

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS PARA LA SUSTENTABILIDAD
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE POS-GRADUACIÓN EN PLANIFICACIÓN Y USO DE RECURSOS
RENOVABLES

Carolina Estefanía Duque Aldana.

Valorización de los residuos de la industria cervecera para utilización como biosorbente.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIENCIAS Y
TECNOLOGÍAS PARA LA SUSTENTABILIDAD CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE POS-GRADUACIÓN EN PLANIFICACIÓN Y USO DE RECURSOS
RENOVABLES

Carolina Estefanía Duque Aldana.

**Valorización de los residuos de la industria cervecera para utilización como
biosorbente**

Disertación presentada al Programa de Pos-Graduación en Planificación y Uso de Recursos Renovables, para obtener el título de Máster en Planificación y Uso de Recursos Renovables.

Orientación: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Co-orientación: Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Sorocaba 2018

CAROLINA ESTEFANIA DUQUE ALDANA

VALORIZACIÓN DE RESÍDUOS DE LA INDUSTRIA
CERVECERA PARA UTILIZACIÓN COMO BIOSORBENTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação para obtenção do título de
mestre em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.
Universidade Federal de São Carlos.
Sorocaba, 13 de abril de 2018.

Orientador:



Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar *Campus Sorocaba*

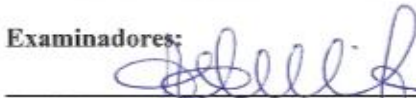
Co-Orientador:



Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar *Campus Sorocaba*

Examinadores:



Prof. Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar *Campus Sorocaba*

Certifico que a sessão de defesa foi realizada com a participação à distância do membro Dr. Fausto Rene Viteri Moya (Universidad Tecnologica Equinoccial) e, depois das arguições e deliberações realizadas, o participante à distância está de acordo com o conteúdo do parecer da comissão examinadora redigido no relatório de defesa de Dissertação de Carolina Estefania Duque Aldana.



Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Presidente da Comissão Examinadora

UFSCar-So

Duque Aldana , Carolina Estefania

Valorización de residuos de la industria cervecera para utilización como biosorbente / Carolina Estefania Duque Aldana . -- 2018.
53 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Walter R. Waldman
Banca examinadora: Prof. Dr. Walter R. Waldman, Prof. Dr. Alexandre M. Cavagis, Prof. Dr. Fausto R. Viteri.
Bibliografia

1. Biossorção. 2. Biomassa. 3. Resíduos cervejeiros. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

RESUMEN

Los elevados costos de remover metales potencialmente tóxicos, ha llevado a la búsqueda en las últimas décadas de nuevos y más eficientes métodos que no solo consigan la remoción de estos metales, sino que también consigan su reciclaje y reuso debido a su protagonismo en importantes aplicaciones industriales. En la búsqueda de mecanismos sustentables para la remoción de estos metales, se ha realizado investigaciones sobre los residuos agrícolas, encontrándose a estos materiales lignocelulósico como efectivos adsorbentes de iones metálicos, mismos que modificados químicamente en la mayoría de los casos aumenta su capacidad de adsorción. El presente trabajo se utilizaron los dos principales residuos de la industria cervecera como biosorbente: la biomasa del bagazo de cebada en tres tamaños diferentes C80, C200 y C250 μm , y la biomasa de levadura *Saccharomyces cereviaseae*, FUS05. El material en estudio fue caracterizado utilizando microscopía de barrido (MEV/EDS) antes del proceso de adsorción, con el objeto de entender la estructura morfológica del material; y con el método de espectroscopía FTIR antes y después de dicho proceso, con el fin de analizar la naturaleza química del material y su influencia en la adsorción de iones Cu(II) en solución. El MEV/EDS mostró la textura rugosa de la muestra. Los espectros de infrarrojo mostraron enlaces de grupos hidroxilo, alcoholes, algunos grupos alifáticos metilo, y bandas de amino, sin embargo, este análisis después de la adsorción no demostró cambios significativos en los grupos funcionales. Los ensayos de adsorción mostraron que hubo reacción química de pseudo-segunda orden, para las partículas C250 Y FUS05, mientras que las partículas C80 y C200 no presentaron un buen ajuste en ninguno de los dos modelos cinéticos en estudio. En cuanto al estudio de equilibrio del sistema, se observó que las partículas C80 y C200 respondían mejor al modelo de Freundlich, y la biomasa de residuo de levadura se ajustó mejor al modelo de Langmuir, así ordenando el material según su nivel de eficiencia se encontró: FUS05>C80>C200>C250. Estos resultados demuestran el potencial de este material como biosorbente de iones Cu(II) en solución, en cuanto a la aplicabilidad de este material en una muestra de un efluente artificial, usando la partícula C80, se observó un porcentaje de remoción superior al 50% de Cu (II), aunque los datos experimentales no se adaptaron a ninguno de los modelos cinéticos en estudio.

RESUMO

Os altos custos de remoção de metais potencialmente tóxicos, levou à procura nas últimas décadas a novos e mais eficientes métodos que não só consigam a sua remoção, mas também a sua reciclagem e reuso, já que muitos destes metais tem importantes aplicações industriais, como é o caso do Cu (II). Nesta procura da sustentabilidade, tem-se realizado investigações sobre os resíduos agrícolas como materiais adsorventes, e tem-se demonstrado a sua efetividade tanto em estado natural como modificados quimicamente, embora estes últimos na maiorias dos casos apresentam aumento na sua capacidade de adsorção. Neste estudo foram utilizados os dois maiores resíduos gerados pela indústria cervejeira como biosorvente: O bagaço de cevada em três tamanhos diferentes C80, C200 e C250 μm , e a biomassa de levedura *Saccharomyces cereviasea*, FUS05. O material em estudo foi caracterizado utilizando a microscopia de varredura (MEV/EDS) antes do processo de adsorção, a fim de compreender a estrutura morfológica do material; e com o método FTIR antes e depois do referido processo, a fim de analisar a natureza química do material e sua influência na adsorção de íons Cu (II) em solução. O MEV/EDS mostrou a textura rugosa da amostra, enquanto os espectros de infra-vermelhos mostraram ligações com os grupos hidroxilicos, álcoois, alguns grupos metilo, e bandas de aminoácidos, no entanto, esta análise após adsorção não mostrou alterações significativas entre os grupos funcionais. Os testes de adsorção revelaram uma reacção química de pseudo-segunda ordem para as partículas C250 e FUS05, enquanto as partículas C80 e C200 não apresentaram um bom ajuste em nenhum dos modelos cinéticos usados. Para o estudo do equilíbrio, observou-se que as partículas C80 e C200 responderam melhor ao modelo de isoterma de Freundlich, e a biomassa de levedura teve o melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir, assim ordenando o material de acordo com o seu nível de eficiência ficaram FUS05>C80>C200>C250. Estes resultados demonstram o potencial deste material como um biossorvente de iones cobre em solução, enquanto à aplicabilidade deste material numa amostra dum efluente artificial usando a partícula C80, tem-se observado uma porcentagem de remoção superior ao 50% de Cu(II), embora os dados experimentais não se ajustaram a nenhum dos modelos cineticos em estudo.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	11
1.1	RESÍDUOS DE LA INDUSTRIA CERVECERA.....	11
1.2	ADSORCIÓN.....	13
1.3	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA BIOMASA.....	15
2	METODOLOGÍA.....	18
2.1	SOLUCIONES UTILIZADOS.....	18
2.2	PREPARACIÓN BIOSORBENTE: CEBADA.....	18
2.3	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL BAGAZO DE CEBADA AL SER USADO COMO BIOSORBENTE.....	19
2.3.1	Caracterización a través de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	19
2.3.2	Caracterización a través de la Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	19
2.4	PRUEBAS DE ADSORCIÓN.....	20
2.4.1	Efecto del pH.....	20
2.4.2	Efecto del tiempo.....	20
2.4.3	Modelos cinéticos.....	21
2.4.4	Isotermas de adsorción.....	23
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
3.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA BIOMASA USADA COMO BIOSORBENTE.....	27
3.1.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	27
3.1.2	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	29
3.2	ENSAYOS DE ADSORCIÓN.....	31
3.2.1	Efecto del pH.....	32
3.2.2	Efecto del tiempo.....	32
3.2.3	Cinética de adsorción.....	34
3.2.4	Isotermas de adsorción.....	38
3.3	UTILIZACIÓN DEL BIOMASA COMO BIOSORBENTE EN UN EFLUENTE ARTIFICIAL.....	43
4	CONCLUSIONES.....	46
5	REFERENCIAS.....	48

DEDICATORIA

Dedicado a mi madre, por ser mi inspiración, mi apoyo, y mi motor. ¡TE AMO!

AGRADECIMIENTOS

A mis orientadores: el Prof. Dr. Walter R. Waldman y la Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira por compartirme sus conocimientos

Al programa de Posgraduación en Manejo y Uso de Recursos Renovables de la Universidad Federal de San Carlos, especialmente al Prof. Dr. Fabio Yamaji por la oportunidad brindada de participar en dicho programa y a la secretaria del programa Luciana M. Kawamura, quien siempre fue presta a ayudar en cualquier situación durante la maestría. ¡Gracias Lu!

A la institución PAEC OEA/GCUB/CAPES, por el financiamiento para la realización de mis estudios de posgraduación.

A mis amigos y colegas de la maestría, por todas sus contribuciones y aportes.

A mis padres y hermana, por su apoyo y amor incondicional.

A mis familiares y amigos, quienes siempre fueron un soporte en cada una de las etapas de mi vida.

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

AFM. - Microscopio de Fuerza Atómica, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*

C200.- Bagazo de cebada con tamaño de 200um

C250.- Bagazo de cebada con tamaño de 250um

C80.- Bagazo de cebada con tamaño de 80um

FUS05.- Residuo de levadura

Ce. - Concentración en equilibrio

Ci.- Concentración inicial

Cu(II). – Ion cobre

EDS.- Espectroscopía de Energía Dispersiva por Rayos X, por sus siglas en inglés *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*

FTIR. - Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, por sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

K₁.- Constante de tasa de adsorción pseudo-primera orden

K₂. - Constante de tasa de adsorción pseudo-segunda orden

K_F. - Constante de Freundlich

K_L.- Constante de Langmuir

MP-AES. - Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma en Microondas, por sus siglas en inglés *Microwave-Plasma Atomic Emission Spectroscopy*.

Q_e. - Cantidad de adsorbato adsorbida por grama de adsorbente

R_L. - Factor de separación.

SEM. - Microscopio Electrónico de Barrido, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*

1/n.- Factor de heterogeneidad.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de residuos generados por el proceso de producción de la cerveza.

Figura 2: Imagen tridimensional AFM

Figura 3: Ejemplo del cálculo de la razón carbonilo/hidroxilo

Figura 4: Micrografías de C80 y C250, observadas en tres diferentes puntos del material con aumento de 5000 veces

Figura 5: Imagen EDS de C250

Figura 6. Espectroscopía de Infrarrojo por tamaño de partícula antes y después de la adsorción de [Cu] a) C80, b) C200, c) C250, d) FUS05.

Figura 7. Variación de la razón entre las áreas de las bandas carbonilo e hidroxilo de los cuatro biomateriales en estudio (C80, C200, C250, FUS05) antes y después del proceso de adsorción de [Cu] en equilibrio ([C80], [C200], [C250], [FUS05]).

Figura 8. Distribución de las especies del ion Cu (II) en función de pH usando el software visual MINTEQ 3.1

Figura 9: Porcentaje de remoción de iones de Cu (II) usando subproductos de cerveza en función del tiempo: C80= BSG, 80 μ m; C200= BSG, 200 μ m; C250= BSG, 250 μ m; FS05= excedente de fermento. La primera imagen representa el tiempo en equilibrio de adsorción, y la segunda representa el tiempo total usado en los experimentos de adsorción.

Figura 10: Datos experimentales de los modelos cinéticos no linealizados de adsorción de iones Cu(II).

Figura 11: Datos experimentales de los modelos de isothermas Langmuir y Freundlich de adsorción para el Sistema iones [Cu] y residuos cerveceros.

Figura 12: Datos experimentales de los modelos cinéticos usando la partícula C80 en una muestra de agua de río con C_{FINAL} de iones Cu (II) de 1 mg L⁻¹. a) % de remoción, b) cinética pH5 y c) cinética pH6.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Soluciones utilizadas en la preparación del solvente

Tabla 2: Tamaño en micrómetros de la biomasa usada

Tabla 3: Relación entre parámetros y formas de las isothermas

Tabla 4: Principales grupos funcionales identificados en el bagazo de cebada y residuo de levadura

Tabla 5: Parámetros cinéticos del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución basados en modelos lineales

Tabla 6: Comparación de parámetros cinéticos de modelos linealizados y no-linealizados del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución

Tabla 7: Comparación de parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich de modelos linealizados y no-linealizados del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución.

Tabla 8. Adsorción de iones metálicos por residuos agroindustriales reportados en la literatura.

Tabla 9: Comparación de parámetros cinéticos de una solución de Cu (II) y de una muestra de un efluente artificial del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución en pH 5 y pH6

1 INTRODUCCIÓN

1.1 RESÍDUOS DE LA INDUSTRIA CERVECERA

La cerveza es la quinta bebida más consumida en el mundo, y la industria cervecera, como la de vinos representa una importante economía dentro de la industria alimenticia. Actualmente Brasil es uno de principales países productores de cerveza del mundo y ocupa los primeros lugares de producción en América Latina. Para el año 2002 Brasil registró una producción de 8.5 billones de L/año. En media el bagazo de cebada representa el 31% del peso original de la malta (1.7 millones de toneladas de bagazo) y es el subproducto más generado en la producción de cerveza, seguido por los residuos de levadura y trub (material sedimentado en el fondo del fermentador), considerados también residuos sólidos del proceso (Mussatto, Dragone, & Roberto, 2006). En la figura 1 se puede observar de manera general los tipos de residuos generados por proceso de producción de cerveza.

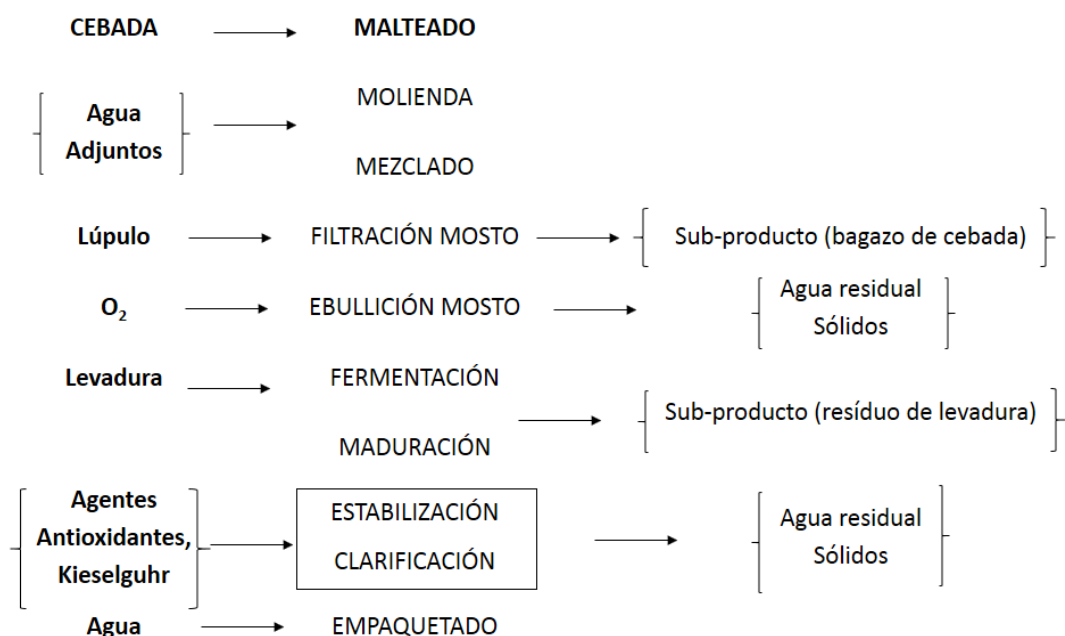


Figura 1. Tipos de residuos generados por proceso de producción de la cerveza. (Olajire, 2012; UNICER SA, 2005).

El bagazo de cebada, que consiste básicamente en la cáscara del grano de cebada, es un material lignocelulósico compuesto principalmente por hemicelulosa (30-35%),

celulosa (23-25%) y lignina (7-8%) (Russ, Mortel, & Meyer-Pittroff, 2005). Estas Características han permitido considerar a este residuo para varias aplicaciones en diferentes áreas como: complemento nutricional en la dieta animal y humana, producción de energía, producción de carbón, material de construcción, fabricación de papel, medio de cultivo en la producción de microorganismos y enzimas, producción de ácido láctico, inmovilización y adsorción de metales potencialmente tóxicos, etc (Aliyu & Bala, 2011).

Los residuos de levadura o biomasa de levadura *Saccharomyces cerevisiae* es el segundo sub-producto generado en la producción de cerveza, a pesar de ser un material que se reutiliza varias veces en el proceso de fermentación. Después de la fermentación primaria, 90% del material fermentable es consumido y la mayor parte de la levadura es colectada como biomasa de levadura *S. cerevisiae*. Esta biomasa generalmente contiene residuos de levadura, residuos de cerveza, y residuos del mosto “trub” (Ferreira, Pinho, Vieira, & Tavela, 2010).

El uso de este residuo ha sido limitado, pero ha venido tomando interés debido a que su disposición final es considerada como una problemática ambiental. Generalmente el residuo de levadura se ha utilizado como materia prima para alimento animal, sin embargo, antes de poder usar este material para fines alimenticios, es necesario remover los sólidos tanto del mosto como de la cerveza en general. Este residuo de levadura se refiere a la levadura inactiva o muerta, y es reconocida como residuo no peligroso. Esta biomasa es considerada como fuente económica de nitrógeno, proteínas, vitaminas, ácidos nucleicos, minerales, y Cr (III); siendo esta última fuente considerada como primordial por sus fines medicinales (Ferreira, Pinho, Vieira, & Tavela, 2010).

Una de las principales ventajas de usar la biomasa de *S. cerevisiae*, es que se la puede obtener de cualquier industria de fermentación (varias industrias de alimentos y bebidas). Las paredes de la célula de *S. cerevisiae* consiste básicamente en polisacáridos (donde predominan glucanos y manoproteínas), proteínas y lípidos. Los principales grupos funcionales encontrados son: los carboxilatos, hidroxilos, sulfatos, fosfatos y grupos amino. Estos grupos funcionales hacen de este material

interesante para procesos de adsorción de metales pesado por su facilidad al ligarse con iones metálicos, al igual que por sus atributos quelantes (Wang & Chen, 2006; Fourest & Volesky, 1995).

Los metales potencialmente tóxicos pueden dispersarse en el ambiente tanto naturalmente, como por causas antropogénicas, provocando efectos adversos en el medio dependiendo de la concentración y forma en la que se presenten. El cobre es un ejemplo de metal potencialmente tóxico y aunque es considerado un elemento esencial para los seres humanos, en altas dosis puede traer efectos fatales. Este metal es considerado fitotóxico, y se le ha venido usando para el control de plagas acuáticas, aunque cuando su aplicación es en dosis elevadas genera daño en la biodiversidad de la fauna acuática (Wase & Forster, 2003).

Existe una gran variedad de métodos que permiten tratar metales potencialmente tóxicos, como el cobre sin embargo, desde 1990 la biosorción ha tomado la delantera, ya que al contrario de los métodos convencionales, usar la biomasa tiene ventajas como: alta eficiencia, disminución de lodos residuales, posibilidad de recuperar el metal tratado, sin contar con la doble funcionalidad que estos materiales lignocelulósicos cumplen, al reducir la cantidad de residuos, y al ser usado como material de remediación (Sud, Mahajan, & Kaur, 2008).

1.2 ADSORCIÓN

La adsorción es un término utilizado para describir un fenómeno en el cual las moléculas de un fluido (líquido o gaseoso), se concentran espontáneamente sobre una superficie sólida, es decir, es un proceso de transferencia entre la fase líquida o gaseosa (sorbato), y la fase sólida (sorbente). Estos fenómenos adsorptivos, dependiendo de las fuerzas involucradas, pueden clasificarse como: adsorción física, y adsorción química (RUTHVEN, 1984).

La adsorción física o fisiorción, involucra las fuerzas de Van der waals, es un proceso reversible, y la energía liberada es relativamente baja, pudiendo llegar

rápidamente al equilibrio. Mientras que la adsorción química o quimiosorción, es un proceso que involucra intercambio de iones, por lo que es considerado irreversible, y con una liberación de energía en cantidad considerable como para dar lugar a una reacción química (RUTHVEN, 1984).

La adsorción es reconocida como el método más atractivo para la remoción de metales potencialmente tóxicos en aguas residuales, al considerarse un proceso sustentable (término que involucra eficiencia económica, ambiental y social), y flexible en diseño y operación, que en la mayoría de los casos da un tratamiento de alta calidad al efluente. Muchos adsorbentes de bajo costo han sido probados para la remoción de iones metálicos, mostrándose eficientes dependiendo del tipo de adsorbente usado (Bilal, et al., 2013). Para considerarse efectivo un material adsorbente, este debe tener una matriz de poros insolubles y grupos funcionales adecuados que interactúen con los iones del metal (Chen, et al., 2013), ya que estos grupos facilitan la complejación del metal, favoreciendo el secuestro de este (Hashem, Akasha, Ghith, & Hussein, 2005).

Para entender este proceso de adsorción, se utilizan modelos cinéticos e isotermas; ya que estos ayudan a interpretar los datos experimentales por medio de gráficas lineales y parámetros que generan información específica dependiendo del tipo de interacción que se genere entre el adsorbato y el adsorbente.

La cinética en el proceso de adsorción permite conocer el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio. Existen varios modelos matemáticos que describen el proceso de adsorción, siendo los más usados los modelos de pseudo-primer y pseudo-primer orden (Brum, 2010; Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012).

Las isotermas por su parte, buscan describir el fenómeno de retención, liberación, o movilidad de una sustancia líquida a través de una fase sólida. Este fenómeno se realiza con un pH y temperatura controlada, en un tiempo específico (tiempo en que el sistema se encuentre en equilibrio, información que se obtiene en la cinética del proceso). La forma de las isotermas (curvas), puede ser representada por modelos

lineales por medio de gráficas; donde los parámetros físico-químicos usados en sus ecuaciones, generan informaciones del mecanismo de adsorción, las propiedades de la superficie, así como el grado de afinidad del adsorbente. Debido a la simplicidad y al buen ajuste de los datos experimentales los modelos de Langmuir y Freundlich son los más utilizados (Limousin, et al., 2007; Allen, Mckay, & Porter, 2004; Bulut, Ozacar, & Sengil, 2008; Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012).

1.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA BIOMASA

Para la caracterización del material usado como biosorbente, se utilizan técnicas que permitan analizar la morfología y las características físico-químicas de la muestra, entre las técnicas más encontradas en la literatura con respecto a procedimientos de adsorción son: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM siglas en inglés), la Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR siglas en inglés), y la Espectroscopía de Fotelectrones de Rayos X (XPS siglas en inglés), entre otras.

La Microscopía Electrónica de Barrido, siendo una técnica usada para caracterizar la morfología de un material, se basa en un principio de un haz de electrones que penetran en la superficie de la muestra, llegando hasta a escalas nano y micrométricas, y generando información de la estructura de la superficie por medio de imágenes de alta resolución; que permite entender la composición de la muestra (Mitic, et al., 2017). Esta técnica suele estar combinada con el método de análisis de superficie, Espectroscopía de Energía Dispersiva por Rayos X (EDS), mismo que provee un análisis químico semi-cuantitativo de la muestra. Sin embargo, en la literatura encontrada el análisis del material no solo se limita a su morfología sino también a sus posibles alteraciones en la estructura química después de la adsorción (ej. Métodos de espectroscopía de infrarrojo).

Estos métodos son complementarios unos con otros, y al utilizarlos en conjunto, permiten explorar los mecanismos de adsorción del metal.

Tonk, Nagy, Török, Indolean, & Majdik (2015), presentaron el papel de los grupos funcionales en la biomasa *Saccharomyces cerevisiae*, utilizada como biosorbente en la remoción de los iones metálicos de Zn (II), Cu(II) y Cd (II); donde concluyeron que la biosorción de estos iones, dependen de la superficie química del biosorbente, siendo que la biomasa con mayor capacidad de adsorción fue la que tuvo tratamiento químico con NaOH. Deng, Bai, & Chen (2003), presentaron el comportamiento de las fibras de poliacrilonitrila (PAN) tanto hidrolizadas como no hidrolizadas, siendo la primera utilizada como adsorbente para remover iones de Cu(II), donde se observó con el SEM que las fibras tenían más rugosidad después de ser hidrolizadas, y con el AFM (figura 2) que estas fibras hidrolizadas (HPANF) después de adsorber los iones de Cu(II), formaron algunos agregados en la superficie, haciéndola a esta más robusta.

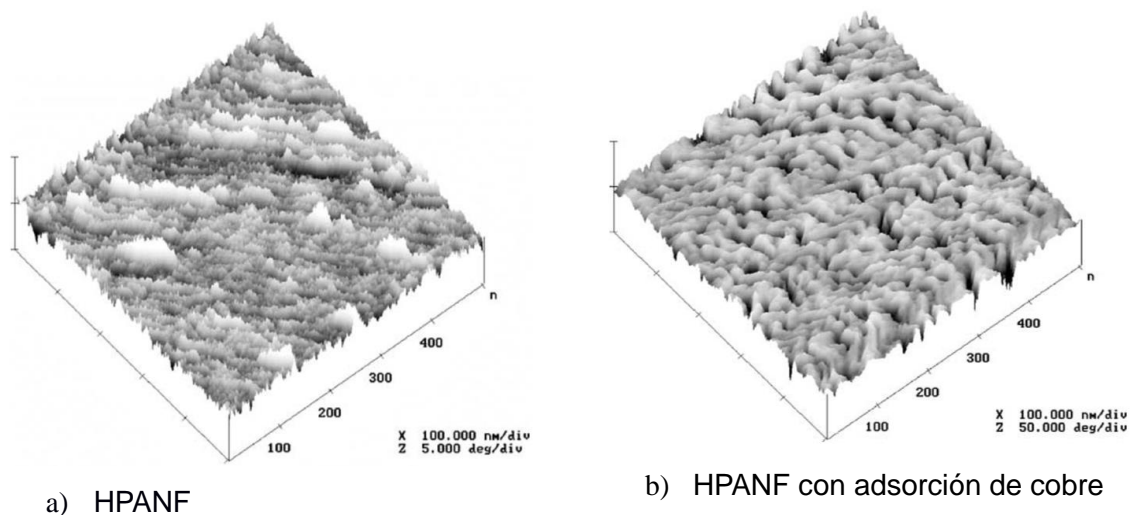


Figura 2: Imágen tridimensional AFM (Deng, Bai, & Chen, 2003)

Dentro de este contexto los residuos de bajos costos con elevada capacidad de adsorción son promisoros para la retención de metales potencialmente tóxicos apuntando hacia la remediación ambiental y simultáneamente agregando valor a los residuos. El objetivo general del presente trabajo fue probar la capacidad de adsorción de iones Cu (II) en solución usando los dos principales subproductos de la industria cervecera como biosorbente, para ello se estudió la influencia de tamaño de partícula para la biomasa bagazo de cebada con el fin de entender su importancia en la adsorción, y se la comparó utilizando modelos cinéticos e isothermas de equilibrio con la capacidad de adsorción de la biomasa de levadura. Se

utilizó el biomaterial considerado mas efectivo para su aplicabilidad en un efluente real.

2 METODOLOGÍA

2.1 SOLUCIONES UTILIZADAS

Las soluciones usadas se presentan en la tabla 1, en todas ellas se utilizó agua destilada como solvente.

Tabla 1. Soluciones utilizadas en la preparación del solvente

	Nombre	Nomenclatura	Concentración
a)	Sulfato de Cobre penta-hidratado	(CuSO ₄ 5H ₂ O)	1000 mg L ⁻¹
b)	Ácido Clorhídrico	(HCl)	0.01 mol L ⁻¹
c)	Hidróxido de Sodio	(NaOH)	0.1 mol L ⁻¹
d)	Ácido Nítrico concentrado	(HNO ₃)	0.1 mol L ⁻¹

a. Solución comercial usada para la preparación de la solución stock de Cu(II)

b y c. Soluciones usadas para el control del pH.

d. Agente oxidante.

2.2 PREPARACIÓN BIOSORBENTE: CEBADA

La muestra de bagazo de cebada fue suministrada por la cervecería artesanal BAMBERG, localizada en la ciudad de Votorantim, Estado de São Paulo, Brasil. Este material se lavó con agua de grifo, y se dejó secar por 24 horas en la estufa a 95°C. Una vez seca, la muestra fue triturada y cribada en tres tamaños diferentes de acuerdo con el tamaño de red del tamíz usado; C80 y C200 en el molino de cizalla, y C250 en el molino de cuchillas (tabla 2); con el objeto de determinar la influencia del tamaño de la partícula en el proceso de adsorción.

La muestra de residuo de levadura fue suministrada por una cervecería artesanal de la ciudad de Sorocaba, Estado de São Paulo, Brasil. A esta muestra se le realizó una separación de partículas por sedimentación fraccionada, para esto, se utilizó agua de grifo en una relación dos a uno. El tiempo total de decantación utilizado fue 10 minutos, posteriormente se filtraron las partículas sedimentadas durante este periodo de tiempo y se dejó secar por 24 horas a 70° C.

Tabla 2: Tamaño en micrómetros de la biomasa usada

Biomasa	¹Tamaño partícula (µm)	Nomeclatura
Bagazo de cebada	80	C80
Bagazo de cebada	200	C200
Bagazo de cebada	250	C250
Residuo de levadura	**	FUS05

** Separación de partículas por sedimentación fraccionada, tiempo de sedimentación 10min.

¹El tamaño de partícula considerado en los estudios de adsorción, se refiere al tamaño de red del tamiz usado en el proceso de trituración y cribación de las muestras.

2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL BAGAZO DE CEBADA AL SER USADO COMO BIOSORBENTE.

La caracterización de un material es una combinación de métodos experimentales y teóricos que buscan establecer un modelo que explique el comportamiento de un material en particular. En este trabajo se utilizaron mecanismos para analizar la morfología SEM/EDS y la estructura química FTIR de la biomasa en los diferentes tamaños presentados en la tabla 2.

2.3.1 Caracterización a través de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las caracterizaciones morfológicas se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LNNano, Campinas, Brasil) en un equipo Quanta SEM-FEG con 15 kV de aceleración voltaje. Las muestras fueron crió fracturadas y la superficie de la fractura fue metalizada en un Bal-Tec SCD 005 Coater, durante 60 segundos y 40 mA, y observadas en cuatro aumentos 200x, 500x, 2000x, 5000x.

2.3.2 Caracterización a través de la Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La biomasa fue caracterizada antes y después de la adsorción de iones de cobre, con el Espectrofotómetro de Infrarrojos con Transformada de Fourier, Nicolet IR200 FT-IR, bajo condiciones ambientales. Para analizar la muestra se diluyó en una razón 1/3 con bromuro de potasio (KBr), en un número de rango de onda de 400 a 4000 cm⁻¹.

Para una mejor interpretación de los cambios en la superficie química, durante el proceso de adsorción, se realizó el cálculo de la razón entre el área de las bandas carbonilo e hidroxilo, tanto antes como después de la adsorción de iones cobre en

equilibrio en todas las muestras; usándose la intensidad del máximo de banda con relación a la línea base (Figura 3).

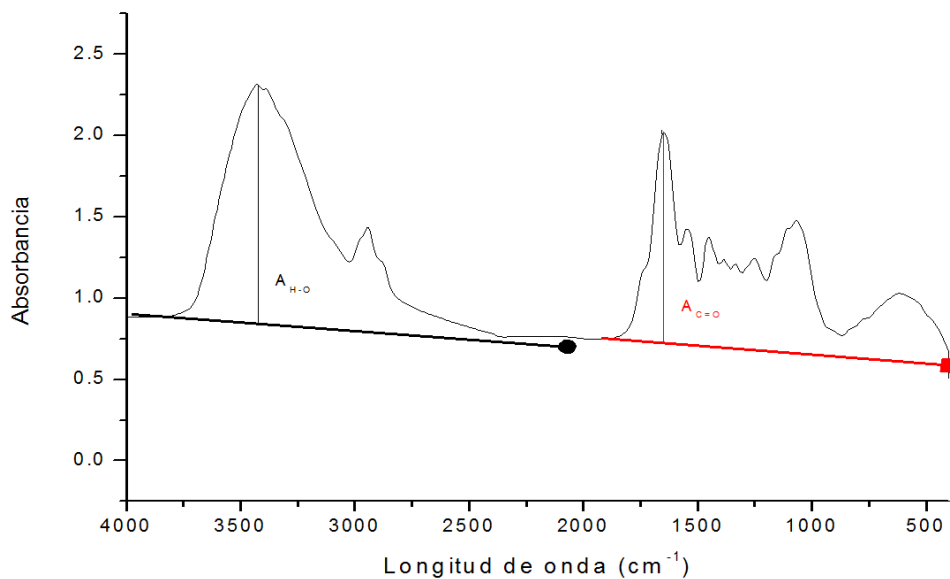


Figura 3: Ejemplo del cálculo de la razón carbonilo/hidroxilo

2.4 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

2.4.1 Efecto del pH

El pH es el factor ambiental más importante en el proceso de adsorción, ya que influye en los sitios de disociación de la superficie de la biomasa, así como también en la solución química del metal (Esposito, Pagnanelli, & Veglio, 2002). Este parámetro va a variar según el sistema adsorbente/adsorbato. Está reportado que el pH óptimo usado en el sistema cobre/*S. cerevisiae* está entre 5-9 (Volesky, 1990). Con el fin de entender la disponibilidad de las especies iónicas en la solución se realizó una simulación del sistema en estudio utilizando el software Visual MINTEQ 3.1, variando el pH entre el rango reportado como "ideal" en la literatura (5-9), utilizando una temperatura fija de 25°C y una concentración total de 10mg L⁻¹.

2.4.2 Efecto del tiempo

El tiempo de contacto es un parámetro importante porque nos indica la cinética de adsorción envuelta en un sistema. Cuando este sistema alcance el equilibrio, se debe hacer un balance de masa donde la cantidad del adsorbato en el adsorbente

debe ser igual a la cantidad del adsorbato removido de la solución (Ferreira, Alves, Bastos, De Quadros, & Cabral, 2014).

La cantidad de adsorción fue calculada de acuerdo con la ecuación (1) (Qu, et al., 2012).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde,

q_e , es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente (mg g^{-1}).

C_i y C_e , son las concentraciones iniciales y en equilibrio de la solución respectivamente (mg L^{-1}).

V , es el volumen de la solución final (L).

M , es la masa del adsorbente (g).

2.4.3 Modelos cinéticos

Para los experimentos de adsorción se usaron alícuotas de 50 mL de solución de Cu(II) (10 mg L^{-1}) colocadas en tubos falcon juntamente con 0.1g de biomasa A y B, el pH de las soluciones se mantuvo en 5 ± 0.5 y el proceso de adsorción se realizó a temperatura ambiente. Los experimentos de cinética de adsorción fueron realizados por duplicado e interrumpidos en los tiempos de 1200, 240, 120, 90, 60, 30, 20, 15, 10 y 5 minutos. El material adsorbente en la solución de Cu (II) se agitó por 30 segundos en el vortex, repitiendo esta agitación en fracciones de un tercio del tiempo total de contacto (adsorbato/adsorbente); seguido por la filtración de estas soluciones a través de una membrana de $0.45 \mu\text{m}$. Por ejemplo, para el tiempo de 90 minutos se agitó a los 0, 30, y 60 min; a los 90 min, considerado como tiempo límite, se filtró.

Una muestra de agua de río fue obtenida de un cuerpo de agua de la ciudad de Sorocaba, São Paulo, Brasil. Se colectó en cuatro botellas de polipropileno de 500mL, la muestra fue filtrada con la membrana de $0.45 \mu\text{m}$ y caracterizada en términos de parámetros pH y concentración de Cu (II). Se realizaron experimentos cinéticos con esta muestra de efluente artificial, por duplicado e interrumpidas en

tiempos de 240, 120, 90, 60, 30, 20, 15, 10 y 5 minutos; siguiendo con la misma metodología usada en el análisis de la biomasa en estudio con el agua artificial.

La concentración del metal Cu en solución, para todos los experimentos de adsorción realizados, fue medido usando el Espectroscopio de Emisión Atómica de Plasma en Microondas, modelo MP-AES 4200 (*Agilent Technologies*), mediciones que se hicieron en quintuplicado. Las curvas analíticas para las determinaciones de iones cobre en solución fueron preparadas en el intervalo de 0.5 a 10 mg L⁻¹ a partir de una solución patrón de cobre 1000 mg L⁻¹.

2.4.3.1 Modelo cinético de pseudo-primera orden

Este modelo utiliza la ecuación de Lagergren o también conocida como ecuación de primer orden (Ho & McKay, 1998), en esta ecuación se combinan parámetros como la tasa de adsorción, desorción y concentración inicial del soluto, estas últimas se ajustan generalmente al modelo si son concentraciones muy altas (Azizian, 2004). La ecuación de pseudo-primera orden explica que la tasa de remoción del soluto a través del tiempo es directamente proporcional a la saturación de los sitios activos del sorbente (Oliveira, et al., 2017). Así también, este modelo generalmente se ajusta a sistemas de adsorción de contaminantes de aguas residuales (Hameed, 2008a; Hameed, 2008b). La ecuación 2 representa la forma no lineal y la ecuación 3 la forma lineal, de la ecuación de primer orden presentada por Lagergren (1898).

$$q_t = q_s(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\log(q_s - q_t) = -\frac{k_1}{2.303}t + \log(q_s) \quad (3)$$

Donde,

q_s y q_t es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y al tiempo determinado t, respectivamente (mg g⁻¹);

t es el tiempo (min);

k_1 es la constante de tasa de adsorción (min⁻¹).

2.4.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda orden

Este modelo también usado para interpretar el mecanismo de reacción de la adsorción se basa en la sorción en la fase sólida, a diferencia del modelo de pseudo-primera orden el cual se basa en la capacidad de sorción del sólido. Y asumiendo que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios ocupado en el sorbente, para su interpretación se utiliza la ecuación 4 en la forma no lineal y la ecuación 5 en su forma lineal (Ho & McKay, 1999).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} - \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

Donde,

q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente (mg g^{-1});

q_t es la cantidad del soluto adsorbido en un tiempo determinado (mg g^{-1});

t es el tiempo en minutos;

k_2 es la constante de tasa de adsorción (min^{-1}).

2.4.4 Isotermas de adsorción

Para la construcción de las isotermas de adsorción, la solución stock (1000mg L^{-1}) fue diluida con agua destilada, para obtener una solución tampón de 200mg L^{-1} , a partir de esta se realizaron diluciones con concentraciones diferentes de 100, 75, 50, 30, 20, 10, 5, 2.5 mg L^{-1} que fueron utilizadas en el proceso de adsorción. Se usaron alícuotas de 50 mL de las diluciones presentadas incluyendo la solución tampón, colocadas en tubos falcon juntamente con 0.1 g de biomasa A y B, el pH de las soluciones se mantuvo en 5 ± 0.5 , a temperatura ambiente y por un periodo de 60 minutos (tiempo de saturación), repitiendo el mismo mecanismo de agitación y filtrado, explicado en los modelos cinéticos de adsorción.

2.4.4.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo que considera una adsorción homogénea, es decir, que cada molécula del adsorbato tiene una afinidad igual con cada sitio activo

del adsorbente. Por lo que es considerada una adsorción en monocapas, que asume que el sólido tiene una capacidad límite de adsorción, para representarlo gráficamente, se lo hace cuando la curva está en su nivel máximo de equilibrio de saturación. (Allen, Mckay, & Porter, 2004; Demirbas, Kobya, & Konukman, 2008; Kundu & Gupta, 2006).

Donde según (Limousin, et al., 2007) la reacción a considerarse en este modelo sería la siguiente:

Sitios libres + soluto = superficie compleja

Dicha reacción también podría ser explicada con la ecuación 6, donde la gráfica representa una relación entre la biomasa adsorbida por gramo de adsorbente (eje de las ordenadas) y la concentración en masa por litro en equilibrio (eje de las abscisas) (Freitas, 2007).

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

En su forma lineal,

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{max}}\right)C_e + \frac{1}{Q_{max}K_L} \quad (7)$$

Donde,

q_e : Es la cantidad de adsorbato adsorbida por gramo de adsorbente (mg g^{-1});

Q_{max} : Es la cantidad máxima de adsorbato adsorbida por gramo de adsorbente (mg g^{-1});

K_L : Es la constante de Langmuir relativa al equilibrio de adsorción (Lmg^{-1});

C_e : Es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}).

Así, el coeficiente lineal es:

$$\frac{1}{K_L Q_{m\acute{a}x}}$$

y el coeficiente angular es:

$$\frac{1}{Q_{\text{máx}}}$$

La teoría de Langmuir dice que la rápida disminución de la atracción entre las fuerzas intermoleculares aumenta con la distancia, por lo que, aparece una constante dimensional, también llamada de factor de separación (R_L), ecuación 8 (Webber & Chakkravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (8)$$

Donde,

K_L : Es la constante de Langmuir relativa al equilibrio de adsorción (Lmg^{-1});

C_i : Es la concentración inicial del adsorbato ($mg L^{-1}$)

R_L : Es el factor de separación.

2.4.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo que se ajusta cuando la adsorción en multicapas, que se realiza sobre una superficie heterogénea, o a sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos. Este modelo describe la cantidad absorbida, como la suma de la adsorción que acontece en cada sitio activo, donde el sitio más fuerte va a ser el primero en ser ocupado, y la capacidad de adsorción disminuirá exponencialmente hasta completar el proceso. La ecuación 9 representa este modelo (Adamson & Gast, 1997; Zeldowitsch, 1934; Freitas, 2007).

$$q_s = k_F C_s^n \quad (9)$$

En su forma lineal,

$$\log q_s = n \log C_s + \log K_F \quad (10)$$

Donde,

q_e : Es la cantidad de adsorbato adsorbida por gramo de adsorbente (mg g^{-1});

C_e : Es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}).

K_F : Es la constante de Freundlich, parámetro empírico;

n : Es el parámetro de intensidad de Freundlich.

La forma de la isoterma puede ser predicha usando el factor de separación y el exponente n de Freundlich (tabla 3).

Tabla 3: Relación entre parámetros y formas de las isothermas (Worch, 2012)

Exp. Freundlich	Factor de separación	Forma de la isoterma	Dirección
$n=0$	$R_L=0$	Irreversible	Horizontal
$n<1$	$R_L < 1$	Favorable	Cóncavo
$n=1$	$R_L = 1$	Lineal	Lineal
$n>1$	$R_L > 1$	Desfavorable	Convexo

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA BIOMASA USADA COMO BIOSORBENTE.

3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 4 se puede observar las microscopías de barrido de C80 y C250, las imágenes fueron tomadas en diferentes puntos (a, b y c) de cada partícula.

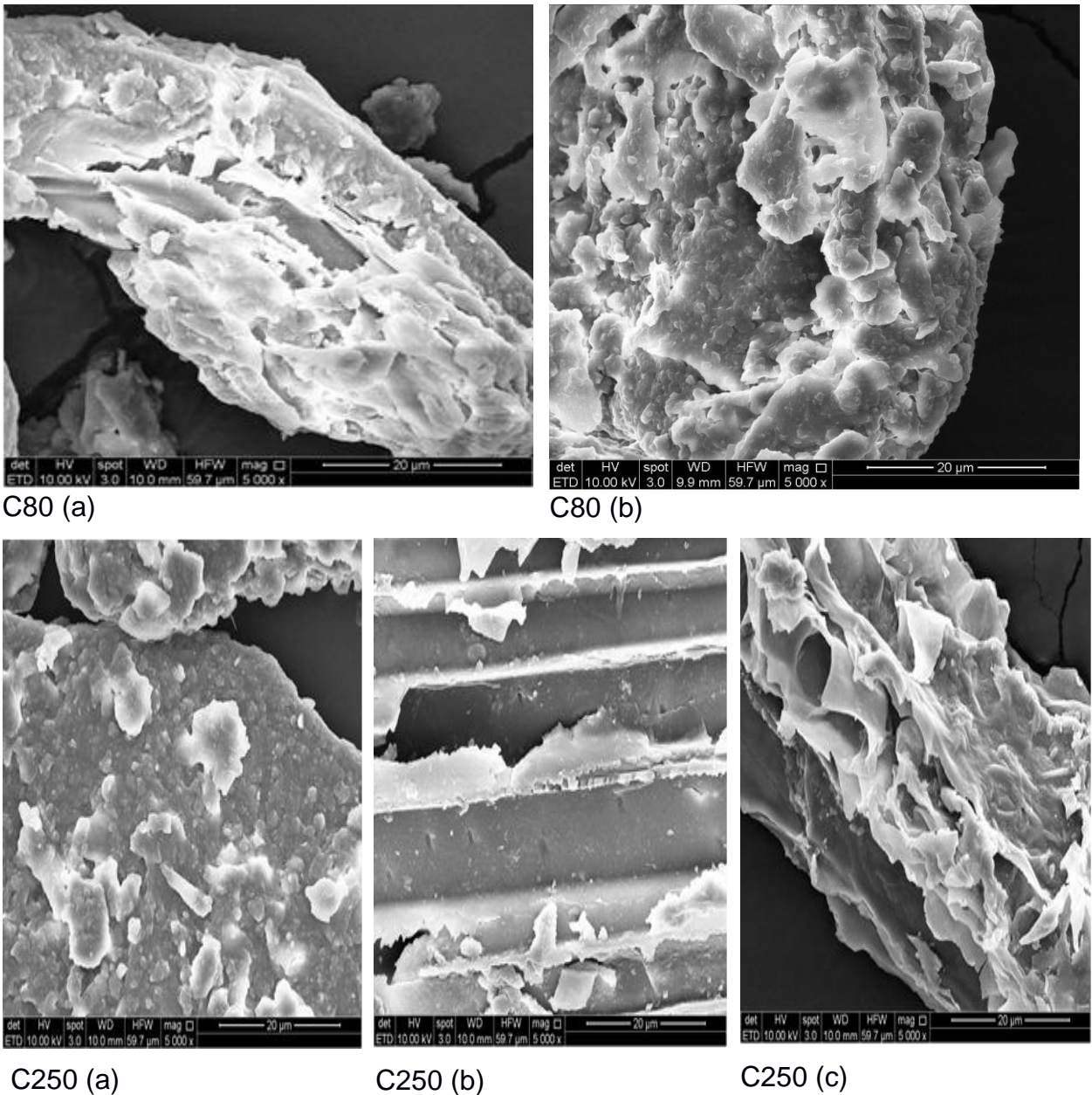


Figura 4: Micrografías de C80 y C250, observadas en tres diferentes puntos del material con aumento de 5000 veces.

Al observar la micrografía del material en estudio (figura 4), demuestra que se trata de un material heterogéneo, que contiene formas y texturas diferentes, estas texturas son irregulares y rugosas, y aunque no se define específicamente el tamaño de poros, se considera como un buen material de manera general en procesos de adsorción en medio líquido debido a la interacción que este material tiene con los grupos superficiales, su gran disponibilidad y su bajo costo (Ferreira, Alves, Bastos, De Quadros, & Cabral, 2014).

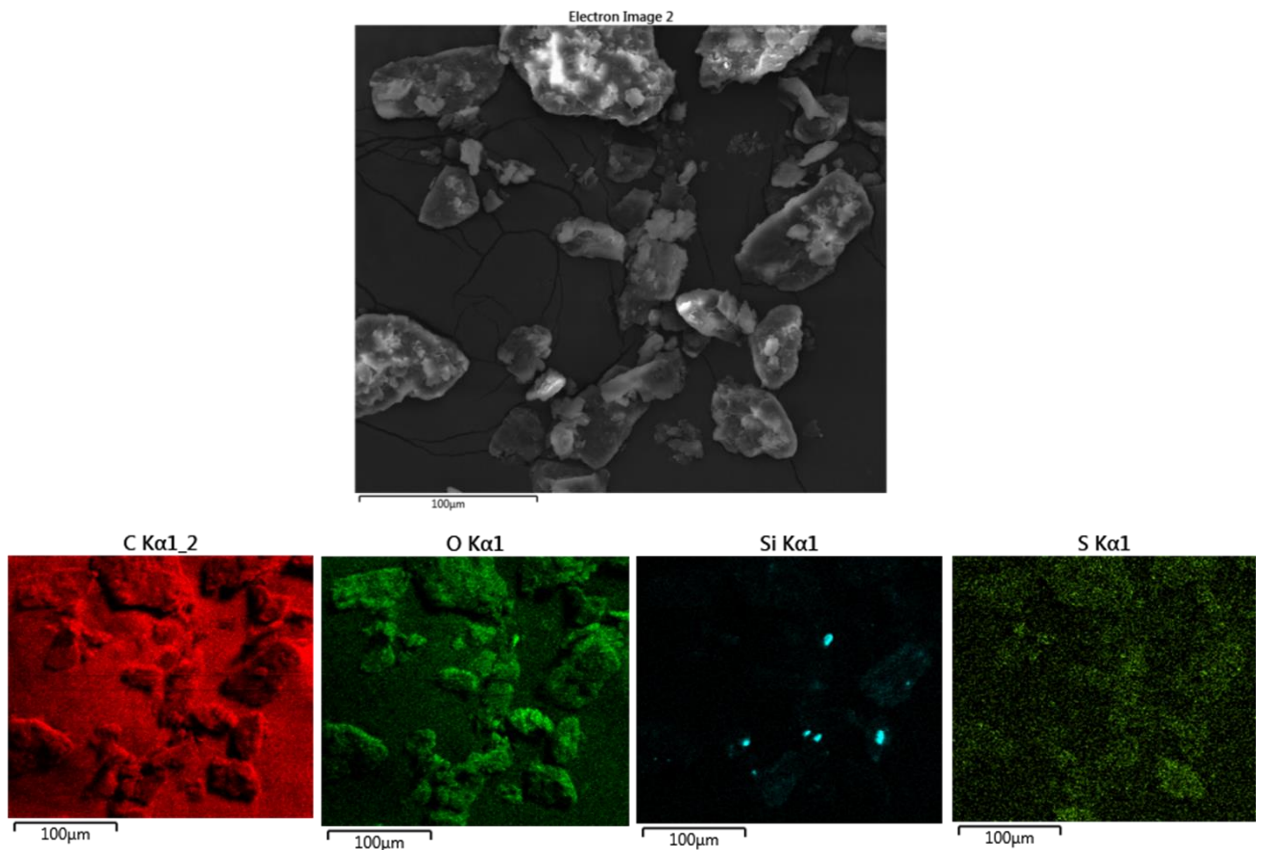


Figura 5: Imagen EDS de C250

En la figura 5 se puede observar de forma cualitativa los elementos presentes en el material en estudio, siendo los más representativos el carbono, oxígeno, (característico de materiales orgánicos), silicio y azufre.

El bagazo de cebada consiste básicamente en la cáscara del grano de cebada, mismo que es rico en silicatos (Mussatto & Roberto, 2006), la variación de estos componentes como también sus respectivos porcentajes, pueden variar dependiendo del tipo de grano usado, tiempo de cosecha, condiciones de malteado y macerado, entre otros (Robertson, et al., 2010).

3.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 6 se compara los espectros de infrarrojo de las muestras estudiadas por duplicado, antes y después de los experimentos de adsorción de iones cobre.

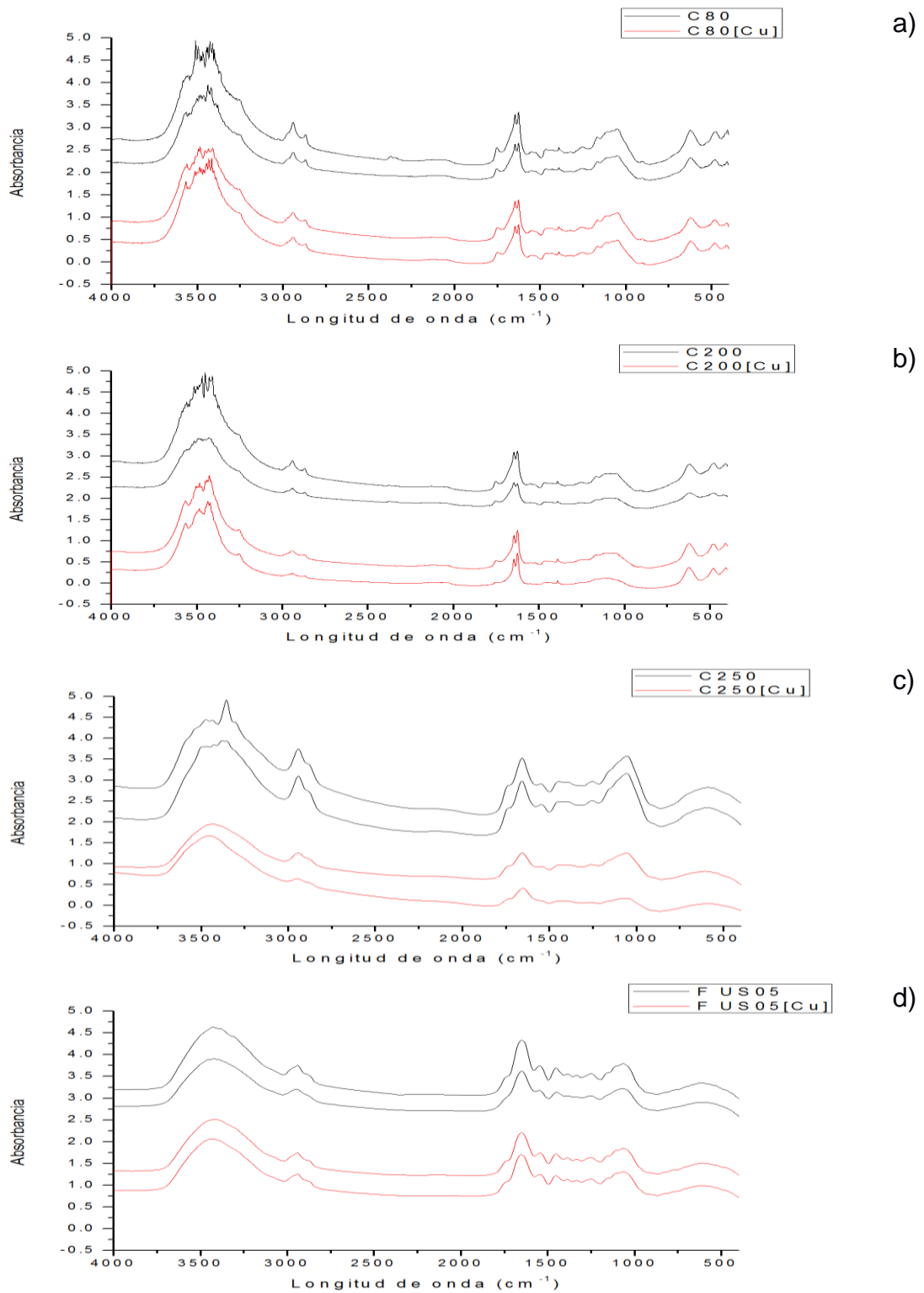


Figura 6. Espectroscopía de Infrarrojo por tamaño de partícula antes y después de la adsorción de [Cu] a) C80, b) C200, c) C250, d) FUS05.

En general se puede distinguir en la figura 6 que los espectros representan una buena reproducibilidad entre sí, mostrando la homogeneidad de las muestras.

Tabla 4: Principales grupos funcionales identificados en el bagazo de cebada y residuo de levadura

Picos FTIR (cm⁻¹)	Grupo funcional
1049	C–O; Celulosa/ mananos
1626	C=O; grupo ácido carboxílico / Pectina
2868-2939	-CH ₂
3425	O–H vibraciones/ hidroxilo, carboxilo y grupos amino

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales responsables de la adsorción, se hizo el análisis con FTIR de la biomasa en los tres diferentes tamaños de la biomasa de bagazo de cebada (C80, C200, C250) y en la biomasa de levadura FUS05, tanto antes como después de la adsorción de los iones cobre en equilibrio (la tabla 4 muestra los principales picos encontrados). Se observó la presencia de grupos -OH y -NH mismos que corresponden al pico más fuerte y que pertenece al rango de 3000 a 3600, estos grupos son consistentes con el pico 1049 asignado al grupo alcohólico C–O (Liñán, et al., 2014). Los enlaces C–H correspondientes a los picos 2868 y 2939 pertenecen a los grupos alifáticos metilo (Noghabi, Zahiri, & Yoon, 2007). Por último, el pico 1626 puede ser asignado a las vibraciones de los grupos -C=O de las proteínas ligadas con las bandas de amino I y II, presentes en el material (Tonk, Nagy, Török, Indolean, & Majdik, 2015). Estos grupos son característicos de materiales lignocelulósicos, siendo los principales grupos funcionales envueltos con la ligación de iones cobre (Nghah & Hanafiah, 2008). No se observó ninguna diferencia significativa entre las muestras antes y después del experimento de adsorción de iones cobre en solución.

Para mejor interpretación de la figura 6, y de la influencia de los grupos funcionales en el proceso de adsorción, fue calculada el área de las bandas carbonilo/hidroxilo utilizando el software Origin 8 (Figura 7). Esta razón puede indicar variación entre estos grupos, así como también indicar la tasa de oxidación de esta muestra una vez que el carbonilo posee una etapa de oxidación más avanzada que el hidroxilo.

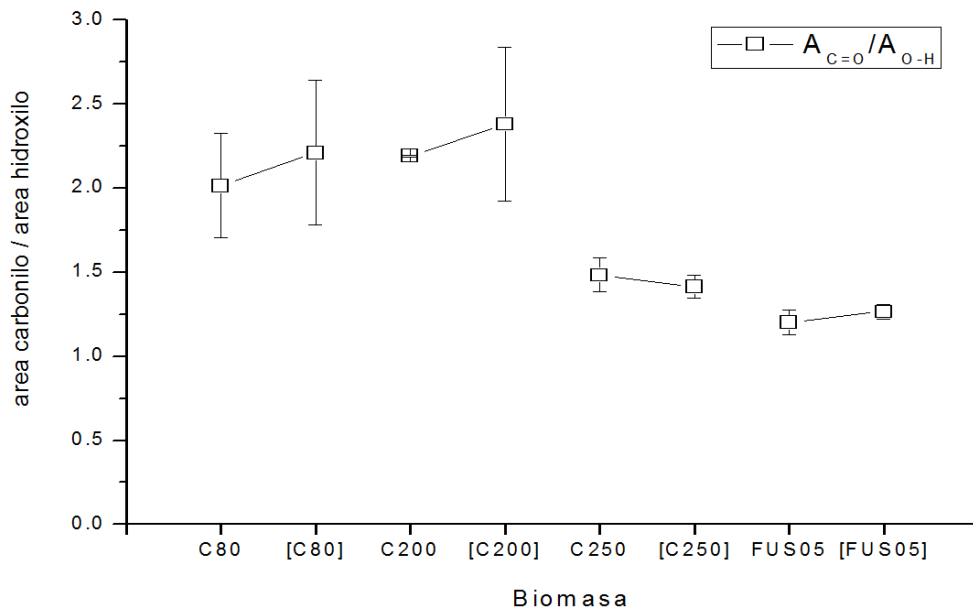


Figura 7. Variación de la razón entre las áreas de las bandas carbonilo e hidroxilo de los cuatro biomateriales en estudio antes (C80, C200, C250, FUS05) y después del proceso de adsorción de [Cu] en equilibrio ([C80], [C200], [C250], [FUS05]).

En la figura 7 se pudo observar que las muestras C80 e C200 tienen una razón carbonilo:hidroxilo similar entre sí y diferente de las otras razones presentadas por las muestras C250 e FUS05. Nuevamente no hay diferencia significativa, tampoco una tendencia observable entre los materiales en estudio antes y después de los experimentos de adsorción de iones cobre en solución. Estos resultados fueron esperados, debido a que las partículas no sufrieron ninguna alteración química producto de un tratamiento, además de la separación por tamaño, mostrando una homogeneidad entre las razones. Estos resultados concuerdan con los experimentos realizados por Tonk, Nagy, Török, Indolean, & Majdik (2015), donde aún después de hacer una hidrólisis básica no observó cambios representativos en los grupos funcionales de la biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*, aunque cuando realizó un proceso de esterificación (modificación química) previa a la adsorción, observó cambios significativos, lo que le permitió concluir la importancia del papel que desempeñan los grupos funcionales $-OH$ y $-COOH$ en el proceso de biosorción.

3.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN

3.2.1 Efecto del pH

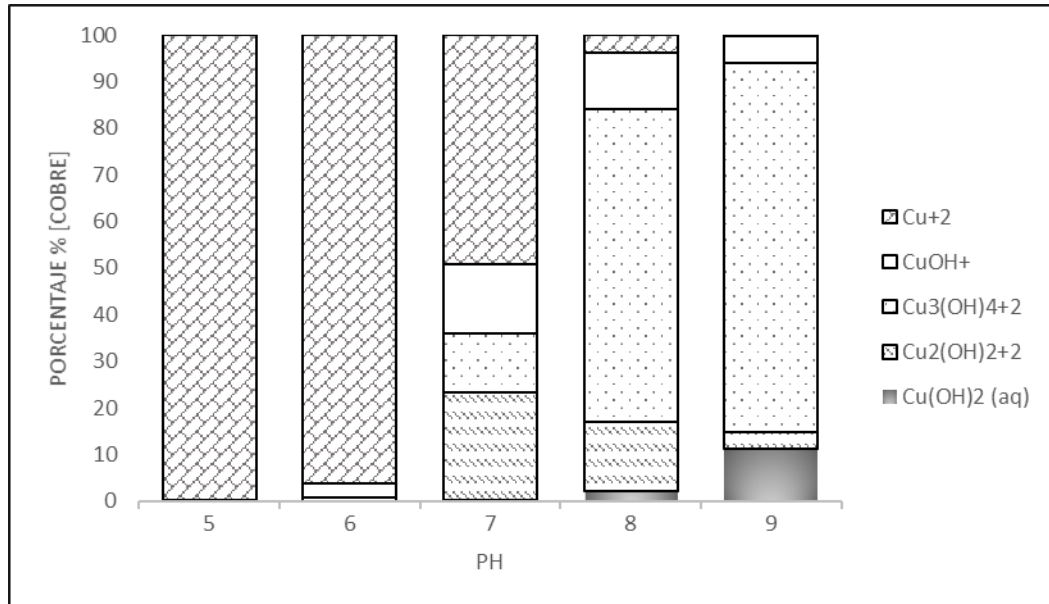


Figura 8. Distribución de las especies del ion Cu (II) en función de pH usando el *software visual MINTEQ 3.1*

En la figura 8 se puede observar la distribución de las especies químicas en el metal Cu (II) variando el pH del medio entre 5 y 9, se observa en el pH 5 el metal se presenta en un 99.69%, en el pH6 en un 96.23%, en el pH7 49.27%, en el pH8 3.94% y en el pH9 0.19%. Materiales con carga superficial negativa, tienen mayor afinidad por especies positivas (Ferreira, et.,al, 2014). La atracción electrostática que carga negativamente a los grupos funcionales puede ser un mecanismo específico de la biosorción, y en un pH aproximándose a 5 los grupos activos más importantes serían: grupos fosfato, carboxilo y sulfato (Vianna, Andrade, & Nicoli, 2000).

3.2.2 Efecto del tiempo

En la figura 8 muestra una prueba aproximada del porcentaje de cobre adsorbido por las partículas C80, C200, C250 de bagazo de cebada y del residuo del fermento FS05 en función del tiempo.

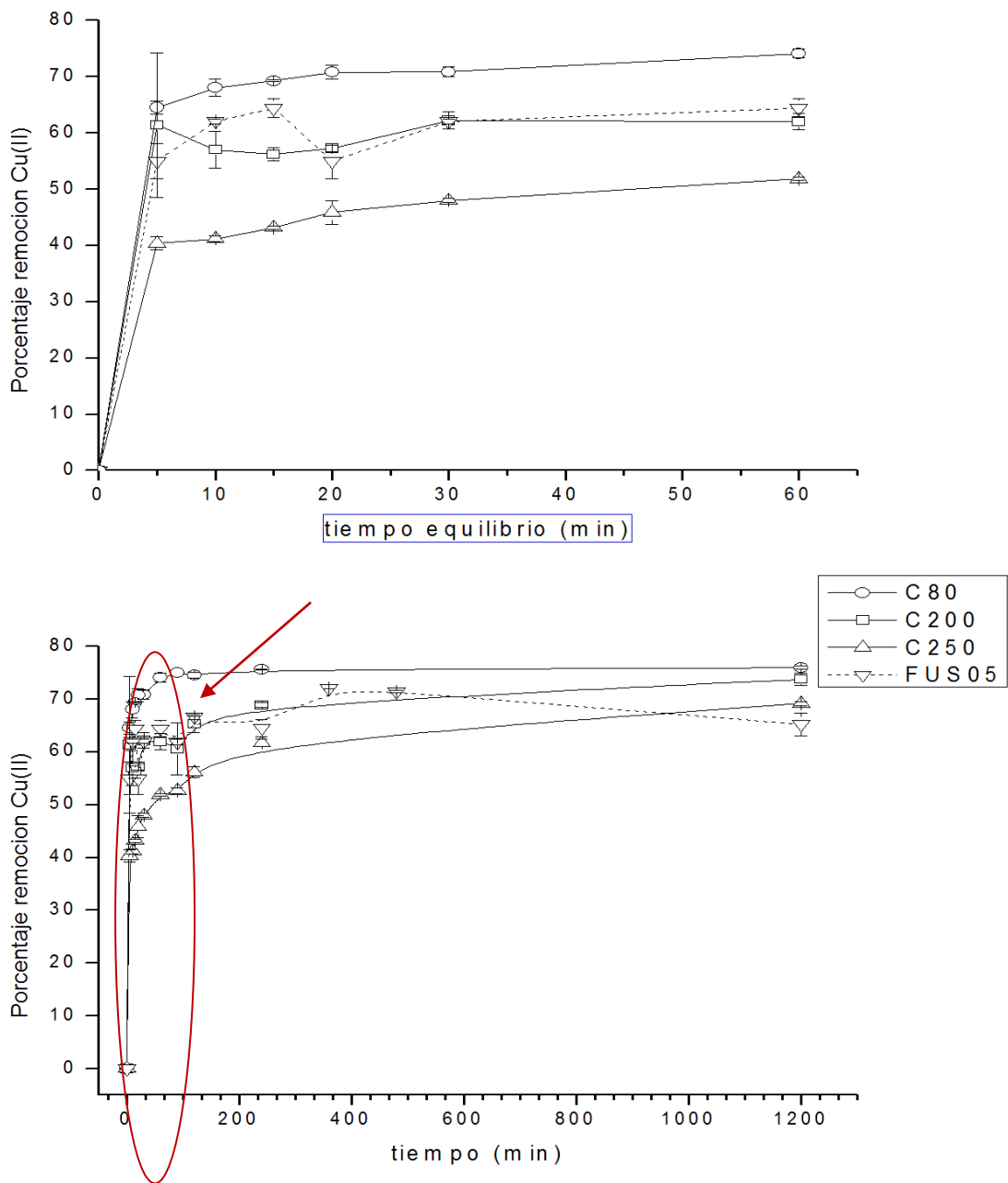


Figura 9: Porcentaje de remoción de iones de Cu (II) usando subproductos de cerveza en función del tiempo: C80= BSG, 80 μ m; C200= BSG, 200 μ m; C250= BSG, 250 μ m; FS05= excedente de fermento. La primera imagen representa el tiempo en equilibrio de adsorción, la segunda representa el tiempo total usado en los experimentos de adsorción.

Se puede observar que la mayor tasa de adsorción con relación al tiempo fue en los primeros 5 minutos; probablemente este fenómeno ocurrió debido al mayor número de sitios activos disponibles inicialmente (Djeribi & Hamdaoui, 2008). Después de 60 minutos de contacto adsorbato/adsorbente, no se ve alteración significativa en la

concentración (figura 9), lo que podría representar la saturación del absorbente, por lo que para los experimentos de adsorción se utilizó este tiempo para trabajar con el sistema en equilibrio.

Al interpretar la figura 9 se puede observar que la partícula C80 es la que presenta un mayor porcentaje de remoción, esto puede deberse principalmente a la proporcionalidad entre la intensidad de adsorción y el área superficial del material. Para partículas pequeñas, la resistencia de difusión de transporte de masa es mayor y gran parte de la superficie interna de la partícula estará disponible para adsorción (Sekar, Sakthi, & Rengaraj, (2004)).

Wan Ngah & Hanafiah (2008), estudió también la influencia del tamaño de partícula en la capacidad de adsorción, entre partículas con tamaño <180, 180-355, 355-500 μm ; la capacidad adsorptiva mejoró en aproximadamente un 10% entre la partícula más pequeña y la más grande usada, confirmando que al disminuir el tamaño del adsorbente aumenta el área superficial de este y aumentan los sitios activos que puede ocupar el ion metálico, dando como resultado un aumento en la capacidad de adsorción.

3.2.3 Cinética de adsorción

Los modelos cinéticos son significantes para entender el proceso de biosorción, ya que no solo buscan explicar las reacciones ocurridas en este proceso, sino también, describen la tasa de adsorción en la interface sólido-líquido (sorbato/soluto) controlada por el tiempo (Ho & McKay, 2000). Varios modelos son utilizados para explicar este fenómeno, sin embargo, los empleados con mayor frecuencia y utilizados en el presente trabajo son los de pseudo-primer orden y pseudo segunda orden.

Para avalar estos modelos, se utilizaron los gráficos lineales de las ecuaciones que cada uno representa; para el modelo de primer orden $\log(q_e - q_t)$ vs tiempo, y para el modelo de segunda orden t/q_t vs tiempo. Utilizando estas ecuaciones se obtuvieron los parámetros presentados en la tabla 5.

Tabla 5: Parámetros cinéticos del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución basados en modelos lineales

	Parámetros	Biomasa			
		C80	C200	C250	FUS05
PPO	q_e (mg g ⁻¹)	3.3288	2.8168	2.2623	2.8250
	k_1 (min ⁻¹)	0.0000	0.0001	0.0003	0.0001
	R ²	0.0230	0.2705	0.3665	0.2672
PSO	q_e (mg g ⁻¹)	3.1676	3.0874	2.9070	3.1397
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-0.0601	0.1690	0.0511	0.0745
	R ²	0.9995	0.9990	0.9998	0.9996

Los resultados linealizados de la cinética de adsorción sugieren que el ion cobre es mejor representado por el modelo cinético de segundo orden en los tres diferentes tamaños de partículas utilizadas para el bagazo de cebada, al igual que con las partículas de residuo de levadura. El coeficiente de correlación para la partícula C80, R²=0.9995 para la partícula C200 R²=0.9990, para la partícula C250 R²=0.9998 y para el residuo de levadura R²=0.9996.

En la mayoría de los casos la ecuación linealizada de pseudo primer orden es apropiada para los primeros 30 min de contacto adsorbato/adsorbente, por lo que las ecuaciones linealizadas se podrían considerar como válidas dentro de este periodo, después de este tiempo de contacto los datos experimentales y teóricos no encajarían de manera adecuada (Ho & McKay, 1998); por lo que para el estudio cinético de el biomaterial en estudio se utilizó también una técnica no lineal, con la ayuda de la aplicación “*Solver add-in*” del programa Microsoft Excel 2013 (Tran, et al., 2017), los datos generados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6: Comparación de parámetros cinéticos de modelos linealizados y no-linealizados del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución

	Parámetros	Biomasa							
		C80		C200		C250		FUS05	
		Lineal	No-Lineal	Lineal	No-Lineal	Lineal	No-Lineal	Lineal	No Lineal
PPO	q_e (mg g ⁻¹)	3.3288	3.3635	2.8168	2.8737	2.2623	2.5477	2.8250	2.9767
	k_1 (min ⁻¹)	0.0000	0.4321	0.0001	0.9931	0.0003	0.1848	0.0001	0.3072
	R ²	0.0230	0.4373	0.2705	0.0009	0.3665	0.3941	0.2672	0.5596
PSO	q_e (mg g ⁻¹)	3.1676	3.4334	3.0874	2.9524	2.9070	2.7216	3.1397	3.0636
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-0.0601	0.3990	0.1690	0.5680	0.0511	0.1086	0.0745	0.2316
	R ²	0.9995	0.6151	0.9990	0.2254	0.9998	0.7643	0.9996	0.7746

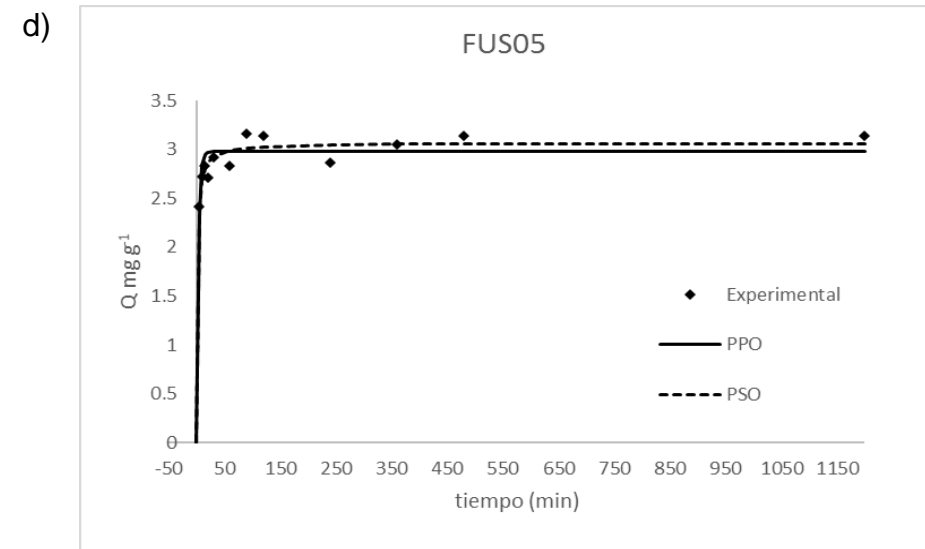
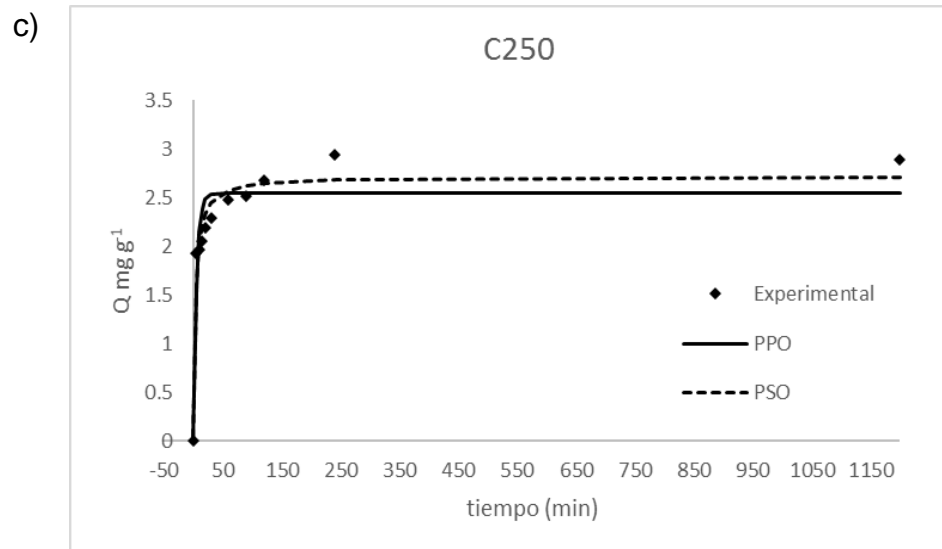
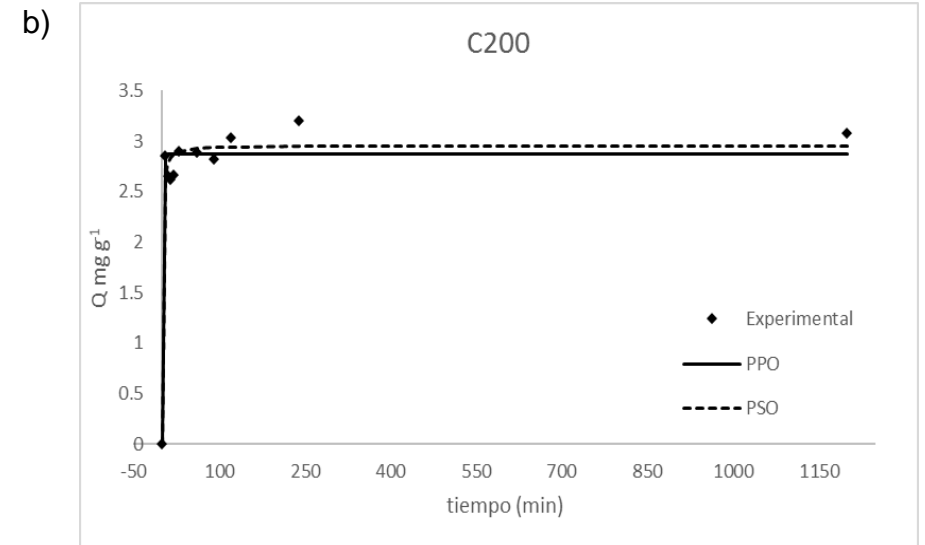
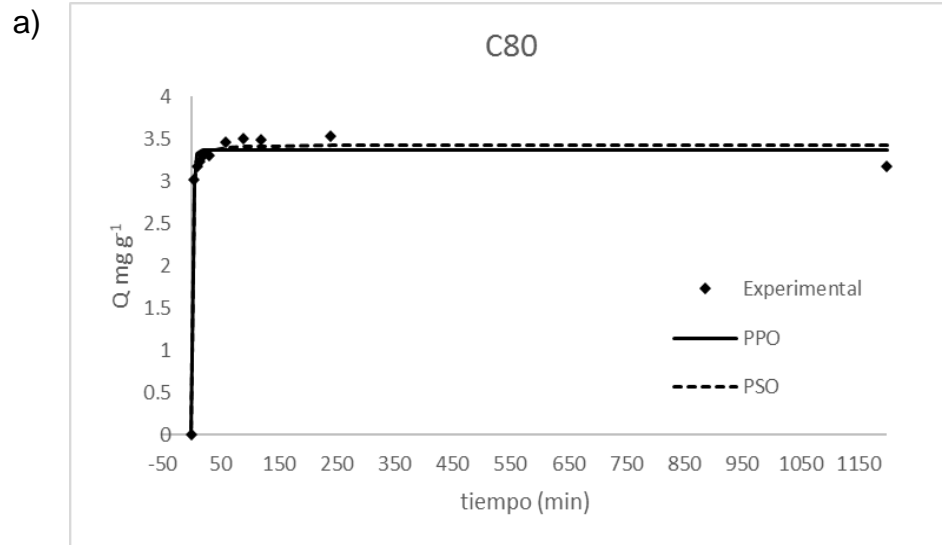


Figura 10: Datos experimentales de los modelos cinéticos no linealizados de adsorción de iones Cu(II).

Según los datos presentados en la tabla 6, los valores de R^2 entre los modelos lineales y no lineales difieren entre un 20 y un 70% entre ellos, siendo así que siguiendo el modelo lineal los 4 biomateriales usados encajarían en el modelo de pseudo-segunda orden; sin embargo, siguiendo el modelo no lineal, los datos experimentales de las partículas C80 y C200 no presentan un buen ajuste para ninguno de los dos modelos usados, mientras para las partículas C250 y FUS05 habrían un 76 y 77% respectivamente de ajuste con el modelo de pseudo-segunda orden (Figura 10).

De acuerdo con Azizian (2004), los experimentos en los que el modelo cinético de pseudo-segunda orden, es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, la concentración inicial en solución es baja, y es característico en sistemas con bajas concentraciones de soluto.

3.2.4 Isotermas de adsorción

Las isotermas ayudan a entender el proceso de adsorción al relevar informaciones importantes cuando el sistema en estudio se encuentra en equilibrio. Gráficos que engloban la capacidad de adsorción de la biomasa en estudio se representan mediante la relación q_e vs C_e (Figura 11).

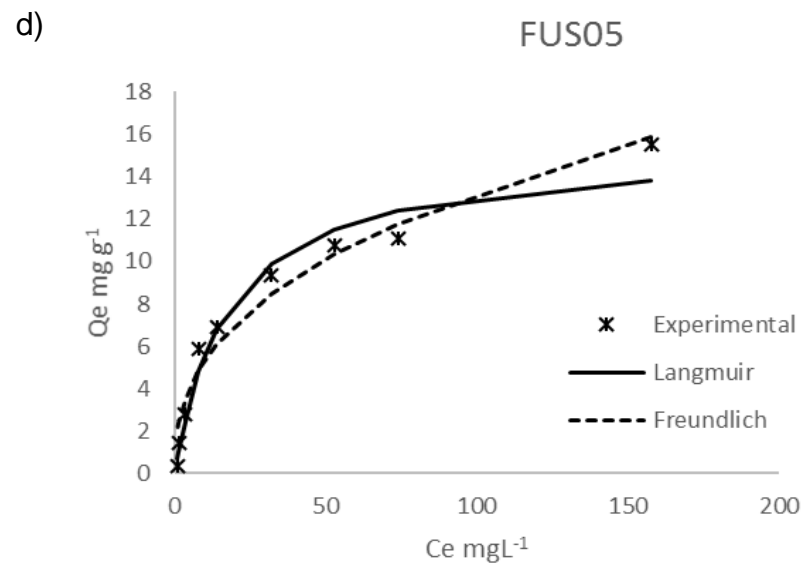
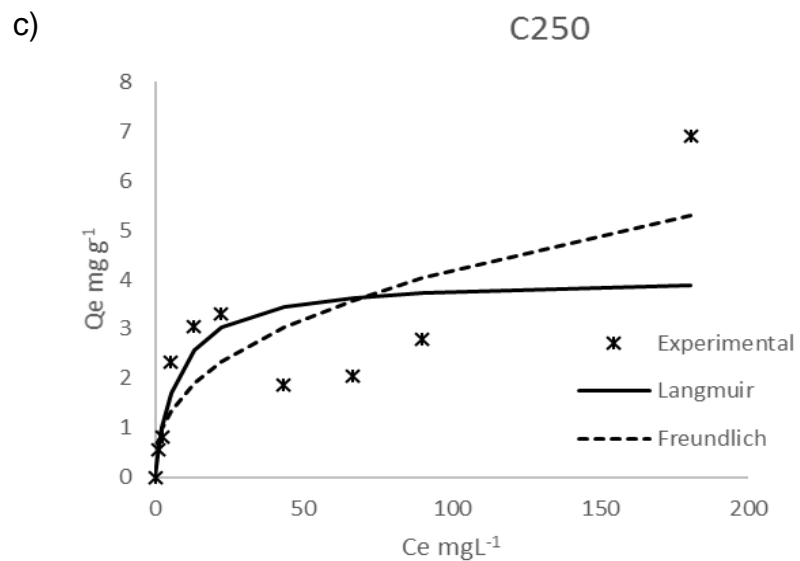
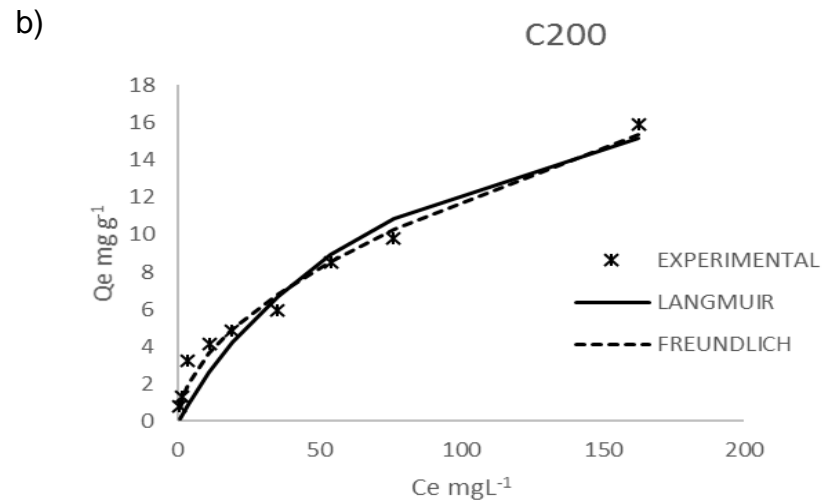
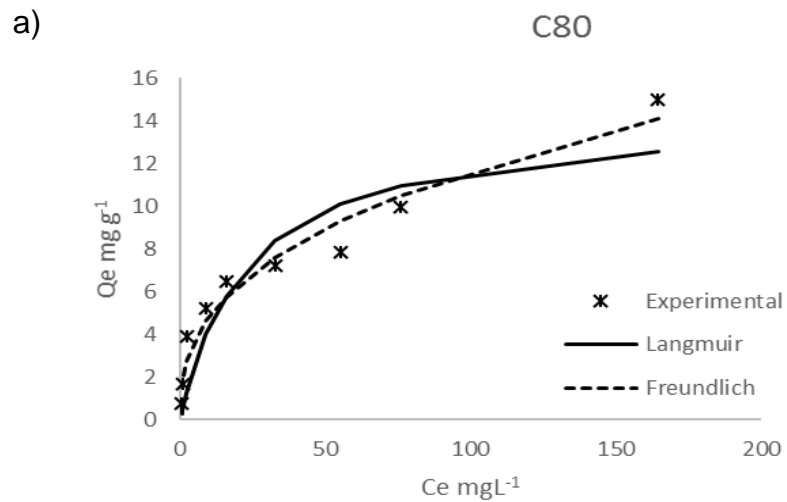


Figura 11: Datos experimentales de los modelos de isothermas Langmuir y Freundlich de adsorción para el Sistema iones [Cu] y residuos cerveceros.

Tabla 7: Comparación de parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich de modelos linealizados y no-linealizados del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución.

Parámetros		Biomasa							
		C80		C200		C250		FUS05	
		Lineal	No-lineal	Lineal	No-lineal	Lineal	No-lineal	Lineal	No-lineal
Langmuir	Qmax	14.9477	14.3050	16.8634	23.2130	5.7703	4.0331	17.0358	15.3079
	K_L	0.0497	0.0434	0.0296	0.0116	0.0267	0.1359	0.0409	0.0577
	R²	0.9072	0.8416	0.8536	0.9323	0.5677	0.4268	0.9583	0.9649
R_L									0.084- 0.919
Freundlich	n	0.4295	0.3819	0.4827	0.5293	0.3510	0.3896	0.6230	0.3934
	K_F	1.7104	2.0064	1.2529	1.0388	0.7675	0.6981	0.9563	2.1672
	R²	0.9109	0.9591	0.9744	0.9824	0.6849	0.5959	0.8641	0.9630

Al analizar las formas de las isothermas obtenidas en la figura 11, se observa que los datos experimentales de los cuatro biomateriales en estudio responden a una función cóncava, forma que se identifica como isoterma favorable. Esto quiere decir que la masa de adsorbato retenida por unidad de masa de adsorbente es alta para una baja concentración de equilibrio del adsorbato en la fase líquida (McCABE, Smith, & Harriott, 1993).

Las isothermas de adsorción pueden ser descritas matemáticamente por ecuaciones llamadas modelos de isothermas de equilibrio de adsorción. Varios modelos han sido desarrollados, sin embargo, Langmuir y Freundlich son los más utilizados (Faust & Aly, 1987). Los procesos de adsorción son discutidos en términos de constantes, las mismas que son características para cada sistema, por lo que, para avalar estos modelos en función de sus constantes, se utilizaron las ecuaciones de Langmuir y Freundlich tanto en su forma linealizada como no linealizada (tabla 7).

Los datos experimentales para las partículas C80 y C200 se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich, esta isoterma es característica de superficies heterogéneas y se basa, aunque no se limita, a tener una distribución exponencial de energía en los sitios activos del adsorbente (Cooney, 1999). Los valores de R^2 0.9649, para el excedente de levadura FUS05; sugiere que el proceso de adsorción es representado por la isoterma de Langmuir. Este modelo supone que las moléculas son adsorbidas y adheridas a la superficie del adsorbente, en sitios bien definidos y localizados, asumiendo que no hay interacción entre las moléculas del adsorbato (Cambuim, 2009). Es decir, es un proceso de adsorción en monocapa; mientras que los datos experimentales para la partícula C250 no presentaron un buen ajuste con ninguna de las dos isothermas analizadas.

Adsorbentes eficiente presentan valores altos de $Q_{m\acute{a}x}$ y K_L , esta última constante está relacionada con la energía libre de adsorción, que corresponde a la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente (Ferreira, et al., 2014). Siguiendo este principio y según lo observando en la tabla 7 podríamos inferir que el material seguiría el orden FUS05>C80>C200>C250, Aunque C200 presente un $Q_{m\acute{a}x}$ mayor, permanece en el

tercer lugar debido a que el los valores de $Q_{m\acute{a}x}$ experimentales y calculados presentan una enorme diferencia entre sí.

Tabla 8. Adsorción de iones metálicos por residuos agroindustriales reportados en la literatura.

Material	Metal	Q_e máx (mg g ⁻¹)	Ci (mg L ⁻¹)	Tamaño partícula (mm)	Referencia
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (tratada con NaOH)	Cu(II)	20	40	**	(Tonk, et al.,2015)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (tratada con etanol)		9.82			
Paja de cebada (tratada con ácido cítrico).	Cu(II)	31.71	63.5	0.1	(Pehlivan, Altun, & Parlayici, 2012)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (inmovilizada en una matriz polimérica)	Cd(II)	5.96	169	**	(Tonk, et al., 2011)
Bagazo de cebada (destilería/ whisky)	Cu(II)	10.47	100	>0.25	(Lu & Gibb, 2008)
Biomasa de levadura (panadería)	Cd(II)	3.9	5-80	**	(Yu, Tong, Sun, & Li, 2007)
Biomasa de levadura (panadería)	Pb(II)	19.01			
Tratada con gluteraldehido y cistina	Cd(II)	11.63			
	Pb(II)	45.85			
Biomasa de levadura (cervecería)	Cu(II)	15.31	200	**	Presente estudio
Bagazo de cebada (cervecería)	Cu(II)	4.03	200	0.25	Presente estudio
		23.21		0.2	
		14.30		0.08	

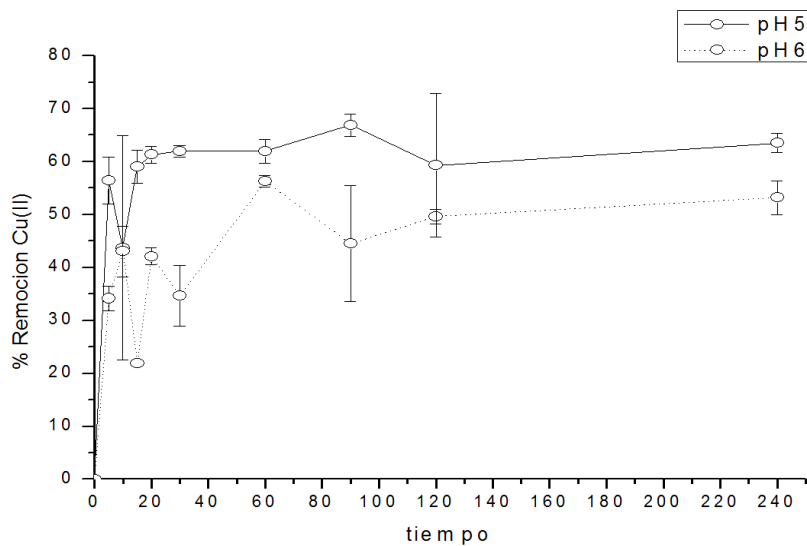
** Sin tamaño de partícula definido

Comparando los valores obtenidos con trabajos previos (tabla 8), se puede concluir que el nivel de eficiencia de los dos principales residuos de la industria cervecera es alto, ya que esta biomasa aún sin tratamiento químico previo presenta valores óptimos de remoción de iones cobre. Esta comparación de eficiencia también puede llevarnos a inferir que la biomasa (células muertas) de levadura, tiene una capacidad mayor de remoción de iones metálicos que las “células vivas”. Lo que concuerda con estudios previos de biosorción donde se encontró que las células muertas

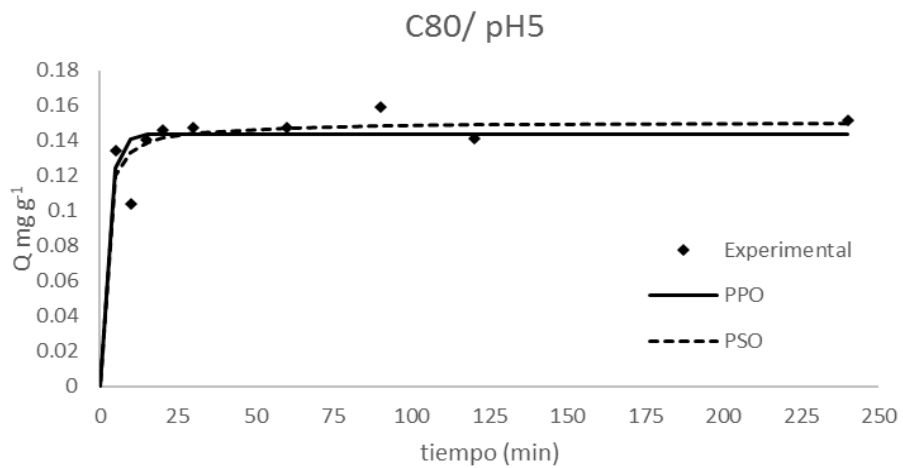
pueden tener igual o hasta mayor capacidad de sorción de iones metálicos que las células vivas (Malik, 2004).

3.3 UTILIZACIÓN DEL BIOMASA COMO BIOSORBENTE EN UN EFLUENTE ARTIFICIAL.

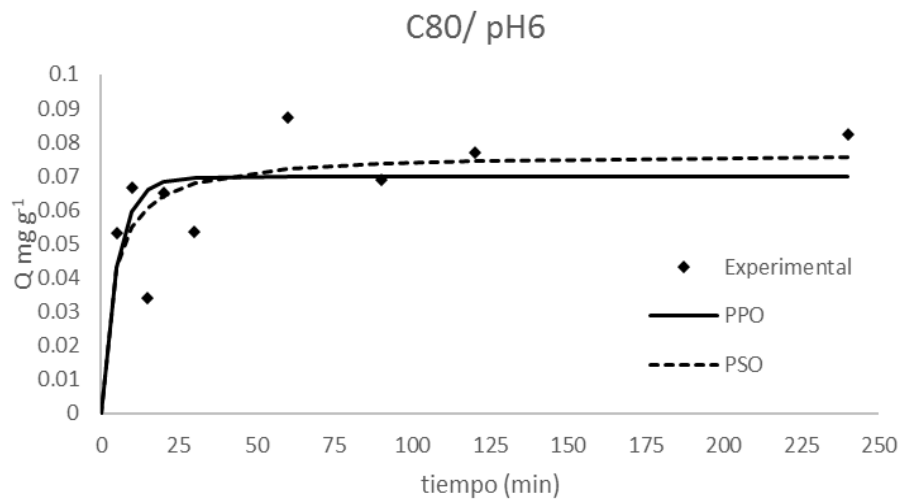
Con el objetivo de probar la eficiencia de los biomateriales en remoción de iones cobre, se colectó una muestra de agua de río la misma que presentó una concentración de $0.078 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cu(II)}$, con un pH próximo a neutro ($\text{pH}=6.12$). Debido a que la concentración del efluente se encontraba próxima al límite de cuantificación, se adicionó una solución de cobre hasta conseguir una solución final de $1 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cu(II)}$. Para los estudios cinéticos se trabajó con el pH real de la muestra ($\text{pH}=6$) y con el pH utilizado en el estudio usando iones cobre en solución ($\text{pH}=5$), Figura 12.



- a) Comparación del porcentaje de remoción de Cu(II) usando la partícula C80 en pH 5 y pH6.



b) Datos experimentales de los modelos cinéticos no linealizados de adsorción de iones Cu(II) en pH 5.



c) Datos experimentales de los modelos cinéticos no linealizados de adsorción de iones Cu(II) en pH 6.

Figura 12: Datos experimentales de los modelos cinéticos usando la partícula C80 en una muestra de agua de río (efluente artificial) con C_{FINAL} de iones Cu (II) de 1 mg L^{-1} . a) % de remoción, b) cinética pH5 y c) cinética pH6.

Tabla 9: Comparación de parámetros cinéticos de una solución de Cu (II) y una muestra de un efluente artificial del proceso de adsorción entre la biomasa y los iones cobre en solución en pH 5 y pH6

Parámetros		Biomasa C80					
		Muestra agua de río (efluente artificial)				Solución Cu(II)	
		pH5		pH6		pH5	
		Lineal	No Lineal	Lineal	No Lineal	Lineal	No Lineal
PPO	q_e	0.1345	0.1440	0.0549	0.0698	3.3288	3.3635
	k_1	0.0007	0.3962	0.0022	0.1909	0.0000	0.4321
	R_2	0.1822	0.0715	0.3267	0.1139	0.0230	0.4373
PSO	q_e	0.1517	0.1506	0.0848	0.0769	3.1676	3.4334
	k_2	4.2019	5.2286	1.1870	3.2697	-0.0601	0.3990
	R_2	0.9979	0.3440	0.9875	0.3330	0.9995	0.6151

En los ambientes naturales varias especies metálicas están presentes como formas libres o compuestas por ligantes orgánicos o inorgánicos, en este proceso hay una competición natural de las especies por los sitios ligantes disponibles (Cruz & Rocha, 2005), una comparación entre el porcentaje de remoción de iones cobre con la biomasa C80 tanto en solución 76% como en un efluente artificial 63%, nos permite concordar los autores previamente citados.

La figura 12a nos muestra que los iones cobre tienen mayor remoción en un ambiente ácido, siendo así que en un pH 5 el porcentaje de remoción de cobre es aproximadamente 10% mayor que en un pH 6.

Según los datos presentados en la tabla 9, los valores de R^2 entre los modelos lineales y no lineales en los dos pH trabajados en la remoción de iones cobre con C80 en la muestra de agua de río, no presentan un buen ajuste para ninguno de los dos modelos usados (Figura 12b, 12c).

4 CONCLUSIONES

- Este estudio demostró el potencial de los subproductos de la industria cervecera, bagazo de cebada y excedente de levadura, como materiales que pueden ser usados como adsorbentes en efluentes que contengan iones cobre, por lo que estas biomásas podrían ser consideradas como un prometedor mecanismo de remediación ambiental.
- El tamaño de partícula usada influye en la capacidad de adsorción, esto es debido a que en partículas con tamaños menores se tiene una mayor área superficial lo que facilita la interacción entre la superficie del material y los iones metálicos. Siendo así que la partícula del bagazo de cebada 80 μm fue la partícula con mayor porcentaje de remoción de iones Cu en solución.
- El coeficiente de determinación tuvo una variación considerable al ajustar los modelos en todos los cuatro biomateriales en estudio con los modelos linealizados y no linealizados. Las partículas BSG C80 y C200 no se ajustaron a ninguno de los dos modelos en estudio (pseudo-primera y pseudo-segunda orden) este comportamiento continuo en la muestra del efluente artificial usando la partícula C80, aun variando el pH. En cuanto a las partículas C250 y FUS05 presentaron un mejor ajuste, con datos experimentales, en el modelo de pseudo-segunda orden.
- Los datos experimentales de los cuatro biomateriales en estudio presentaron isotermas de forma cóncava, isotermas identificadas como favorables. Las partículas de BGS C80 y C200 se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, mientras que C250 no se ajustó a ninguno de los modelos de isoterma en estudio (Freundlich y Langmuir). Por otra parte, la partícula de biomasa de levadura FUS05 se ajustó con un R^2 de 0.9649 a la isoterma de Langmuir. Comparando este cálculo con los resultados de porcentaje de remoción de cobre en la muestra artificial, la partícula con mayor razón carbonilo:hidroxilo y menor tamaño (C80) fue la que presentó mayor remoción en porcentaje de iones Cu(II).

- La influencia del pH, en la muestra de agua de río, determinó que el mayor porcentaje de remoción de iones Cu(II) fue con pH más ácido. Así mismo, al trabajar con la partícula de biomasa más eficaz (C80) reportada usando una muestra de un efluente artificial, demostró la complejidad de un sistema natural, en donde la competencia de las especies podría limitar la eficacia del sorbente.

5 REFERENCIAS

- Adamson, A., & Gast, A. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: sixth ed., WileyInterscience.
- Aliyu, S., & Bala, M. (2011). Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications . *African Journal of Biotechnology Vol. 10(3)*, 324-331.
- Allen, S., Mckay, G., & Porter, J. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science 280*, 322-333.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47-52.
- Bilal, M., Shah, J., Ashfaq, T., Gardazi, S., Tahir, A., Pervez, A., . . . Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater – A review. *Journal of Hazardous Materials*. doi:http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.071
- Brum, M. (2010). Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfatantes catiônicos. . Rio de Janeiro: Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Bulut, E., Ozacar, M., & Sengil, I. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Micropor. Mesopor. Mater. 115*, 234-246.
- Cambuim, K. B. (2009). Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. *Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza*, . João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba.
- Chen, J., Xing, H., Guo, H., Li, G., Weng, W., & Hu, S. (2013). Preparation, characterization and adsorption properties of a novel 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized sodium alginate porous membrane adsorbent for Cr(III) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 285-294.
- Cooney, D. (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatmen*. Florida: CRC Press.
- Cruz, L., & Rocha, J. (2005). Utilização da ultrafiltração em fluxo tangencial na determinação das constantes de troca entre substâncias húmicas e íons Cu(II). *Revista da Fapese de Pesquisa e Extensão*, 25-36.
- Demirbas, E., Kobya, M., & Konukman, A. (2008). Error analysis of equilibrium studies ies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater. 154*, 787-794.
- Deng, S., Bai, R., & Chen, J. (2003). Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers. *Journal of Colloid and Interface Science 260*, 265-272.
- Djeribi, R., & Hamdaoui, O. (2008). Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination*, 95-112.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., & Veglio, F. (2002). pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems . *Chem. Eng. Sci.*, 57:307-313.
- Faust, S. D., & Aly, O. M. (1987). *Adsorption processes for water treatment*. Boston: Butterworth.
- Ferreira, I., Pinho, O., Vieira, E., & Tavarela, J. (2010). Brewer's *Saccharomyces*

- yeast biomass: characteristics and potential application. *Trends in Food Science & Technology*, 77-84.
- Ferreira, R., Alves, A., Bastos, C., De Quadros, D., & Cabral, G. (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará.
- Fourest, V., & Volesky, B. (1995). *Environ. Sci. Technol*, 30:277-282. doi:<http://dx.doi.org/10.1021/es950315s>
- Freitas, P. (2007). Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite xad-2 e xad-7: extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a fase xad-7 modificada com DPKSH. *Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo-USP*. São Paulo.
- Green, R., Davies, J., Davies, M., Roberts, C., & Tendler, S. (1997). Surface plasmon resonance for real time in situ analysis of protein adsorption to polymer surfaces. *Biomaterials*, 405-413.
- Haghseresht, F., & Lu, G. (1998). Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels* 12, 1100–1107.
- Hameed, B. E.-K. (2008a). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3):237- 244.
- Hameed, B. E.-K. (2008b). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3):639-648.
- Hashem, A., Akasha, R., Ghith, A., & Hussein, D. (2005). Adsorbent based on agricultural waste for heavy metal and dye removal: A review. *Energy Edu. Sci. Technol.*, 69-86.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 735-742.
- Ho, Y., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, 76(4):332-340.
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* , 451-465.
- Khidzir, K., Noorlidah, A., & Agamuthu, P. (2010). Brewery Spent Grain: Chemical Characteristics and utilization as an Enzyme Substrate. *Malaysian J. Sci.*, 29(1): 41-51.
- Kim, T., Park, S., Cho, S., Kim, H., Kang, Y., Kim, S., & Kim, S. (2005). Adsorption of Heavy Metals by Brewery Biomass. *Korean J. Chem. Eng.*, 22(1), 91-98.
- Kundu, S., & Gupta, A. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J.* 122, 93–106.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. Handl.*, 1-39.
- Li, Q., Chai, L., Wang, Q., Yang, Z., Yang, H., & Wang, Y. (2010). Fast esterification of spent grain for enhanced heavy metal ions adsorption. *Bioresource technology* 101, 3796-3799.
- Limousin, G., Gaudet, J., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.*, 249-275.
- Liñán, A., De la Parra, S. M., Garza, M., García, R., Soto, E., & Cerino, F. (2014). Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain. *J. Therm. Anal. Calorim.* , 115:751–758 .

- Lu, S., & Gibb, S. (2008). Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresource Technology* 99, 1509-1517.
- Malik, A. (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environ Int.*, 30:261-78.
- McCABE, W., Smith, J., & Harriott, P. (1993). *Unit operations of chemical engineering*. New York: McGraw-Hill International Editions.
- Mitić, Z., Stolić, A., Stojanović, S., Najman, S., Ignjatović, N., Nikolić, G., & Trajanović, M. (2017). Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review. *Materials Science and Engineering C79*, 930-949.
- Mussatto, S., & Roberto, I. (2006). Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 81: 268-274.
- Mussatto, S., Dragone, G., & Roberto, I. (2006). Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications.
- Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. (2008). Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Biochemical Engineering Journal* 39, 521-530.
- Noghabi, K., Zahiri, H., & Yoon, S. (2007). The production of a cold-induced extracellular biopolymer by *Pseudomonas fluorescens* BM07 under various growth conditions and its role in heavy metals absorption. *Process Biochem.* 42, 847-855.
- Oliveira, D., Botero, W., Santos, J., Da Silva, R., Pitombo, L., Carmo, J., . . . Oliveira, L. (2017). Interaction Study Between Humic and Phosphate: Possible Environmental Remediation for Domestic Wastewater. *Water Air Soil Pollut*, 228-265.
- Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayici, S. (2012). Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food chemistry*, 2229-2234.
- Qu, R., Sun, C., Ma, F., Cui, Z., Zhang, Y., Sun, X., . . . Yin, P. (2012). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. *Fuel*, 204-210.
- Robertson, J., Anson, K., Treimo, J., Faulds, C., Brocklehurst, T., Eijsink, V., & Waldron, K. (2010). Profiling brewers' spent grain for composition and microbial ecology at the site of production. *LWT-Food Sci. Technol.*, 43: 890-896.
- Rocha, O. R., Nascimento, G. E., Campos, N. F., Silva, V. L., & Duarte, M. M. (2012). Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, 1369-1374.
- Russ, W., Mortel, H., & Meyer-Pittroff, R. (2005). Application of spent grains to increase porosity in bricks. *Constr. Build. Mater.* 19, 117-126.
- RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption process*. New York: John Wiley & Sons.
- Sekar, M., Sakthi, V., & Rengaraj, S. ((2004)). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science* 279 , 307-313.
- Sutherland, C., & Vencobachar, C. (2010). A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*. *International Research Journal of Plant Science*, 107-117.

- TONK, S., MĂICĂNEANU, A., INDOLEAN, C., BURCA, S., & MAJDIK, c. (2011). Application of immobilized waste brewery yeast cells for Cd²⁺ removal. Equilibrium and kinetics. *J. Serb. Chem. Soc.*, 76 (3) 363–373 .
- Tonk, S., Nagy, B., Török, A., Indolean, C., & Majdik, C. (2015). Cd(II), Zn(II) and Cu(II) Bioadsorption on Chemically Treated Waste Brewery Yeast Biomass: The Role of Functional Groups . *Acta Chim. Slov.* , 736-746.
- Tran, H., You, S., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 88-116.
- Vianna, L., Andrade, M., & Nicoli, J. (2000). Screening of waste biomass from *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus oryzae*, *Bacillus lentus* fermentation for removal of Cu, Zn and Cd by biosorption. *World J Microbiol Biotechnol*, 16:437-440.
- Volesky, B. (1990). Biosorption of heavy metals. In B. Volesky, *Biosorption by fungal biomass* (pp. 140-171). Florida: CRC press.
- Wan Ngah, W., & Hanafiah, M. (2008). Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal* 39, 521-530.
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances* , 427- 451.
- Wase, J., & Forster, C. (2003). *Biosorbents for metal ions*. London: Taylor & Francis Ltd.
- Webber, T., & Chakkravorti, R. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.* 20, 228-238.
- Wennerberg, A., Ohlsson, R., Rosén, B., & Andersson, B. (1996). Characterizing three-dimensional topography of engineering and biomaterial surfaces by confocal laser scanning and stylus techniques. *Medical Engineering & Physics*, 548-556.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatments: Fundamentals, Processes and Modeling* . Walter de Gruyter.
- Yu, J., Tong, M., Sun, X., & Li, B. (2007). Cystine-modified biomass for Cd(II) and Pb(II) biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 277-284.
- Zeldowitsch, J. (1934). Adsorption site energy distribution. *Acta Phys. Chim.*, 961–973.