR, M. M. Fabrication and properties of novel porous ceramic membrane supports from the (Sig) diatomite and alumina mixtures. **Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.**, 2020. DOI: 10.1016/j.bsecv.2021.04.002.

ARVELOS, S. Equilíbrio de adsorção de gases em superfícies sólidas: de Langmuir ao advento da simulação molecular. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.11, p. 16-37, 2019. DOI: 10.22407/1984-5693.2019.v11.p.16-37.

ASLAN, S.; YILDIZ, S. & OZTURK, M. Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solutions using waste dried activated sludge biomass. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 20, n. 3, p. 20-28, 2018. DOI: 10.2478/pjct-2018-0034.

ASSANDRI, D.; PAMPURO, N.; ZARA, G.; CAVALLO, E.; BUDRONI, M. Suitability of Composting Process for the Disposal and Valorization of Brewer's Spent Grain. **Agriculture**, v. 11, n. 1-2, 2021. DOI: 10.3390/agriculture11010002.

ASSIS, F. X. de. **Avaliação da transferência de metais pesados em mistura nos solos de sistemas compensatórios de infiltração de águas pluviais da cidade do Recife (BR): experimentação e modelagem**. 2020. 169 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N. & WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 3039817, 11 p., 2017. DOI: 10.1155/2017/3039817.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 276, p. 47-52, 2004. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.048

BAHAA, S.; AL-BALDAWI, I. A.; YASEEN, S. R.; ABDULLAH, S. R. S. Biosorption of Heavy Metals from Synthetic Wastewater by Using Macro Algae Collected from Iraqi Marshlands. **Journal of Ecological Engineering**, v. 20, n. 11, p. 18-22, Dec. 2019. DOI: 10.12911/22998993/113415.

BAKATULA, E. N.; RICHARD, D.; NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 7823-7833, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-1115-7

BAKR, H. E. G. M. M. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. **Asian Journal of Materials Science**, v. 2, n. 3, p. 121-136, 2010. DOI: 10.3923/ajmskr.2010.121.136.

BARBOSA, C. C. C. M. **Biossorventes: A utilização de resíduos agroindustriais na biossorção de metais pesados**. 2021. 64 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2021.

BARRETO, W. O. **Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: capacidade da dupla camada elétrica**. 1986. 273 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, 1986.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G. & RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, Goiás, v.6, n.1, p.01-15, 2017.

BARTCZAK, P.; NORMAN, M.; KLAPISZEWSKI, L.; KARWANSKA, N.; KAWALEC, M.; BACZYNSKA, M.; WYSOKOWSKI, M.; ZDARTA, J.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1209-1222, December/2018. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.07.018.

BARTHHAAS. **BarthHaas Report 2022/2023**. 2023. 40 p. Disponível em: <https://www.barthhaas.com/resources/barthhaas-report>. Acesso em: 03 Agosto.2023.

BELLO, O. S.; ADEGOKE, K. A. & OYEWOLE, R. O. Insights into the Adsorption of Heavy Metals from Wastewater using Diatomaceous Earth. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 12, p. 1787-1806, 2014.

BENI, A. A. & ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, 100503, 2020.

BEZERRA, J. K. A.; LOPES, R. P. F.; BARROS NETO, E. L.; SOUZA, M. A. S. B.; NUNES, A. O. Remoção de Cobre (II) em Solução Aquosa por Adsorção Usando Carvão Ativado Produzido a Partir do Lodo Doméstico. **Rev. Virtual Quim.**, v. 11, n. 6, 2019.

BONATE, P. L. **Pharmacokinetic-pharmacodynamic Modeling and Simulation**. 2º Ed. Springer, New York, 2006. 618 p.

BOREL, L. D. M. S.; Filho, A. M. R.; Xavier, T. P.; Lira, T. S.; Barrozo, M. A. S. An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, 105698, 2020. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105698.

BOREL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 2018. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

BORTOLI, B. F. DE; BACHMANN, S. A. L. & BELTRAME, T. F. Preliminary study on the characterization of in natura malt residue from a brewery for potential use as an adsorbent in removing Reactive red 120 from aqueous solution. **Ciência e Natura**, Santa Maria, [S. l.], v. 44, Ed. Esp. VI SSS, e5, 2022. DOI: 10.5902/2179460X68813.

BOUTSIKA, L. G.; KARAPANAGIOTI, H. K. & MANARIOTIS, I. D. Aqueous Mercury Sorption by Biochar from Malt Spent Rootlets. **Water Air Soil Pollut**, v. 225, n. 1, p. 1-10, 2013. DOI: 10.1007/s11270-013-1805-9.

BRAGA, F. M. **Produção de mudas de eucalipto em vermicomposto com lodo de esgoto, resíduos vegetais e terra diatomácea**. 2018. 84 p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2018.

BRITO, C. C. R. de. **Método gerador de distribuições e classes de distribuições probabilísticas**. 2014. 241 p. Tese (Doutorado em Biometria e Estatística Aplicada) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E.; On the theory of the van der Waals adsorption gases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723-1732, 1940. DOI: 10.1021/ja01864a025.

CALFA, B. A. & TOREM, M. L. **Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados**. Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação Científica. 2007. Disponível em: https://www.puc-rio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio_resumo2007/relatorios/dcm/m/dcm_bruno_alfeu_clfas.pdf. Acesso em: 20 Jul.2023

CAMPOS, T. S. **Análise de isotermas de adsorção da cafeína em diferentes adsorventes e dimensionamento de um pré-projeto de uma unidade de adsorção**. 2020. 65 p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

CAO, L.; LI, Z.; XIANG, S.; HUANG, Z.; RUAN, R.; LIU, Y. Preparation and characteristics of bentonite–zeolite adsorbent and its application in swine wastewater. **Bioresource Technology**, v. 284, p. 448-455, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.03.043.

CAVALCANTE, D. F.; DAVI, D. M. B.; ABREU, K. V.; OLIVEIRA, M. R. F.; ALVES, C. R.; SOARES, D. W. F. Adsorção de metais pesados utilizando fibras residuais da indústria de alimentos. **Braz. Ap. Sci. Rev.**, Curitiba, v. 3, n. 4, p. 1737-1743, jul./ago. 2019. DOI: 10.34115/basrv3n4-003.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Rev. Bras. Ciên. Solo**, v. 33, n. 5., p. 1153-1162, 2009. DOI: 10.1590/S0100-06832009000500009.

CHAKRABORTY, R.; ASTHANA, A.; SINGH, A. K.; JAIN, B.; SUSAN, A. B. H. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 2, p. 342-379, 2020. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.

CHANG, J.; ZHANG, J.; TAN, B.; WANG, Q.; LIU, N.; XUE, Q. New insight into the removal of Cd(II) from aqueous solution by diatomite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 9882-9890, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-07620-y.

CHEN, C. L. & WANG, X. K. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength and foreign ions on sorption of thorium(IV) onto γ -Al₂O₃. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 436-445, 2007. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.11.010.

CHEN, H.; XIE, A. & YOU, S. A Review: Advances on Absorption of Heavy Metals in the Waste Water by Biochar. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 301, 012160, 2018. DOI:10.1088/1757-899X/301/1/012160.

CHIRON, N.; GUILLET, R. & DEYDIER, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. **Water Research**, v. 37, p. 3079-3086, 2003.

COELHO, V. C. **Influência da variação da massa de adsorvente na remoção de surfactante em efluente via leito fixo empacotado com resíduos de açaí**. 2018. 58p. Graduação (Engenharia Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

COLOMBO, A. **Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja**. 2013. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, ÂNOAR A. & GUSMÃO, R. P. Caracterização do bagaço de malte oriundo de cervejarias. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 3, p. 20-22, Oct. 2012. DOI: 10.18378/rvads.v7i3.

CORREIA, E. F. S. **Resíduos agroindustriais como fonte de sílica para a produção de nanopartículas de sílica**. 2015. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências do Porto, Portugal, 2015.

CORREIA, L. F.; BARROS, J. M. H. F.; MARINHO, A. F.; CLERICUZI, G. Z.; SOUSA, K. S. M. G. de. Aproveitamento do bagaço de malte como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, e730997781, 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i9.7781.

COSTA, T. J., INÔ, M. M. O.; KUNZ, V. R.; BARROS, F. C. de. **Reaproveitamento de resíduos sólidos da indústria cervejeira: bagaço de malte extrusado para a produção de produtos alimentícios**. p. 269-278, 2019. In: VIERA, V. B. & PIOVESAN, N. (Org.). *Avanços e Desafios da Nutrição no Brasil*, Ponta Grossa, PR: Atena Editora, v. 4, 2019.

COUTINHO, I. B.; SOUZA, C. C. B. de; LIMA, E. S. A.; GARCÍA, A. C.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do. Roles of Soil Organic Matter and Humic Substance Structure in Cu and Pb Adsorption in Histosols. **Soil and Sediment**

Contamination: An International Journal, v. 20, p. 148-162, 2020. DOI: 10.1080/15320383.2020.1819958.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

CZIKKELY, M.; NEUBAUER, E.; FEKETE, I.; YMERI, P.; FOGARASSY, C. Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters. **Water**, v. 10, n. 1377; 2018. DOI: 10.3390/w10101377.

DA SILVA, B. C.; ZANUTTO, A. & PIETROBELLI, J. M. T. A. Biosorption of reactive yellow dye by malt bagasse. **Adsorption Science & Technology**, v. 37, n. 3-4, p. 236-259, 2019. DOI: 10.1177/0263617418823995.

DA SILVA, J. L. B. C., PEQUENO, O. T. B. L.; ROCHA, L. K. S; ARAÚJO, E. C. O; MACIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados: Uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014. DOI: 10.35572/rsc.v3i3.320.

DAI, Y.; SUN, Q.; WANG, W.; LU, L.; LIU, M.; LI, J.; YANG, S.; SUN, Y.; ZHANG, K.; XU, J.; ZHENG, W.; HU, Z.; YANG, Y.; GAO, Y.; CHEN, Y.; ZHANG, X.; GAO, F.; ZHANG, Y. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of 2 contaminants: A review. **Chemosphere**, v. 211, p. 235-253 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.179.

DAL BELLO, L. H. A. **Modelagem em experimentos mistura-processo para otimização de processos industriais**. 2010. 155 p. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

DANISH, M.; ANSARI, K. B.; DANISH, M.; KHAN, N. A.; AFTAB, R. A.; ZAIDI, S.; KHAN, M. S.; AL MESFER, M. K.; QYYUM, M. A.; NIZAMI, A. S. Developing convective–dispersive transport model to characterize fixed-bed adsorption of lead (II) over activated tea waste biosorbent. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 4291-4305, 2022. DOI: 10.1007/s13399-021-02130-4.

DANYLIUK, N.; TOMASZEWSKA, J. & TATARCHUK, T. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, 11307, July 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113077>.

DAS, R.; DAS TUHI, S. & ZAIDI, S. M. J. **Adsorption**. 2018. In: Das, R. (eds) Carbon Nanotubes for Clean Water. Carbon Nanostructures. Springer, Cham. 2018. DOI:10.1007/978-3-319-95603-9_4.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p.135-224, Oct. 2001. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

DE SOUZA, T. R. P. & PETERNELLA, W. S. Study of Malt Bagasse Biomass as Biosorbent for Acetic Acid Removal in Effluents. **Open Access Library Journal**, v. 8, e7478, May 2021. DOI: 10.4236/oalib.1107478.

DELGOBO, E. S. & CORRÊA, J. **Aproveitamento de Subproduto Cervejeiro na Biossorção do Corante Têxtil Amarelo Reafix B8G: Estudos Cinético, de Equilíbrio e Termodinâmico**. 2019. 92 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

DESSALEW, G.; BEYENE, A.; NEBIYU, A.; ASTATKIE, T. Effect of brewery spent diatomite sludge on trace metal availability in soil and uptake by wheat crop, and trace metal risk on human health through the consumption of wheat grain. **Heliyon**, n. 4, e00783, 2018. DOI: 10.1016/j.heliyon.2018. e00783.

DESSALEW, G. BEYENE, A.; NEBIYU, A.; RUELLE, M. L. Use of industrial diatomite wastes from beer production to improve soil fertility and cereal yields. **Journal of Cleaner Production**, v. 157, p.22-29, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.04.116.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 p. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DRAGONE, S. I. M. & ROBERTO, I. C. **Bagaço de malte de cerveja**. 2010. In: LIMA, U. A. (Coord.). *Matéria-prima dos alimentos*. São Paulo: Blücher, 2010.

DUAN, C.; MA, T.; WANG, J.; ZHOU, Y. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 37, 101339, 2020.

EL-SAYED, E. E. Natural diatomite as an effective adsorbent for heavy metals in water and wastewater treatment (a batch study). **Water Science**, v. 32, p. 32-43, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wsj.2018.02.001>.

EMILIANO, P. C. **Critérios de informação: como eles se comportam em diferentes modelos?** 2013. 193 p. Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agropecuária) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ENGH, K. R. Diatomite. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, p. 1-11, 2000. DOI: 10.1002/0471238961.0409012005140708.a01.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Potencial Energético dos Resíduos Agropecuários**. Informe Técnico – Série SIenergia: Brasília/DF. 2019. 21 p.

ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G. & DONAT, R. The removal of textile dyes by diatomite Earth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, p. 314-319, 2005.

ESPASANDIN, J. V. F.; CHAVES, L. S.; NEVES, M. A. F. S.; JUNIOR, S. S. H. Fatores que influenciam a capacidade de adsorção de Cobre (II) no pó da casca de coco verde. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.11, p. 155-169, 2019. DOI: 10.22407/1984-5693.

EZEONUEGBU, B. A.; MACHIDO, D. A.; WHONG, C. M. Z.; JAPHET, W. S.; ALEXIOU, A.; ELAZAB, S. T.; QUSTY, N.; YARO, C. A.; BATIHA, G. E. Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated

wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. **Biotechnology Reports**, v. 30, e00614, 2021. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00614.

FAGNANI, H. M. C.; DEOLIN, M. E.; BARROS, M. A. S. D. DE.; ARROYO, P. A. Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, 2017.

FALONE, S. Z. & VIEIRA, E. M. Adsorção/Dessorção do Explosivo Tetril em Turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p.849-854, 2004.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Global assessment of soil pollution - Summary for policy makers**. Rome: FAO, 2021. 84 p. DOI: 10.4060/cb4827en.

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**. 2005. 186 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Solos e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

FEBRIANTO, J.; KOSASIHA, A. N.; SUNARSO, J.; JUA, Y-H; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.

FERRAZ, A. I.; AMORIM, C.; TAVARES, T.; TEIXEIRA, J. A. Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, v. 12, p. 1591-1602, 2015. DOI 10.1007/s13762-014-0539-6.

FIELDS, P., ALLEN, S.; KORUNIC, Z.; MCLAUGHLIN, A. & STATHERS, T. Standardised testing for diatomaceous earth. 2003. In: **Advances in stored product protection. Proceedings of the 8th International Working Conference on Stored Product Protection, York, UK, 22-26 July 2002**. CABI Publishing, 2003. p. 779-784.

FIGUEIRA, A. P. R. **Produção de pavimentos intertravados contendo resíduo de filtro de cervejaria**. 2021. 77 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2021.

FIGUEIREDO, M. A. **Produção de fertilizantes organominerais a partir de resíduos de cervejaria**. 2023. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2023.

FILIPPI, N. G. **Estudo da adsorção de corantes em meio aquoso utilizando um material híbrido à base de sílica**. 2019. 118 p. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

FLORES-CANO, J.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E.; MENDOZA-BARRON, J. Adsorption of Heavy Metals on Diatomite: Mechanism and Effect of Operating Variables. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, n. 2/3, 2013.

FODEKE, A. A. & AYEJUYONE, O. J. Adsorption of methylene blue on corncob charcoal: thermodynamic studies. **Ife Journal of Science**, vol. 23, n. 1, p. 131-144, 2021. DOI: 10.4314/ij.s.v23i1.13.

FOMINA, M. & GADD, G. M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3-14, 2014.

FONTANA, I. B. & CECHINEL, M. A. P. **Utilização de resíduo da indústria cervejeira na biossorção de íons metálicos presentes em águas subterrâneas e superficiais**. 2016. 16 p. Artigo (Trabalho de Conclusão em Engenharia Química) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Santa Catarina, 2016.

FONTANA, I. B.; PETERSON, M. & CECHINEL, M. A. P. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 660-670, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.01.005.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329-336, 2016. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.012.

FONTES, V. A. **Estudo de adsorvente obtido de terra de diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo**. 2010. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630-638, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.06.040.

FRANCISKIEVICZ, A. C.; NICOLIN, D. J. & SOUZA, F. B. de. Reaproveitamento do bagaço de malte na biossorção do corante têxtil neolan preto wa. **R. Tecnol. Soc.**, Curitiba, v.16, n.41, p. 15-30, 2020.

FRANTZ, T. S. **Síntese e caracterização de zeólitas do tipo zsm-5 para a adsorção de CO₂**. 2015. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

FU, F. & WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, vol. 92, p. 407-418, 2011. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 84, p. 13-28, 2009.

GARDEA-TORRESDEY, J.; HEJAZI, M.; TIEMANN, K.; PARSONS, J. G.; DUARTE-GARDEA, M.; HENNING, J. Use of hop (*Humulus lupulus*) agricultural by-products for the reduction of aqueous lead(II) environmental health hazards, **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, p. 95-112, 2002.

GEREMIAS, R.; PELISSARI, C.; LIBARDI, N.; CARPINÉ, D.; RIBANI, R. H. Chromium adsorption studies using brewer's spent grain biochar: kinetics, isotherm and thermodynamics.

Ciência Rural, Santa Maria, v.53, n. 10, e20210914, 2023. DOI: 10.1590/0103-8478cr20210914.

GILES, C. H.; SMITH, D. & HUITSON, A. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, Jun. 1973. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.

GIULIANI, C. S.; ALVES, A. F.; CIROLINI, A.; ROSA, V. P. da. Elaboração de bolo enriquecido com fibras a partir da utilização de resíduo de cervejaria. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 5, n. 9, p. 15301-15316, sep. 2019. DOI: 10.34117/bjdv5n9-124.

GLATSTEIN, D. A. & FRANCISCA, F. M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 61-67, 2015.

GOLDBERG, S. Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 2172-2180, 2014. DOI: 10.1002/etc.2566.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. 2007. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

GONÇALVES, C.; ECHEVARRIA, E. R.; ROSA, G. S.; OLIVEIRA, E. G. Biossorção de corante catiônico utilizando o bagaço de malte. In: 21, COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Campinas, 2016. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2016. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/biossorcao-de-corante-cationico-utilizando-o-bagaco-de-malte>. Acesso em: 26 Jul.2022.

GONG, X.; TIAN, W.; WANG, L.; BAI, J.; QIAO, K.; ZHAO, J. Biological regeneration of brewery spent diatomite and its reuse in basic dye and chromium (III) ions removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 128, p. 353-361, 2019.

GOULART, M. R. **Metodologias para reutilização do resíduo industrial, terra de diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja**. 2010. 44 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010.

GOULART, M. R.; SILVEIRA, C. B. de; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. de; MANFREDI-COIMBRA, S.; OLIVEIRA, A. F. de. Metodologias para reutilização do resíduo de terra diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja. **Quim. Nova**, v. 34, n. 4, p. 625-629, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000400014.

GREGO, I. B. G. **Design e interdisciplinaridade: engenharia aliada a abordagem sociotécnica para desenvolvimento de um novo compósito de gesso e terra de diatomáceas**. 2017. 89 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Tecnologias e Sociedade) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba. **Ecl. Quím.**, São Paulo, v. 32, n. 4, p.19-26, 2007. DOI: 10.1590/S0100-46702007000400003.

GUHA, S.; DEBNATH, S. & GAYEN, S. Comparative Analysis of Hexavalent Chromium Biosorption Efficiency Using Dead and Live *Aspergillus nomius* Biomass. **Journal of Tropical Forestry and Environment**, v. 11, n. 02, p. 24-36, 2021. DOI: 10.31357/jtfe.v11i02.5594.

GUPTA, S. S. & BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 39-58, 2011. DOI: 10.1016/j.cis.2010.12.004.

GUPTA, M.; GUPTA, H. & KHARAT, D. S. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 91-101, 2018. DOI: 10.1016/j.eti.2018.02.003.

HAJAHMADI, Z.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N.; KHAKPOUR, H.; PIRZADEH, K. Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II), CO(II) and Cd(II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 71-80, 2015. DOI: 10.1016/j.wri.2015.07.003.

HAMADNEH, I.; AL-JUNDUB, N. W.; AL-BSHAISH, A. A.; AL-DUJIALI, A. H. Adsorption of lanthanum(III), samarium(III), europium(III) and gadolinium(III) on raw and modified diatomaceous earth: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Desalination and Water Treatment**, v. 215, p. 119-135, 2021. DOI: 10.5004/dwt.2021.26762.

HANANE, B.; JIHAD, R.; NAIMA, B.; SOUKAINA, T.; NADIA, B.; NAIMA, B. T. Characterisation and Valorisation of the Moroccan Diatomite. Characterisation and Valorisation of the Moroccan Diatomite. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 10, p. 109-134, 2022. DOI: 10.4236/gep.2022.102008.

HARTER, R. D. & NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.3, p. 597-612, 2001.

HASANA, N. H.; WAHI, R.; YUSOF, Y.; YUSOF, W. R. W.; MANAN, Z. A. A. Coconut Shell Biochar for Removal of Cu(II) from Aqueous Solution. **Pak. J. Anal. Environ. Chem.**, v. 21, n. 2, p. 280-292, 2020. DOI: 10.21743/pjaec/2020.12.30.

HASHIM, M. G. & ABDULLAH, A. M. Corn cobs Efficiency in Adsorption of Cadmium Ions (Cd+2) from its Aquatic Solutions. **Basrah Journal of Agricultural Sciences**, v. 32, p. 135-139, 2019. DOI: 10.37077/25200860.2019.147.

HOFFMAN, L. V.; DANTAS, A. C. A.; MEDEIROS, E. P. de; SOARES, L. S. **Ricina: um impasse para utilização da torta de mamona e suas aplicações**. Campina Grande, 2007 p.25 (Embrapa Algodão. Documentos, 174).

HONORIO, J. F. **Emprego da casa de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

HUANG, X.; CHEN, T.; ZOU, X.; ZHU, M.; CHEN, D.; PAN, M. The Adsorption of Cd(II) on Manganese Oxide Investigated by Batch and Modeling Techniques. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 14, n. 1145, 2017. DOI: 10.3390/ijerph14101145.

IADECOLA, R.; CICCORITTI, R.; CECCANTONI, B.; BELLINCONTRO, A.; AMORIELLO, T. Optimization of Phenolic Compound Extraction from Brewers' Spent Grain Using Ultrasound Technologies Coupled with Response Surface Methodology. **Sustainability**, v. 14, n. 3309, 2022. DOI: 10.3390/su14063309.

INCE, M. & INCE, O. K. **Heavy Metal Removal Techniques Using Response Surface Methodology: Water/Wastewater Treatment**. 2020. In M. Ince, O. K. Ince, & G. Ondrasek (Eds.), *Biochemical Toxicology - Heavy Metals and Nanomaterials*. IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.88915.

IZINYON, O. C.; NWOSU, O. E.; AKHIGBE, L. O.; ILABOYA, I. R. Performance evaluation of Fe (III) adsorption onto brewers' spent grain. **Nigerian Journal of Technology (NIJOTECH)**, v. 35, n. 4, p. 970-978, 2016.

IZUAGIE, A. A.; GITARI, W. M. & GUMBO, J. R. Defluoridation of groundwater using diatomaceous earth: optimization of adsorption conditions, kinetics and leached metals risk assessment. **Desalination and Water Treatment**, 2015. DOI: 10.1080/19443994.2015.1083894.

JACOMETTI, G. A.; MELLO, L. R. P. F.; NASCIMENTO, P. H. A.; SUEIRO, A. C.; YAMASHITA, F.; MALI, S. The physicochemical properties of fibrous residues from the agro industry. **LWT-Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 138-143, 2015. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.01.044.

JAIKUMAR, V. & RAMAMURTHI, V. Effect of Biosorption Parameters Kinetics Isotherm and Thermodynamics for Acid Green Dye Biosorption from Aqueous Solution by Brewery Waste. **International Journal of Chemistry**, v. 1, n. 1, Feb. 2009.

JARAMILLO-FIERRO, X.; GONZÁLEZ, S. & MEDINA, F. La-Doped ZnTiO₃/TiO₂ Nanocomposite Supported on Ecuadorian Diatomaceous Earth as a Highly Efficient Photocatalyst Driven by Solar Light. **Molecules**, v. 26, n. 6232, 2021. DOI: 10.3390/molecules26206232.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167-182, 2003. DOI: 10.1093/bmb/ldg032.

JEMUTAI-KIMOSOP, S.; ORATA, F.; SHIKUKU, V. O.; OKELLO, V. A.; GETENGA, Z. M. Insights on adsorption of carbamazepine onto iron oxide modified diatomaceous earth: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and mechanisms. **Environmental Research**, 2019. DOI: 10.1016/j.envres.2019.108898.

JUCHEN, P. T.; PIFFER, H. H.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; PALACIO, S. M.; ZANETTE, J. C. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7111-7118, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.009.

JÚNIOR, E. C. A. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B**. 2002. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

KALAK, T.; WALCZAK, J. & ULEWICZ, M. Adsorptive Recovery of Cd(II) Ions with the Use of Post-Production Waste Generated in the Brewing Industry. **Energies**, v. 14, n. 5543, 2021. DOI: 10.3390/en14175543.

KASKIS, D.; KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; STAMATAKIS, M. G. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 10, p. 1821-1826, 2006. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.05.005.

KERROU, M.; BOUSLAMTI, N.; RAADA, A.; ELANSSARI, A.; MRANI, D.; SLIMANI, M. S. The Use of Sugarcane Bagasse to Remove the Organic Dyes from Wastewater. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2021, 2021. DOI: 10.1155/2021/5570806.

KHRAISHEH, M. A. M.; AL-GHOUTI, M. A.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. **Water Research**, v. 39, p. 922-932, 2005.

KIRK, M.; ESLER, D. & BOYD, W. S. Morphology and density of mussels on natural and aquaculture structure habitats: implications for sea duck predators. **Marine Ecology Progress Series**, v. 346, p. 179-187, 2007. DOI: 10.3354/meps07046.

KLÍMEK, P.; WIMMER, R.; MISHRA, P. K.; KÚDELA, M. Utilizing brewer's-spent-grain in wood-based particleboard manufacturing. **Journal of Cleaner Production**, n. 141, p. 812-817, 2017.

KOLAR, P. & JIN, H. Baseline characterization data for raw rice husk. **Data in brief**, v. 25, 104219, 2019. DOI: 10.1016/j.dib.2019.104219.

KORUMC, Z. & ORMESHER, P. Evaluation and standardised testing of diatomaceous earth. 1998. In: **Proceedings of the 7th International Working Conference on Stored-Product Protection**, p. 738-744, 1998. Disponível em: <http://spiru.cgahr.ksu.edu/proj/iwcsp/pdf2/7/738.pdf>. Acesso em: 26 Set. 2022.

KORUNIC, Z. & FIELDS, P. G. Susceptibility of three species of Sitophilus to diatomaceous earth. 2006. In: **Proceedings of the 9th International Conference on Stored-Product Protection**. ABRAPOS, Rodovia. 2006. p. 681-686.

KUMAR, R., BISHNOI, N. R. & BISHNOI, K. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 3, p. 202-208, 2008. DOI: 10.1016/j.cej.2007.03.004 .

KUMAR, P. & GUPTA, P. Defluoridation of Domestic Waste water by Using Activated Diatomaceous Earth in Fixed Mattress Column Adsorption System. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 37, n. 3, p. 594-601, 2021.

KUZINA, E. E.; AREFYEV, A. N. & KUZIN, E. N. Influence of diatomite and its combinations with manure on the fertility of leached black earth soil (chernozem) and on the

yield of vegetable crops. **Bulgarian Journal of Agricultural Science**, v. 27, n. 3, p. 512-518, 2021.

LEE, S. Y.; CHOI, J-W.; SONG, K. G.; CHOI, K.; LEE, Y. J. Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis. **Composites Part B**, v. 176, 107209, 2019.

LEE, T. Z. E. & SIM, S. F. Application of Coconut Copra as Biosorbent for Removal of Heavy Metals. **Key Engineering Materials**, v. 797, p. 3-12, 2019. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.797.3.

LEMAÎTRE, J. F.; VANPÉ, C.; PLARD, F.; GAILLARD, J. M. The allometry between secondary sexual traits and body size is nonlinear among cervids. **Biol. Lett.**, v. 10, 20130869, 2014. DOI: 10.1098/rsbl.2013.0869

LESMANA, S. O.; FEBRIANA, N.; SOETAREDJO, F. E.; SUNARSO, J.; ISMADJI, S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 19-41, April 2009. DOI: 10.1016/j.bej.2008.12.009.

LI, H.; DONG, X.; SILVA E. B. da; OLIVEIRA, L. M. de; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, July 2017.

LI, X.; WEI, Y.; XU, J.; XU, N.; HE, Y. Quantitative visualization of lignocellulose components in transverse sections of moso bamboo based on FTIR macro- and micro-spectroscopy coupled with chemometrics. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 263, 2018. DOI: 10.1186/s13068-018-1251-4.

LIANG, J.; LI, X.; YU, Z.; ZENG, G.; LUO, Y.; JIANG, L.; YANG, Z.; QIAN, Y.; WU, H. Amorphous MnO₂ Modified Biochar Derived from Aerobically Composted Swine Manure for Adsorption of Pb(II) and Cd(II). **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 5, p. 5049-5058, 2017.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A. & MACHADO, F. M. **Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption**. 2015. In: BERGMANN, C., MACHADO, F. (eds) Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Carbon Nanostructures. Springer, Cham., 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-18875-1_3.

LINHARES, L. L. **Avaliação do potencial de aproveitamento do bagaço de malte cervejeiro para obtenção de xarope de glicose**. 2018. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

LONG, M.; JIANG, H. & LI, X. Biosorption of Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and their mixture from aqueous solutions by *Michelia fgo* sawdust. **Scientific Reports**, v. 11, n. 11527, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-91052-2.

LOPES, S. P. **Uso de Resíduo de Terra de Diatomáceas e Amido de Milho Visando a Redução da Volatilização de NH₃ na Compostagem de Bagaço de Malte**. 2020. 68 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental) – Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro, Seropédica, 2020.

LOPES, C.; CAMPOS, M. L.; SILVEIRA, C. B. da; GATIBONI, L. C.; MIQUELUTTI, D. J.; CASSOL, P. C.; MEDEIROS, I. F. Adsorção de Cu e Zn num Latossolo Vermelho tratado com dejetos suínos. **Rev. Ceres**, Viçosa, v. 61, n.6, p. 997-1005, 2014.

LOWELL, S. & SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 3.ed. London: Chapman & Hall, New York, 1991. 256p.

LUCAS, M. T. & NOORDEWIER, T. G. Environmental management practices and firm financial performance: The moderating effect of industry pollution-related factors. **International Journal of Production Economics**, v. 175, p. 24-34, 2016. DOI: 10.1016/j.ijpe.2016.02.003.

LUTYNSKI, M.; SAKIEWICZ, P. & LUTYNSKA, S. Characterization of Diatomaceous Earth and Halloysite Resources of Poland. **Minerals**, v. 9, n. 670, 2019. DOI: 10.3390/min9110670.

MA, X., SMITH, LM, CAI, L., SHI, S., LI, H. E FEI, B. Preparation of high-performance activated carbons using bamboo through one-step pyrolysis. **BioRes.**, v. 14, n. 1, p. 688-699, 2019.

MAEDA, S.; ANDRADE, G. C.; FERREIRA, C. A.; SILVA, H. D. da; AGOSTINI, R. B. Resíduos Industriais e Dejetos da Caprinocultura como Componentes de Substratos para Produção de Mudanças de *Eucalyptus badjensis*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, n. 53, p. 3-20, 2006.

MAIONE, N. R. **Pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de malte (BSG) visando a produção de etanol de segunda geração**. 2019. 54 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

MALTA, P. C. C. & CURY, J. C. Reaproveitamento do bagaço de malte proveniente da produção de cerveja artesanal para a produção de composto orgânico. **Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente**, v. 2, n.3, p. 90, 2021. DOI: 10.51189/rema/1774.

MARCHESE, L. **Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais**. 2019. 66 p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

MARÍN-ALZATE, N.; TOBÓN, J. I.; BERTOLOTTI, B.; CÁCEDA, M. A. Q.; FLORES, E. Evaluation of the Properties of Diatomaceous Earth in Relation to Their Performance in the Removal of Heavy Metals from Contaminated Effluents. **Water Air Soil Pollut**, v. 232, n. 122, 2021. DOI: 10.1007/s11270-021-05045-y.

MASSARDI, M. M.; MASSINI, R. M. M. & SILVA, D. J. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 1, 2020.

MASSOUD, R.; HADIANI, M. R.; DARANI, K. K.; HAMZEHLOU, P. Bioremediation of heavy metals in food industry: Application of *Saccharomyces cerevisiae*. **Electronic Journal of Biotechnology**, 2018. DOI: 10.1016/j.ejbt.2018.11.003.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M. de & SERVULO, E. F. C. **Caracterização de resíduos cervejeiros**. p. 3805-3812. 2014. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2014. DOI: 10.5151/chemeng-cobeq2014-0668-24515-175166.

MATHIAS, T. R. S.; ALEXANDRE, V. M. F.; CAMMAROTA, M. C.; MELLO, P. P. M. DE & SÉRVULO, E. F. C. Characterization and determination of brewer's solid wastes composition. **J. Inst. Brew.**, v. 121, p. 400-404, 2015. DOI: 10.1002/jib.229.

MATTOS, A. G. de; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LIMA, E. S. A.; GUEDES, J. N.; SOUSA, F. F. de. Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio Rio Paraíba - RJ, Brasil. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 47, n. 1, p. 1-12, 2016. DOI: 10.5935/1806-6690.20160001.

MATTOT, L. S. & RABIDEAU, A. J. A program for fitting sorption isotherms to experimental data. **Environmental Modelling & Software**, v. 23, p. 670-676, 2008.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. & HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. McGraw-Hill: New York. 1993. 1154.p.

MELO, A. R.; MARQUES, C. R. M.; BORTOLATTO, L. B.; CAMPOS, D. P.; JUNKES, S. L. Aplicação do bagaço de malte na biossorção do corante azul de efluente de lavanderia têxtil. **FTT Journal of Engineering and Business**, São Bernardo do Campo, p. 38-52, 2019.

MELLO, L. R. P. F. & MALI, S. A combination of chemical and physical pretreatments in the saccharification of malt bagasse: the effects of ultrasonication in diluted acid medium. **Biomass Conv. Bioref.**, 2020. DOI: 10.1007/s13399-020-01106-0.

MI, F-L.; WU, S-J. & LIN, F-M. Adsorption of copper(II) ions by a chitosan–oxalate complex biosorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 136-144, 2015. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.08.006.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K. & WITEK-KROWIA, A. State of the Art for the Biosorption Process – a Review. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 170, p. 1389-1416, 2013. DOI: 10.1007/s12010-013-0269-0.

MILLES, T. R. **Introduction to the biochar world with a focus on new possible applications**. p. 1-13. 2020. In: TAGLIAFERRO, A.; ROSSO, C. & GIORCELLI, M. Biochar: Emerging applications, IOP Publishing, 2020.

MINH, P. T. & LEBEDEVA O. E. Adsorption Properties of a Magnetite Composite with Coffee Waste. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, vol. 92, n. 10, p. 2044-2047, 2018. DOI: 10.1134/S0036024418100217.

MIRETZKY, P.; MUÑOZ, C. & CANTORAL-URIZA, E. Cd²⁺ adsorption on alkaline-pretreated diatomaceous earth: equilibrium and thermodynamic studies. **Environ Chem Lett**, v. 9, p. 55-63, 2011. DOI: 10.1007/s10311-009-0246-6.

MO, J.; YANGA, Q.; ZHANGB, N.; ZHANGA, W.; ZHENG C, Y.; ZHANGD, Y. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, vol. 227, p. 395-405, 2018.

MOAWAD, M. N.; EL-SAYED, A. A. M. & EL-NAGGAR, N. A. Biosorption of cadmium and nickel ions using marine macrophyte, *Cymodocea nodosa*. **Chemistry and Ecology**, v. 36, n. 5, p. 458-474, 2020. DOI: 10.1080/02757540.2020.1752199.

MOHOD, C. V. & DHOTE, J. Review of heavy metals in drinking water and their effect on human health. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 7, p. 2992-2996, 2013.

MORAES, A. R. A. DE; FILHO, L. F. F. M.; GOMES, M. S.; GOMES, M. F.; MIRANDA, L. S.; SEGTOVICH, A. C. Teores de Carbono, Nitrogênio e Relação C:N em solos cultivados com soja em sistema plantio direto e convencional em Paragominas, Pará. In: 35, Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Natal-RN, 2015. **Anais...** Natal, 2015. Disponível em: <https://www.sbcs.org.br/cbcs2015/arearestrita/arquivos/2156.pdf>. Acesso em: 21 Set.2023.

MUKERABIGWI, J. F.; WANG, Q.; MA, X.; LIU, M.; LEI, S.; WEI, H.; HUANG, X.; CAO, Y. Urea fertilizer coated with biodegradable polymers and diatomite for slow release and water retention. **J. Coat. Technol. Res.**, v. 12, p. 1085-1094, 2015. DOI: 10.1007/s11998-015-9703-2.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G. & ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p.1-14, 2006. DOI: 10.1016/j.jcs.2005.06.001.

MUSSATTO, S. I. & ROBERTO, I. C. Acid hydrolysis and fermentation of brewer's spent grain to produce xylitol. **J Sci Food Agric.**, v. 85, p 2453-2460, 2005.

MWALIKENGA, M. K. & VITAL, F. A. C. Perfil de contaminação das águas e peixes por metais pesados e suas consequências para a saúde humana: uma revisão de literatura. **Revista Brasileira de Ciências Biomédicas**, v. 1, n. 1, p. 16-23, 2020. DOI: 10.46675/rbcbm.v1i1.1.

NASCIMENTO, I. G.; LIMA, E. S. A.; PINHEIRO, É. F. M.; CAMPOS, D. V. B. **A utilização de resíduos orgânicos como tecnologia sustentável na sorção de metais pesados em águas residuárias**. 2022. In: BASQUEROTE SILVA, A. T. B.; SANTOS, E. D. & MELLO, R. G. Agroecologia: diálogos sobre pesquisas, estudos e práticas estratégicas nas ciências agrárias. Editora e-Publicar: Rio de Janeiro, v. 1, 2022. ISBN: 978-65-5364-085-6.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 310p.

NEFZI, H.; ABDERRABA, M.; AYADI, S.; LABIDI, J. Formation of Palygorskite Clay from Treated Diatomite and its Application for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. **Water**, v. 10, n. 1257, 2018. DOI: 10.3390/w10091257.

NETO, A. L. S.; PIMENTEL-ALMEIDA, W.; NIERO, G.; WANDERLIND, E. H.; RADETSKI, C. M.; ALMERINDO, G. I. Application of a biochar produced from malt bagasse as a residue of brewery industry in fixed bed column adsorption of paracetamol. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 194, p.779-786, 2023. DOI: 10.1016/j.cherd.2023.05.009.

NETO, F. M. **Potencial poluidor e risco ambiental dos recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Gramame, Paraíba, Brasil**. 2014. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

NOURI, H.; ABDEDAYEM, A.; HAMIDI, I.; NAJJAR, S. S.; OUEDERNI, A. Biosorption of lead heavy metal on prickly pear cactus biomaterial: kinetic, thermodynamic and regeneration studies. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 55, n. 7-8, p. 919-932, 2021. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2021.55.78.

NWOSU-OBIEOGU, K. & OKOLO, B. Biosorption of chromium (VI) from textile waste water using *luffa cylindrica* activated carbono. **Environmental Quality Management**, v. 29, n. 4, p. 23-31, 2020. DOI: 10.1002/tqem.21687.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. & SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole. 2006. 612 p.

OLAYEBI, O. O.; OLAGBOYE, S. A.; OLATOYE, R. A. & OLUFEMI, A. S. Agricultural Waste Adsorbents for Heavy Metals Removal from Wastewater. **J. Physical and Chemical Sciences**, v. 5, Iss. 2, 2017. ISSN: 2348 – 327X.

OLIVEIRA, J. T. de. **Estimativa de Parâmetros e Seleção de Modelos através da aplicação de Técnicas Bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura**. 2022. 179 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

OYEWOLE, O. A.; ZOBEASHIA, S. S. L. T.; OLADOJA, E. O.; RAJI, R. O.; ODINIYA, E. E.; & MUSA, A. M. Biosorption of heavy metal polluted soil using bacteria and fungi isolated from soil. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 8, 2019.

PADIA, M. L. B. **Cookie funcional com bagaço de malte uma nova proposta quando comparado ao industrializado**. 2018. 62 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Nutrição) – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 2018.

PAPIRIO, S.; FRUNZO, L.; MATTEI, M. R.; FERRARO, A.; RACE, M.; D'ACUNTO, B.; PIROZZI, F.; ESPOSITO, G. **Heavy Metal Removal from Wastewaters by Biosorption: Mechanisms and Modeling**. 2017. In: RENE, E., SAHINKAYA, E., LEWIS, A., LENS, P. (eds). Sustainable Heavy Metal Remediation. Environmental Chemistry for a Sustainable World, Springer, Cham., v. 8., 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-58622-9_2.

PATRA, J. M.; PANDA, S. S. & DHAL, N. K. Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review. **International Journal of Research in Biosciences**, v. 6, n. 1, p. 1–7, January 2017.

PAULA, M. de. **Obtenção de concentrado proteico do bagaço de malte através da extração assistida por ultrassom**. 2021. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2021.

PAVAN KUMAR, G. V. S. R.; RAO, K. S.; YADAV, A.; KUMAR, M. L. & SARATHI, T. P. Biosorption of copper (II) and manganese (II) from waste using low cost bio adsorbents. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 95, p. 1-8, April 2018. DOI: 10.5281/zenodo.5642550.

PAYNE, T. E.; BRENDLER, V.; OCHS, M.; BAEYENS, B.; BROWN, P. L.; DAVIS, J. A.; EKBERG, C.; KULIK, D. A.; LUTZENKIRCHEN, J.; MISSANA, T.; TACHI, Y.; VAN LOON, L. R.; ALTMANN, S. Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. **Environmental Modelling & Software**, v. 42, p. 143-156, 2013. DOI: 10.1016/j.envsoft.2013.01.002.

PENNANEN, T.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M.; SAINIO, T. Compost: Potent biosorbent for the removal of heavy metals from industrial and landfill stormwater. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, 122736, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122736.

PERDONCINI, D. M. **Cobre e zinco em dejetos líquido de suíno com adição de pó-de-meta basalto**. 2018. 63 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2018.

PEREIRA, F. A. C.; FERRAI, A. C. & ZONTA, E. **NPK em tortas de oleaginosas**. 2016. Disponível em: <https://eventos.ufrj.br/raic/files/2016/06/2932-10239-1-SM.pdf>. Acesso em: 04 Ago.2023.

PEREIRA, K. B. **Utilização de diferentes tipos de adsorventes na remoção de íons metálicos em efluentes: uma revisão**. 2021. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação Licenciatura em Química) – Instituto Federal Goiano, Ceres, 2021.

PÉREZ, D. V.; CAMPOS, D. V. B. de & TEIXEIRA, P. C. **Ponto de Carga Zero (PCZ)**. 2017. In: TEIXEIRA, P. C. (et al.). Manual de Métodos de Análise de Solo, 3ª ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574 p.

PIRI, M.; SEPEHR, E.; SAMADI, A.; FARHADI, K.; ALIZADEH, M. Application of diatomite for sorption of Pb, Cu, Cd and Zn from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic studies and application of response surface methodology (RSM). **Water Environment Research**, v. 93, n. 5, p. 714-726, 2021.

PICCINI, A. R.; MORESCO, C. & MUNHOS, L. **Cerveja**. UFRGS. 2002. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/prcerea/cerveja/fluxo.htm>. Acesso em: 30 Jul.2022.

PIMENTA, F. S. **Pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas**. 2022. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

PINO, G. H.; DE MESQUITA, L. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. Biosorption of Heavy Metals by Powder of Green Coconut Shell. **Separation Science and Technology**, v. 41, p. 3141-3153, 2006. DOI: 10.1080/01496390600851640.

PIQUET, A. B. M. & MARTELLI, M. C. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, e27311326506, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i3.26506.

POOKMANEE, P.; WANNAWEK, A.; SATIENPERAKUL, S.; PUTHAROD, R.; LAORODPHAN, N.; SANGSRICHAN, S.; PHANICHPHANT, S. Characterization of Diatomite, Leonardite and Pumice. **Materials Science Forum**, v. 872, p 211-215, 2016. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.872.211.

POSI, P.; LERTNIMOOLCHAI, S.; SATA, V.; PHOO-NGERNKHAM, T.; CHINDAPRASIRT, P. Investigation of Properties of Lightweight Concrete with Calcined Diatomite Aggregate. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v.18, n. 5, p. 1429-1435, 2014. DOI: 10.1007/s12205-014-0637-5.

RAFAEL, H. M. **Biossorção do corante têxtil preto reafix super 2r com bagaço de malte**. 2015. 67 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2015.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantina**, São Paulo, v. 32, 18, p. 337-347, 1973.

RANGAM, N. V.; SUDAGAR, A. J.; RUSZCZAK, A.; BOROWICZ, P.; TÓTH, J.; KÖVÉR, L.; MICHAŁOWSKA, D.; ROSZKO, M. Ł.; NOWORYTA, K. R.; LESIAK, B. Valorizing the Unexplored Filtration Waste of Brewing Industry for Green Silver Nanocomposite Synthesis. **Nanomaterials**, v. 12, n. 3, 442, 26 p., 2022. DOI: 10.3390/nano12030442.

RAO, S. N. Chapter 5 – Adsorption. **Interface Science and Technology**, v. 21, p. 251-331, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-801970-2.00005-7.

RAY, S. S., GUSAIN, R. & KUMAR, N. 2020. **Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics**. In: Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification, p. 101-118, 2020. DOI:10.1016/b978-0-12-821959-1.00005-2.

RAZI, M. A. M.; AL-GHEETHI, A. & ZA, I. A. Removal of Heavy Metals from Textile Wastewater Using Sugarcane Bagasse Activated Carbon. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 7, n. 4.30, p. 112-115, 2018. DOI: 10.14419/ijet.v7i4.30.22066.

RAZZAK, A. S.; FARUQUE, M. O.; ALSHEIKH, Z.; ALSHEIKHMOHAMAD, L.; ALKUROUD, D.; ALFAYEZ, A.; HOSSAIN, S. M. Z.; HOSSAIN, M. M. A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial Wastewater. **Environmental Advances**, v. 7, 100168, 2022. DOI: 10.1016/j.envadv.2022.100168.

RECH, K. P.M. & ZORZAN, V. **Aproveitamento de resíduos da indústria cervejeira na elaboração de cupcake**. 2017. 44 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2017.

REIS, J. M. dos; AGUIAR, A. B. S.; FREITAS, G.; VASSOLER, V. C.; BARROS, G. V. L.; SANTOS, G.; RAMIREZ, I.; RODRIGUEZ, R. P Técnicas de remoção de metais de águas

residuais: uma revisão de literatura. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 11, n. 2, e5251126100, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i2.26100.

REKA, A. A.; PAVLOVSKI, B.; FAZLIJA, E.; BERISHA, A.; PACARIZI, P.; DAGHMEHCHI, M.; SACALIS, C.; JOVANOVSKEI, G.; MAKRESKI, P.; ORAL, A. Diatomaceous Earth: Characterization, thermal modification, and application. **Open Chemistry**, v. 19, p. 451-461, 2021.

REKA, A. A.; PAVLOVSKI, B. & MAKRESKI, P. New optimized method for low-temperature hydrothermal production of porous ceramics using diatomaceous Earth. **Ceramics International**, v. 43, p. 12572-12578, 2017.

REZA, M. SUMON; YUN, C. S.; AFROZE, S.; RADENAHMAD, N.; BAKAR, M. S. A.; SAIDUR, R.; TAWEEKUN, J.; AZAD, A. K. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. **Arab Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 27, n. 1, p. 208-238, 2020. DOI: 10.1080/25765299.2020.1766799.

RIBAS, F. B. T. & SILVA, W. L. da. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 2, 2022. DOI: 10.1590/s1517-707620220002.1312.

RIMSZA, J. M.; JONES, R.E. & CRISCENTI, L.J. Interaction of NaOH Solutions with Silica Surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 128-137, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.049.

ROCHA, P. D. **Avaliação comparativa de tratamentos termo-químicos visando a produção de adsorvente a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas**. 2014. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

RODRIGUES, N. S. S. O. **Ocupação por anta (*Tapirus terrestris*, Linnaeus 1758) em uma área de transição Cerrado e Mata Atlântica no sudeste do Brasil**. 2016. 33 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., LLEWELLYN, P., MAURIN, G., & SING, K. S. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2^a ed. Academic press, 2014. 630 p.

RUTHVEN, D. M. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons. 1984. 433 p.

SAHA, D. & GRAPPE, H. A. **Adsorption properties of activated carbon fibers**. 2017. In Woodhead Publishing Series in Textiles, Activated Carbon Fiber and Textiles, Woodhead Publishing, p. 143-165, 2017.

SAHA, P. & PAUL, B. Assessment of Heavy Metal Pollution in Water Resources and their Impacts: A Review. **Journal of Basic and Applied Engineering Research**, v. 3, n. 8; p. 671-675, April-June 2016.

SALEH, M. E.; EL-DAMARAWY, Y. A.; ASSAD, F. F.; ABDESALAM, A. A.; YOUSEF, R. A. Removal of copper metal ions by sugarcane bagasse and rice husk biochars from contaminated aqueous solutions. **Med. J. Soil Sci**, v. 1, n. 1, p. 1-17, 2020.

SANDHYA, K.; PRAKASH, N. B. & MEUNIER, J. D. Diatomaceous earth as source of silicon on the growth and yield of rice in contrasted soils of Southern India. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 18, n. 2, p. 344-360, 2018.

SEKAR, M.; SAKTHI, V. & RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307–313, 2004. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.06.042.

SEMIÃO, M. A; HAMINIUK, C. W. I. & MACIEL, G. M. Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103617.

SHARMA, R.; AGRAWAL, P. R.; KUMAR, R.; GUPTA, G.; ITTISHREE. Current scenario of heavy metal contamination in water. **Contamination of Water**, p. 49-64, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-824058-8.00010-4.

SIDI-YACOUN, B.; OUDGHIRI, F.; BELKADI, M.; RODRÍGUEZ-BARROSO, R. Characterization of lignocellulosic components in exhausted sugar beet pulp waste by TG/FTIR analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 1801-1809, 2019. DOI: 10.1007/s10973-019-08179-8.

SILVA, A. P. B. da. **Influência do tipo de manejo (orgânico e convencional) na matéria orgânica de solos cultivados com citros**. 2017. 75 p. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

SILVA, J. L. B. C.; PEQUENO, O. T. B. L.; ROCHA, L. K. S.; ARAÚJO, E. C. O. DE; MARCIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados: Uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, v. 3, n. 3, p. 137- 149, 2014.

SILVA, J. P.; SOUSA, S.; RODRIGUES, J.; ANTUNES, H.; PORTER, J. J.; GONÇALVES, I.; FERREIRA-DIAS, S. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. **Separation and Purification Technology**, v. 40, p. 309-315, 2004.

SILVA, L. D. **Avaliação da pirólise catalítica do resíduo da indústria cervejeira**. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2019.

SILVA, L. L. I. da. **Modelagem e simulação de adsorção em leito empacotado usando fluidodinâmica computacional**. 2020. 71 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

SINDICERV. Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja. **Vendas de cerveja crescem 8% em 2022**. 2023. Disponível em: <https://www.sindicerv.com.br/noticias/vendas-de-cerveja-crescem-8-em-2022/>. Acesso em: 03 Ago.2023.

SIQUEIRA, M. U.; CONTIN, B.; FERNANDES, P. R. B.; RUSCHEL-SOARES, R.; SIQUEIRA, P. U.; BARUQUE-RAMOS, J. Brazilian Agro-industrial Wastes as Potential

Textile and Other Raw Materials: a Sustainable Approach. **Materials Circular Economy**, v. 4, n. 9, 2022. DOI: 10.1007/s42824-021-00050-2.

SLEBI-ACEVEDO, C. J.; ZULUAGA-ASTUDILLO, D. A.; RUGE, J. C.; CASTRO, D. Influence of the Diatomite Specie on the Peak and Residual Shear Strength of the Fine-Grained Soil. **Applied Sciences**, v. 11, n. 1352, 2021. DOI: 10.3390/ app11041352.

SOLIMANA, N. K. & MOUSTAFA, A. F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 10235-10253, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.07.045.

SOSA, G. L.; MORANTES, C. F.; FLORES, F. M.; SÁNCHEZ, R. M. T.; ZALTS, A.; RAMIREZ, S. A. Characterization of diatomaceous earth modified by organic ligands for enhanced zinc adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 103197, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103197.

SOUZA, C. C. B. de. **Alterações químicas, estruturais e na capacidade de adsorção de metais pesados da cama de frango durante a compostagem**. 2021. 162 p. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2021.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 2nd Ed. Oxford University Press: New York. 2008. 330 p.

STANILA, A.; MIHAIESCU, T.; SOCACIU, C.; DIACONEASA, Z. Removal of Copper and Lead Ions from Aqueous Solution Using Brewer Yeast as Biosorbent. **REV. CHIM. (Bucharest)**, v. 67, n. 7, p. 1276-1280, 2016.

STROMER, B. S.; WOODBURY, B. & WILLIAMS, C. F. Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models. **Chemosphere**, v. 193, p. 912-920, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.083.

SVAROVSKY, L. **Powder testing guide Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders**. London: British Materials Handling Board, 1987. 146p.

TABATABAEE, A.; DASTGOSHADEH, F. & TABATABAEE, A. Biosorption of Heavy Metals by Low Cost Adsorbents. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, v. 8, n. 9, p. 699-704, 2014. DOI: 10.5281/zenodo.1112157.

TATARCHUK, T.; SHYICHUK, A.; MIRONYUK, I.; NAUSHAD, M. A review on removal of uranium (VI) ions using titanium dioxide based sorbents **Journal of Molecular Liquids**, v. 293, 111563, 2019.

TAVARES, A. **Estudos de equilíbrio de adsorção de níquel e zinco em meio aquoso por dióxido de manganês imobilizado em sílica**. 2017. 50 p. Relatório de Estágio (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; ORTEGA-TORO, R.; MANCILLA-BONILLA, H. Potential Use of Residual Sawdust of *Eucalyptus globulus* Labill in Pb (II)

Adsorption: Modelling of the Kinetics and Equilibrium. **Appl. Sci.**, v. 11, n. 3125, 2021. DOI: 10.3390/app11073125.

TIEN, C. **Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications**. 1^a ed. Elsevier. 2019. 216 p.

TOKAY, B. & AKPINAR, I. A comparative study of heavy metals removal using agricultural waste biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, 100719, p. 1-9, 2021. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100719.

TORRES, E. Biosorption: A review of the latest advances. **Processes**, v. 8, 1584, 2020. DOI: 10.3390/pr8121584.

UDDIN, M. F. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chem. Eng. J.**, v. 308, p. 438-462, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.029.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 9045D – Soil and waste pH**. Nov. 2004. 5 p.

VASQUES, A. G. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VARSIHINI C, J. S.; DAS, D. & DAS, N. Optimization of parameters for cerium(III) biosorption onto biowaste materials of animal and plant origin using 5-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 8, p. 745-758, 2014. DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60136-8.

VERA, M.; CRUZAT, C. & VANEGAS, M. E. **Low-Cost Crop Waste Biosorbent Technology for Removing Toxics and Pollutants from Wastewater**. 2020. In: CHONG, P., NEWMAN, D., STEINMACHER, D. (eds) *Agricultural, Forestry and Bioindustry Biotechnology and Biodiscovery*. Springer, Cham. 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-51358-0_11.

VERAS, A. C. M. **Análise da contaminação por metais pesados na água e em sedimentos na bacia hidrográfica do rio Doce**. 2020. 137 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

VERNET, J.-P. Heavy metals in the environment. Amsterdam; New York: **Elsevier**. 1991. 450p. ISBN 0444890645.

VIDU, R.; MATEI, E.; PREDESCU, A. M.; ALHALAILI, B.; PANTILIMON, C.; TARCEA, C.; PREDESCU, C. Removal of Heavy Metals from Wastewaters: A Challenge from Current Treatment Methods to Nanotechnology Applications. **Toxics**, v. 8, n. 4, 101, 2020. DOI: 10.3390/toxics8040101.

VIJAYARAGHAVAN, K. & YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnol Adv.**, v. 26, n. 3, p. 266-91, May-Jun 2008. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.02.002.

VIJAYARAGHAVAN, K. & BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **J Environ Manage**, v. 1; n. 160, p. 283-96, Sep. 2015.

VILLA, F. A. A. & ANAGUANO, A. H. Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. **Revista de Investigacion Agraria y Ambiental**, v. 4, n. 2, p. 27-36, July-Dec. 2013.

VINHAL-FREITAS, I. C.; MALDONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE METAIS NO SOLO E COEFICIENTES DE ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR. **Agropecuária Técnica**, [S. l.], v. 31, n. 2, p. 155-163, 2010. DOI: 10.25066/agrotec.v31i2.4516.

VYAS, S.; SONI, P.; THI HA, N.; SON, T. V.; PHUONG, N. M.; KHAI, N. M. Agro-Wastes for Aqueous Heavy Metal Mitigation: A Way toward Circular Economy. **Indian Journal of Natural Sciences**, v.12, Iss. 70, Feb. 2022.

WANG, B. Solid Proton Conductor Based on Natural Diatomite. **Materials Science Forum**, vols. 675-677, p. 49-52, 2011. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.675-677.49.

WEBER, W. J. & SMITH, J. M. Simulation and Design Models for Adsorption Processes. **Environmental Science Technology**, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987. DOI: 10.1021/es00164a002.

WIERZBA, S. & KLOS, A. Heavy metal sorption in biosorbents – using spent grain from the brewing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 112-120, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.286.

WU, C. D.; ZHANG, J. Y.; WANG, L.; HE, M. H. Removal of aniline and phenol from water using raw and aluminum hydroxide-modified diatomite. **Water Science & Technology**, v. 67, n. 7, 2013.

XIANG, B.; TANG, J.; FENG, X.; ZHU, Y.; LI, Y.; TAN, T. Preparation of aluminium-hydroxide-modified diatomite and its fluoride adsorption mechanism. **Scientific Reports**, v. 13, 3871, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-30901-8.

XIONG, W. & PENG, J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent. **Water Research**, v. 42, p. 4869-4877, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2008.09.030.

YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; VO, D-V. N. Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, 126596, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126596.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; HO LEE, D. H. Chuguang Zheng Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

YOGESHWARAN, V. & PRIYA, A. K. Experimental studies on the removal of heavy metal ion concentration using sugarcane bagasse in batch adsorption process. **Desalination and Water Treatment**, v. 224, p. 256-272, 2021. DOI: 10.5004/dwt.2021.27160.

YUAN, P.; WUA, D. Q.; HEA, H. P.; LIN, Z.Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. **Applied Surface Science**, v. 227, p. 30-39, 2004. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.10.031.

ZANETTE, J. C.; PIFFER, H. H.; JUCHEN, P. T.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; KLEN, M. R. F. **Biossorção do corante têxtil azul 5g utilizando o bagaço de malte**. 2015. In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2015. DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2015-162-32599-263646.

ZANUTTO, A.; DA SILVA, B. C.; DUARTE, E. R.; DE ALMEIDA, L. N. B.; PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação cinética do bagaço de malte na remoção do corante amarelo reativo**. 2015. In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. São Paulo: Blucher, 2015. DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2015-267-33094-263937.

ZANUTTO, A. & DA SILVA, B. C. **Avaliação do bagaço de malte como biossorvente do corante Amarelo Reafix B2R**. 2016. 84 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.

ZAYNAB, M.; AL-YAHYAI, R.; AMEEN, A.; SHARIF, Y.; ALI, L.; FATIMA, M.; KHAN, K. A.; LI, S. Health and environmental effects of heavy metals. **Journal of King Saud University – Science**, v. 34, 101653, 2022. DOI: 10.1016/j.jksus.2021.101653.

ZENG, Z.; ZHENG, P.; KANG, D.; LI, Y.; LI, W.; XU, D.; CHEN, W.; PAN, C. The removal of copper and zinc from swine wastewater by anaerobic biological-chemical process: Performance and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, 123767, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123767.

ZHANG, H., CARRILLO, F., LÓPEZ-MESAS, M., PALET, C. Valorization of keratin biofibers for removing heavy metals from aqueous solutions. **Textile Research Journal**, v. 89, n. 7, p. 1153-1165, 2019. DOI: 10.1177/0040517518764008.

ZHANG, Y.; JING, Z.; LI, Y.; FAN, J.; KAN, W. Hydrothermal synthesis of tobermorite from diatomite and its adsorption performance for methylene blue. **Materials Research Innovations**, v. 19, 2015. DOI: 10.1179/1432891715Z.0000000001312.

ZHANG, L. Y.; ZHU, X. J.; SUN, H. W.; CHI, G. R.; XU, J. X.; SUN, Y. L. Control synthesis of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles under UV irradiation in aqueous system. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 3, p. 828-833, 2010. DOI: 10.1016/j.cap.2009.10.002.

ZHAO, Y.; WANG, D.; XIE, H.; WON, S. W.; CUI, L.; WU, G. Adsorption of Ag (I) from aqueous solution by waste yeast: kinetic, equilibrium and mechanism studies. **Bioprocess Biosyst Eng.**, v. 38, p. 69-77, 2015. DOI: 10.1007/s00449-014-1244-z.

ZHOUA, L.; YUA, Q.; CUI, Y.; XIE, F.; LI, W.; LI, Y.; CHEN, M. Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 443-450, 2017.

ZHUANG, P.; MCBRIDE, M. B.; XIA, H. et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Sci Total Environ**, v. 407, p. 1551-1561, 2009. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.10.061.