



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS DOS SANTOS LIMA

Materiais Adsorventes Obtidos da Biomassa de Ingá-cipó (*Inga edulis*): Remoção de Metais Pesados e Avaliação Ecotoxicológica

Adsorbent Materials Obtained from Ingá-cipó Biomass (*Inga edulis*): Heavy Metal Removal and Ecotoxicological Assessment

LUCAS DOS SANTOS LIMA





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Materiais Adsorventes Obtidos da Biomassa de Ingá-cipó (*Inga edulis*): Remoção de Metais Pesados e Avaliação Ecotoxicológica

Exame de Defesa da Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi
Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas

Adsorbent Materials Obtained from Ingá-cipó Biomass (*Inga edulis*): Heavy Metal Removal and Ecotoxicological Assessment

Doctoral Thesis Defense Examination submitted to the Graduate Program in Chemistry at the Federal University of Sergipe, for the attainment of the degree of Doctor in Chemistry



COMISSÃO EXAMINADORA:

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi

COORDINADOR: Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas

1º MEMBRO TIT.: Prof^a. Dr^a. Anne Michelle Garrido
Pedrosa de Souza

2º MEMBRO TIT.: Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra

3º MEMBRO TIT.: Prof. Dr. José Jailton Marques

4º MEMBRO TIT.: Prof. Dr. Jose Joatan Rodrigues Junior

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Janeiro, 2026

RESUMO

A contaminação de águas por metais tóxicos, especialmente por cromo hexavalente Cr(VI) e chumbo bivalente Pb(II), representa um desafio ambiental relevante devido à sua persistência e impactos sobre organismos aquáticos. Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados dois materiais adsorventes obtidos da biomassa da casca de *Inga edulis*, a biomassa *in natura* (BMIG) e a biomassa ativada com ácido sulfúrico (BMIGA). Os materiais foram caracterizados por técnicas físico-químicas que confirmaram modificações estruturais e a presença de grupos funcionais capazes de interagir com os metais estudados. Ensaio de adsorção em batelada permitiram identificar condições operacionais favoráveis e mostraram que a BMIGA apresentou capacidades máximas de adsorção de 356,6 e 222,1 mg g⁻¹ para os íons Cr(VI) e Pb(II), respectivamente, em comparação com a BMIG que apresentou adsorção de 46,0 mg g⁻¹ com íons Cr(VI) e não apresentou remoção dos íons Pb(II). A ativação química resultou em um aumento na área superficial e na introdução de grupos funcionais oxigenados, que favoreceram a adsorção de ambos os íons metálicos. Os modelos cinéticos indicaram que a adsorção de Cr(VI) por BMIG e BMIGA segue o modelo de Elovich, caracterizando um processo de quimissorção em superfície heterogênea. Para BMIGA e Pb(II), o melhor ajuste ocorreu pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo interação com grupos funcionais oxigenados. Nos estudos isotérmicos, a adsorção de Cr(VI) ajustou-se aos modelos de Langmuir e Freundlich, enquanto Pb(II) apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich. As análises termodinâmicas mostraram que a adsorção de Cr(VI) por BMIG não foi espontânea, enquanto BMIGA promoveu adsorção espontânea para ambos os metais. Em sistema contínuo, as colunas de leito fixo apresentaram desempenho estável, com tempos de ruptura de 200,0 min e 281,7 min para adsorção de Cr(VI) e 554,8 min para Pb(II) em concentrações baixas que foram compatíveis com aplicações práticas e boa concordância com os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Clark. A etapa ecotoxicológica, realizada com *Daphnia similis*, confirmou a elevada toxicidade das soluções contendo íons de Cr(VI) e Pb(II) antes do tratamento. Após a adsorção, não houve efeito agudo nos organismos, demonstrando que os materiais foram capazes de reduzir significativamente a toxicidade. Por fim, os adsorventes saturados foram aplicados em testes eletroquímicos para produção de hidrogênio verde e oxigênio, revelando potencial de reaproveitamento e agregação de valor após o uso ambiental. Os resultados obtidos demonstram que a casca de *Inga edulis* é uma biomassa promissora para a produção de adsorventes sustentáveis, eficientes e com potencial multifuncional, contribuindo para estratégias de diminuição da poluição e para tecnologias associadas à economia circular.

Palavras-chave: adsorção, metais pesados, biomassa, ativação química e hidrogênio verde

ABSTRACT

Water contamination by toxic metals, especially hexavalent chromium Cr(VI) and divalent lead Pb(II), represents a significant environmental challenge due to their persistence and harmful effects on aquatic organisms. In this study, two adsorbent materials derived from the biomass of *Inga edulis* bark were developed and evaluated: raw biomass (BMIG) and sulfuric acid-activated biomass (BMIGA). The materials were characterized using physicochemical techniques, which confirmed structural modifications and the presence of functional groups capable of interacting with the studied metals. Batch adsorption experiments enabled the identification of favorable operational conditions and showed that BMIGA exhibited maximum adsorption capacities of 356.6 and 222.1 mg g⁻¹ for Cr(VI) and Pb(II) ions, respectively, compared to BMIG, which presented an adsorption capacity of 46.0 mg g⁻¹ for Cr(VI) and showed no removal of Pb(II) ions. Chemical activation resulted in an increase in surface area and the introduction of oxygenated functional groups, which enhanced the adsorption of both metal ions. Kinetic models indicated that Cr(VI) adsorption by BMIG and BMIGA followed the Elovich model, characterizing a chemisorption process on a heterogeneous surface. For BMIGA and Pb(II), the best fit was obtained with the pseudo-second-order model, suggesting interaction with oxygenated functional groups. In isotherm studies, Cr(VI) adsorption fitted both the Langmuir and Freundlich models, whereas Pb(II) showed a better fit to the Freundlich model. Thermodynamic analyses demonstrated that Cr(VI) adsorption by BMIG was non-spontaneous, while BMIGA promoted spontaneous adsorption for both metals. Under continuous-flow conditions, fixed-bed columns exhibited stable performance, with breakthrough times of 200.0 min and 281.7 min for Cr(VI) adsorption and 554.8 min for Pb(II) adsorption at low concentrations, which were compatible with practical applications and showed good agreement with the Thomas, Yoon–Nelson, and Clark models. The ecotoxicological assessment performed with *Daphnia similis* confirmed the high toxicity of solutions containing Cr(VI) and Pb(II) ions prior to treatment. After adsorption, no acute effects were observed on the organisms, demonstrating that the materials were able to significantly reduce toxicity. Finally, the saturated adsorbents were applied in electrochemical tests for green hydrogen and oxygen production, revealing potential for reuse and value addition after environmental application. Overall, the results demonstrate that *Inga edulis* bark is a promising biomass for the production of sustainable and efficient adsorbents with multifunctional potential, contributing to pollution mitigation strategies and technologies associated with the circular economy.

Keywords: adsorption, heavy metals, biomass, chemical activation, and green hydrogen

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos Publicados

Lucas dos Santos Lima, Erica Porto Fernandes, Andrea Novelli, Luiz Pereira da Costa, Michael Douglas Santos Monteiro, Marcos Vinícius Quirino dos Santos, Jefferson Arlen Freitas, Eliana Midori Sussuchi. Adsorption and ecotoxicology studies with aqueous solution of Cr(VI) ions using adsorbent materials derived from *Inga edulis*. Chemosphere. v. 378, p 144378, 2025.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144378>.

Artigos em Parceria

Erica Porto Fernandes, **Lucas dos Santos Lima**, José Fernando de Macedo, Ana Paula Alves dos Santos, Andrea Novelli e Eliana Midori Sussuchi. Removal of emerging pollutants by an adsorbent developed from a waste produced in a thermoelectric power plant: adsorption and ecotoxicological studies. Environmental Research. v. 285, 122259, 2025.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.122259>.

Robert S Matos.; Erveton P Pinto.; Marcelo A Pires.; Glenda Q Ramos.; Stefan Talu.; **Lucas S Lima.**; Henrique D da Fonseca Filho. Evaluating the roughness dynamics of kefir biofilms grown on Amazon cupuaçu juice: a monofractal and multifractal approach. Microscopy. v. 73, p. 55-65, 2024.
DOI: <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfad040>.

Nayane O. Chaves.; **Lucas S. Lima.**; Michael D. S. Monteiro.; Raimundo A. L. Sobrinho.; Nilson S. Ferreira.; Glenda Q. Ramos.; Henrique D. da Fonseca Filho.; Rosane M. P. B. Oliveira, Robert S. Matos. Associating Physical and Photocatalytic Properties of Recyclable and Reusable Blast Furnace Dust Waste. Materials. v. 17, p. 818, 2024.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17040818>.

Wandson dos Santos de Almeida.; **Lucas S. Lima.**; Luis M. G. Abegão.; Fabio Assunção Andrade.; Matheus Silveira.; Susana Oliveira Souza.; Francesco d'Errico.; Eliana Midori Sussuchi. Nitrogen-Doped Carbon Dots as Ionizing Radiation Sensors in X-ray Dosimetry. ACS Applied Nano Materials. v. 7, p. 11942-11951, 2024.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c01540>.

Pinto, Erveton Pinheiro; Matos, Robert S.; Pires, Marcelo A.; **Lima, Lucas dos Santos**; "Lu, "Tefan; da Fonseca Filho, Henrique Duarte; Ramazanov, Shikhgasan; Solaymani, Shahram; Larosa, Claudio. Nanoscale 3D Spatial Analysis of Zirconia Disc Surfaces Subjected to Different Laser Treatments. Fractal And Fractional, v. 7, p. 160, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.3390/fractalfract7020160>.

Sant'Anna, Mércia V. S.; Silva, Jonatas O. S.; Gevaerd, Ava; **Lima, Lucas S.**; Monteiro, Michael D. S.; Carregosa, Ingrid S. C.; Wisniewski, Alberto; Marcolino-Junior, Luiz H.; Bergamini, Márcio F.; Sussuchi, Eliana M. Selective Carbonaceous-Based (nano)Composite Sensors for Electrochemical Determination of Paraquat in Food Samples. Food Chemistry. 2022, 373,131521. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131521>.

Artigo Submetido

Lucas dos Santos Lima, Erica Porto Fernandes, Andrea Novelli, Luiz Pereira da Costa, Marcos Vinícius Quirino dos Santos, Jefferson Arlen Freitas, Eliana Midori Sussuchi. Removal of Pb(II) by *Inga edulis* Biomass: Fixed-Bed Column Study and Ecotoxicological Assessment. Journal of Water Process Engineering.

Resumos Publicados

Lucas dos Santos Lima.; Erica Porto Fernandes.; Luiz Pereira da Costa.; Jefferson Arlen Freitas e Eliana Midori Sussuchi Development of adsorbent materials for adsorption of metal ions using *Inga edulis* biomass. 47ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 22 a 25 de maio de 2024.

Lucas dos Santos Lima.; Wandson dos S. de Almeida.; José F. dos Santos.; Luiz Gabriel Braga Santos.; Luiz Pereira da Costa.; Jefferson A. Freitas e Eliana Midori Sussuchi. DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ADSORTIVOS PARA METAIS PESADOS UTILIZANDO A BIOMASSA INGÁ-CIPÓ (*Inga edulis*). IX Escola de Química da UFS e I Workshop de Hidrogênio Verde Sustentabilidade, Inclusão Social e Inovação: Novos Desafios da Química 28 de novembro à 30 de novembro de 2023.

Participação em Projeto

PROGRAMA DE APOIO E DESENVOLVIMENTO DE POLÍTICAS PÚBLICAS PARA O ESTADO DE SERGIPE. EDITAL FAPITEC/SE/FUNTEC Nº 20/2024.

EDITAL FUNDECI 01/2023 - ENERGIAS RENOVÁVEIS - PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO. Número: FUNDECI/2025.0019
Título: PRODUÇÃO DE HIDRÓGENIO VERDE A PARTIR DE ENERGIA SOLAR: DESENVOLVIMENTO DE ELETROLISADOR COM ELETRODOS CARBONÁCEOS DE BIOMASSA DISPONÍVEL EM SERGIPE.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da ativação química da biomassa com mudanças nos grupos funcionais superficiais.	6
Figura 2 – Representação da árvore <i>Inga edulis</i> a) e seu fruto b).	7
Figura 3 – Organismo <i>Daphnia similis</i> coletada antes dos estudos ecotoxicológicos. 24	
Figura 4 – Colunas de adsorção em leito fixo com os materiais adsorventes BMIG (a) e BMIGA (b).	41
Figura 5 – Imagens de MEV das amostras da biomassa de ingá BMIG (a e b) e da biomassa ativada BMIGA (c e d).	48
Figura 6 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biomassa (BMIG), biomassa ativada (BMIGA) e suas amostras lixiviadas com ácido e base dispersas em KBr.	51
Figura 7 – Espectros de XPS totais das amostras de BMIG e BMIGA.	54
Figura 8 – Espectros de XPS dos elementos presentes nas amostras de BMIG e BMIGA.	55
Figura 9 – Curvas termogravimétrica (a) e derivadas termogravimétrica (b) das amostras de BMIG, BMIGA e lixiviadas com HCl e NaOH.	56
Figura 10 – Resultados dos equilíbrios entre os valores de pH inicial versus a variação com os materiais adsorventes BMIG e BMIGA.	61
Figura 11 – Representação das cargas superficiais presentes nas amostras de BMIG e BMIGA em função do PCZ e pH.	62
Figura 12 – Espectros de absorbância em diferentes concentrações íons Cr(VI) (a); e íons Pb(II) (c); as curvas de calibração de íons Cr(VI) em solvente água com pH 2,0 (b); e íons Pb(II) em solvente água com pH 6,0 (d).	65
Figura 13 – Resultados das adsorções com variação de pH utilizando dosagens de 1,0 g L ⁻¹ de BMIG e BMIGA em 24 h de contato com 150 rpm e 100,0 mg L ⁻¹ de íons metálicos. (a) Percentual de adsorção dos íons Cr(VI) e (b) Percentual de adsorção dos íons Pb(II).	66
Figura 14 – Resumo dos possíveis mecanismos de adsorção dos íons Cr(VI).	67
Figura 15 – Resumo dos possíveis mecanismos de adsorção dos íons Pb(II).	69
Figura 16 – Influência do tamanho de partículas dos materiais adsorventes de BMIG e BMIGA sob condições de (a-b) pH 2,0, concentração de íons Cr(VI) 200,0 mg L ⁻¹ ; (c) pH 6,0, concentração de íons Pb(II) 200,0 mg L ⁻¹ . (Tempo de contato de 24 h a 150 rpm sob 25 °C)	70
Figura 17 – Resultados das capacidades de adsorção para diferentes dosagens de BMIG e BMIGA sob diferentes condições; (a-b) pH 2,0, concentração de íons Cr(VI)	

200,0 mg L ⁻¹ e (c) pH 6,0, concentração de íons Pb(II) 200,0 mg L ⁻¹ (tempo de contato de 24 h a 150 rpm.....	72
Figura 18 – Resultados das adsorções na presença de outros íons e dos testes de regeneração: íons Cr(VI) (a–b) e íons Pb(II) (c–d) (200,0 mg L ⁻¹ de íons Cr(VI) e Pb(II), em pH 2,0 e 6,0, com dosagem de BMIG e BMIGA de 1, 0 g L ⁻¹ e 0,25 g L ⁻¹ , em 150 rpm, por 18 h.....	74
Figura 19 – Espectros de XPS da BMIG com adsorção de íons Cr(VI) em condições de remoção de pH 2,0 com concentração de 200,0 mg L ⁻¹ sob agitação de 150 rpm em 18h; a) espectro total de XPS; b) deconvoluções do pico de O 1s; c) deconvoluções do pico de C 1s e d) deconvoluções do pico de Cr 2p.	77
Figura 20 – Espectros de XPS da biomassa ativada BMIGA com adsorção de íons Cr(VI) em condições de remoção de pH 2,0 com concentração de 200,0 mg L ⁻¹ sob agitação de 150 rpm em 18h; a) espectro total; b) deconvoluções do pico de O 1s; c) deconvoluções do pico de C 1s e d) deconvoluções do pico de Cr 2p.	79
Figura 21 – Espectros de XPS da biomassa ativada com adsorção de íons Pb(II) em condições de remoção de pH 6,0 com concentração de 200,0 mg L ⁻¹ sob agitação de 150 rpm em 3h; ; a) espectro total; b) deconvoluções do pico de O 1s; c) deconvoluções do pico de C 1s e d) deconvoluções do pico de Pb 4f.	80
Figura 22 – Resultados das cinéticas de adsorção: (a-b) adsorventes BMIG e BMIGA sob condições de pH 2,0, concentração de íons Cr(VI) de 200,0 mg L ⁻¹ com dosagem de 1,0 g L ⁻¹ e 0,2 g L ⁻¹ respectivamente e (c) adsorvente BMIGA sob condição de pH 6,0, concentração de íons Pb(II) de 200,0 mg L ⁻¹ com dosagem de 0,2 g L ⁻¹ (velocidade de 150 rpm em 25 °C).	83
Figura 23 – Ajustes não linearizados dos modelos de cinética de adsorção; a) BMIG com íons Cr(VI); b) BMIGA com íons Cr(VI) e c) BMIGA com íons Pb(II).	85
Figura 24 – Resultados da influência da temperatura e concentração na capacidade de adsorção das amostras de BMIG e BMIGA com íons Cr(VI) e Pb(II); a) isothermas de íons Cr(VI) com BMIG; b) isothermas de íons Cr(VI) com BMIGA; c) isothermas de íons Pb(II) com BMIGA.....	92
Figura 25 – Resultados dos ajustes não lineares dos modelos de isoterma de equilíbrio da adsorção de íons Cr(VII) com o adsorvente BMIG, em diferentes temperaturas....	95
Figura 26 – Resultados dos ajustes não lineares dos modelos de isoterma de equilíbrio da adsorção de íons Cr(VII) com o adsorvente BMIGA, em diferentes temperaturas.	95
Figura 27 – Resultados dos ajustes não lineares dos modelos de isoterma de equilíbrio da adsorção de íons Pb(II) com o adsorvente BMIGA, em diferentes temperaturas. ..	96
Figura 28 – Mecanismo de adsorção através do modelo isoterma de Langmuir.	97

Figura 29 – Sistema de adsorção em coluna para remoção de metais: (a) adsorção dos íons Cr(VI) e (b) adsorção dos íons Pb(II). (1 – solução estoque de metais, 2 – bomba peristáltica, 3 – coluna de vidro e leito fixo de adsorvente, 4 – tubos de ensaios para coleta das alíquotas, 5 – estoque de efluente tratado).....	113
Figura 30 – Resultados da adsorção em coluna com o material adsorvente BMIG: (a) influência da concentração inicial de íons Cr(VI) e da vazão em pH 2,0; (b–d) ajustes dos modelos de adsorção em coluna de leito fixo.....	114
Figura 31 – Resultados da adsorção em coluna com o material adsorvente BMIGA: (a) influência da concentração inicial de íons Cr(VI) e da vazão em pH 2,0; (b–d) ajustes dos modelos de adsorção em coluna de leito fixo.....	119
Figura 32 – Resultados da adsorção em coluna: (a) influência da concentração inicial de íons Pb(II) e da vazão em pH 6,0; (b–d) ajustes dos modelos de adsorção em coluna de leito fixo.....	122
Figura 33 – Resultados eletroquímicos utilizando os materiais adsorventes BMIG e BMIGA após adsorção dos íons Cr(VI) (a) e íons Pb(II) (b).....	130
Figura 34 – Carta-controle do organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	160
Figura 35 – Resultados dos ajustes lineares dos dados experimentais da adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG; Pseudo-primeira ordem a) Pseudo-segunda ordem b) Elovich c) e Difusão intrapartícula d).	161
Figura 36 – Resultados dos ajustes lineares dos dados experimentais da adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA; Pseudo-primeira ordem a) Pseudo-segunda ordem b) Elovich c) e Difusão intrapartícula d).	162
Figura 37 – Resultados dos ajustes lineares dos dados experimentais da adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA; Pseudo-primeira ordem a) Pseudo-segunda ordem b) Elovich c) e Difusão intrapartícula d).	163
Figura 38 – Resultados dos ajustes lineares de Freundlich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.....	164
Figura 39 – Resultados dos ajustes lineares de Langmuir dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.	165
Figura 40 – Resultados dos ajustes lineares de Sips dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.....	166
Figura 41 – Resultados dos ajustes lineares de Temkin dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.....	167
Figura 42 – Resultados dos ajustes lineares de Dubinin-Radushkevich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.....	168

Figura 43 – Resultados dos ajustes lineares de Freundlich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.	169
Figura 44 – Resultados dos ajustes lineares de Langmuir dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.	170
Figura 45 – Resultados dos ajustes lineares de Sips dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.	171
Figura 46 – Resultados dos ajustes lineares de Temkin dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.	172
Figura 47 – Resultados dos ajustes lineares de Dubinin-Radushkevich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.	173
Figura 48 – Resultados dos ajustes lineares de Freundlich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.	174
Figura 49 – Resultados dos ajustes lineares de Langmuir dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.	175
Figura 50 – Resultados dos ajustes lineares de Sips dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.	176
Figura 51 – Resultados dos ajustes lineares de Temkin dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.	177
Figura 52 – Resultados dos ajustes lineares de Dubinin-Radushkevich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.	178
Figura 53 – Espectros dos ajustes termodinâmicos dos materiais adsorventes BMIG e BMIGA; com adsorção de íons Cr(VII) a-b) e Pb(II) c).	179

Lista de Tabelas

Tabela 1. Apresentação das subidas e zonas de acordo com os valores de R_E . Fonte: Adaptado de [70].	14
Tabela 2. Equações dos modelos de coluna de leito fixo.	22
Tabela 3. Reagentes utilizados nos estudos de adsorção e ecotoxicológicos.	31
Tabela 4. Apresentação das concentrações utilizadas nos bioensaios de toxicidade aguda dos íons Cr(VI) com <i>Daphnia similis</i> .	43
Tabela 5. Apresentação das concentrações utilizadas nos bioensaios de toxicidade aguda dos íons Pb(II) com <i>Daphnia similis</i> .	43
Tabela 6. Propriedades texturais como área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras de biomassa (BMIG) e biomassa ativada (BMIGA).	49
Tabela 7. Grupos funcionais dos espectros de infravermelho das amostras de BMIG e BMIGA.	52
Tabela 8. Características físico-químicas, como teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas da BMIG e amostras lixiviadas.	57
Tabela 9. Características físico-químicas, como teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas da BMIGA e amostras lixiviadas.	58
Tabela 10. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio para as amostras de biomassa (BMIG) e biomassa ativada (BMIGA).	59
Tabela 11. Determinação percentual de elementos em amostras de BMIG e BMIGA por análise de EDX.	60
Tabela 12. Resultados dos modelos de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) não linear e linear da amostra de BMIG.	87
Tabela 13. Resultado do modelo de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) de Difusão Intrapartícula não linear e linear da amostra de BMIG.	87
Tabela 14. Resultados dos modelos de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) não linear e linear da amostra de BMIGA.	89
Tabela 15. Resultado do modelo de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) de Difusão Intrapartícula não linear e linear da amostra de BMIGA.	89
Tabela 16. Resultados dos modelos de cinética química da adsorção de íons Pb(II) não linear e linear da amostra de BMIGA.	91
Tabela 17. Resultado do modelo de cinética química da adsorção de íons Pb(II) de Difusão Intrapartícula não linear e linear da amostra de BMIGA.	91
Tabela 18. Fatores de separações R_L obtidos das isotermas de Langmuir em diferentes temperaturas de adsorção para o sistema BMIGCr.	98

Tabela 19. Ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips de isoterma de adsorção da amostra de BMIG com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.....	100
Tabela 20. Ajustes dos modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich de isoterma de adsorção da amostra de BMIG com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.....	101
Tabela 21. Ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.....	103
Tabela 22. Ajustes dos modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.....	104
Tabela 23. Ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Pb(II) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.....	105
Tabela 24. Ajustes dos modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Pb(II) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.....	106
Tabela 25. Capacidade máxima de adsorção, pH e tempo de contato de alguns adsorventes na remoção de íons Cr(VI) e Pb(II).	108
Tabela 26. Resultados termodinâmicos obtidos dos parâmetros de adsorção isotérmica.	109
Tabela 27. Parâmetros dos dados experimentais da adsorção em coluna de leito fixo em diferentes concentrações iniciais e vazões de íons Cr(VI) com o material adsorvente BMIG.....	116
Tabela 28. Parâmetros não lineares dos dados da coluna de leito fixo dos modelos TH, YN e CL obtidos da adsorção em diferentes concentrações iniciais de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.....	117
Tabela 29. Parâmetros da adsorção em coluna de leito fixo em diferentes concentrações iniciais e vazões de íons Cr(VI) com o material adsorvente BMIGA.....	119
Tabela 30. Parâmetros não lineares dos dados da coluna de leito fixo dos modelos de TH, YN e CL obtidos da adsorção em diferentes concentrações iniciais de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.	120
Tabela 31. Parâmetros obtidos a partir da adsorção em coluna de leito fixo em diferentes concentrações iniciais e vazões de íons Pb(II) com o material adsorvente BMIGA...	123

Tabela 32. Parâmetros não lineares dos dados da coluna de leito fixo dos modelos de TH, YN e CL obtidos da adsorção em diferentes concentrações iniciais de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA. 124

Tabela 33. Resultados dos estudos de bioensaios com 20 neonatos em cada solução teste antes e após o processo de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II). 127

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Modificações das biomassas lignocelulósicas	3
1.1.1. Ativação química	4
1.2. Biomassa da casca de <i>inga edulis</i>	6
1.3. Metais potencialmente tóxicos	8
1.3.1. Íons tóxicos de Cr(VI)	8
1.3.2. Íons tóxico de Pb(II)	9
1.4. Modelos matemáticos de cinética e isoterma de adsorção	11
1.4.1. Cinética de adsorção	11
1.4.2. Isoterma de adsorção	15
1.4.3. Termodinâmica de adsorção	19
1.4.4. Estudo de adsorção em coluna de leito fixo	19
1.5. Testes de toxicidade	23
1.5.1. Organismo-teste	23
1.6. Produção de hidrogênio verde e oxigênio após adsorção	25
2. OBJETIVOS	28
2.2. Objetivos específicos	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1. Reagentes utilizados	31
3.2. Síntese e caracterização das amostras de ingá e seus derivados	32
3.2.1. Obtenção e ativação da biomassa de <i>Inga edulis</i>	32
3.2.2. Estudo de lixiviação	32
3.2.3. Caracterização das amostras de <i>Inga edulis</i>	33
3.2.4. Teor de umidade	33
3.2.5. Material volátil	33
3.2.6. Teor de cinzas	34
3.2.7. Análise termogravimétrica	34
3.2.8. Análise elementar	34
3.2.9. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier	35
3.2.10. Espectrômetro fotoelétron excitado por raios X (XPS)	35
3.2.11. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)	36
3.2.12. Ponto de carga zero (PCZ)	36
3.2.13. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV)	37
3.2.14. Adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K	37
3.3. Testes de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II)	37
3.3.1. <i>Influência do pH</i>	38
3.3.2. <i>Testes de dosagens dos materiais adsorventes</i>	38
3.3.3. <i>Influência do tamanho de partícula</i>	38
3.3.4. <i>Estudos de regeneração e adsorção com concomitantes</i>	39
3.3.5. <i>Cinética de adsorção</i>	39
3.3.6. <i>Isoterma de adsorção</i>	40
3.3.7. <i>Termodinâmica de adsorção</i>	40
3.3.8. <i>Estudo de adsorção em coluna de leito fixo</i>	40
3.3.9. <i>Análise de cinética, isoterma, termodinâmica e coluna de leito fixo</i>	41
3.4. Bioensaios de toxicidade	42
3.4.1. <i>Soluções testes com cromo e chumbo</i>	43
3.5. Bioensaios de toxicidade aguda	43
3.6. Bioensaios após os processos de adsorção	44
3.7. Análises eletroquímicas após adsorção	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46

4.1.	Obtenção e Caracterizações das Amostras de <i>Inga edulis</i>	47
4.1.1.	Caracterizações das amostras de <i>Inga edulis</i>	48
4.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Erro! Indicador não definido.	
4.1.3.	Estudo de adsorção e dessorção de nitrogênio (N ₂) a uma temperatura de 77 K.	49
4.1.4.	Aplicação de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier	50
4.1.5.	Espectrômetro fotoelétrico excitado por raios X (XPS) Erro! Indicador não definido.	
4.1.6.	Estudo termogravimétrico para análise de decomposição e reações térmicas	55
4.1.7.	Quantificação dos conteúdos de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas	57
4.1.8.	Análise de composição elementar	59
4.1.9.	Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) das amostras de BMIG e BMIGA.....	60
4.1.10.	Influência do ponto de carga zero na adsorção de íons	61
4.2.	Estudos de adsorção com os materiais adsorventes BMIG e BMIGA.....	63
4.2.1.	<i>Avaliação quantitativa da eficiência de remoção de íons metálicos</i>	64
4.2.2.	<i>Realização de ensaios de adsorção sob condições de diferentes valores de pH</i>	65
4.2.3.	<i>Estudo da correlação entre o tamanho de partícula e a capacidade de adsorção</i>	70
4.2.4.	<i>Determinação das dosagens ótimas dos adsorventes BMIG e BMIGA</i>	71
4.2.5.	<i>Estudos de regeneração e adsorção com concomitantes</i>	73
4.3.	Caracterizações das amostras após os processos de adsorção com íons metálicos Cr(VI) e Pb(II)	76
4.4.	Estudos dos modelos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II)	82
4.4.1.	<i>Análise cinética dos adsorventes BMIG e BMIGA</i>	83
4.4.2.	<i>Utilização de modelos matemáticos na análise dos resultados cinéticos</i>	85
4.4.3.	<i>Estudo da Isoterma de Adsorção</i>	92
4.4.4.	<i>Aplicação de Modelos Matemáticos na Análise dos Resultados de Isoterma de Adsorção</i>	94
4.5.	Termodinâmica de adsorção	109
4.6.	Estudos da adsorção em coluna de leito fixo.....	112
4.6.1.	<i>Adsorção em coluna de leito fixo dos íons de Cr(VI)</i>	113
4.6.2.	<i>Adsorção em coluna de leito fixo dos íons de Pb(II)</i>	121
4.7.	<i>Avaliação toxicológica pré e pós-adsorção</i>	125
4.7.1.	<i>Estudos toxicológicos empregando os organismos-testes <i>Daphnia similis</i></i> ..	126
4.7.2.	<i>Estudos toxicológicos após os processos de adsorção</i>	127
4.8.	Geração de hidrogênio verde e oxigênio utilizando os materiais após a adsorção.....	129
4.8.1.	<i>Reação de evolução de hidrogênio (HER) e Oxigênio (OER)</i>	130
5.	CONCLUSÕES	133
6.	PERSPECTIVAS	136
7.	REFERÊNCIAS	138
8.	ANEXOS	159
9.	APÊNDICES	160

“Você me ensinou a sorrir infinitamente”.

Ao meu irmão Pedro, dedico.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer, primeiramente, pela confiança depositada ao longo de todos esses anos pela Professora Dra. Eliana M. Sussuchi. Sou grato pelas oportunidades de realizar pesquisa em uma área nova no grupo SENM. Foram muitos anos de caminhada, de 2013 a 2025 e ainda continua. Agradeço também ao querido Professor Dr. Jefferson Freitas pela parceria na área de adsorção e por possibilitar colhermos juntos esses frutos. À banca examinadora da defesa da Tese de Doutorado, espero que tenham desfrutado deste trabalho, realizado com tanto amor e dedicação.

Agradeço à minha psicóloga, Luciene. Foram muitas sessões de terapia para reescrever, restaurar e ressignificar tudo o que o preconceito causou na minha vida: por conta da minha orientação sexual, por ser homossexual, por ser filho adotivo e por ter crescido em um lar evangélico. Não foi fácil, mas mais difícil ainda foi enfrentar esses mesmos preconceitos dentro da instituição de ensino a UFS. Hoje eu vejo que me amo como sou: filho adotivo e homossexual. Encontrei uma família que me ama exatamente assim. Aos meus terapeutas pequenos e peludos Mel, Tunico e Marcella agradeço por sempre miar, lambem e morder... Esses gestos me lembraram de que preciso me cuidar, de que sou frágil, humano e passível de errar. Papai agradece por vocês ajudarem a dissipar minhas energias pesadas. Há também aquelas pessoas que sempre estarão no meu coração e que me ajudaram de formas que nem consigo descrever. Ao meu amigo e irmão que esteve comigo até hoje, que sabe que quase desisti pelo cansaço, pelo peso e pela falta de “autoestima acadêmica”: foram anos, mas aqui estamos nós. Agora você é o Dr. Wandson Almeida, e com seu jeito “velho de ser” sempre me fez acreditar que eu era capaz e olha, eu também cheguei aqui. Muito obrigado por tudo.

E como falar de Lucas sem falar de Erica? À minha parceira da adsorção, já profetizando: Dra. Erica Fernandes. Você apareceu no momento certo, quando eu estava sozinho (rs). Me ajudou a ter calma e a perceber que nem tudo é tão complicado. É uma alegria saber que chegamos aqui juntos; a adsorção nos uniu e nos deu uma amizade linda. Muito obrigado, viu? No fim desta jornada, muitas pessoas contribuíram direta e indiretamente, especialmente em partes da tese. À Professora Dra. Andrea Novelli, agradeço pela valiosa parceria com as *Daphnia similis* e aos seus queridos alunos Mrs. Lidivania, Angel e Farlene pelo acolhimento. Ao Mrs. Marcos, que chegou junto na parceria da eletroquímica, e com quem descobri o potencial da *Inga edulis* na produção de H₂ que toque final maravilhoso. Muito obrigado. Agradeço também às pessoas que me fizeram sorrir em momentos de estresse, na copa, tomando café. Vocês não imaginam o quanto faz bem compartilhar ansiedades, nervosismos e histórias de vida. Em especial àqueles que já fizeram parte do SENM: sinto saudades das conversas, do compartilhamento de conhecimento, das discussões sobre experimentos e dos momentos de descontração indo ao resun. E àquelas pessoas que sempre torceram por mim: Dra. Barbara, Mrs. Jamile, Mrs. Roseane e o grupo X.A.B.L.A.U, que desde o início presenciaram tudo inclusive as consequências de ser julgado por ser gay, afeminado e um menino que pinta as unhas. Obrigado por me abraçarem nos momentos de choro e desabafo, especialmente quando perdi o amor de quem mais amava.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Sergipe, pela estrutura de pesquisa. Ao CLQM, especialmente às Doutoradas, Roberta e Candice, pelo suporte nas análises e pelas conversas. E às bolsas de fomento CAPES, FAPITEC e CNPq. Sem elas, como eu poderia realizar esta pesquisa, precisando estar no laboratório das 8h às 17h e, muitas vezes, virando noites realizando experimentos e escrevendo artigos e a tese, como também sacrificando momentos de lazer em finais de semana? Não temos plano de saúde, décimo terceiro, nem contribuímos para aposentadoria. **Então, viva a universidade pública para todos!** Que novos recursos sejam implementados no futuro da pesquisa pública no Brasil. E, acima de tudo, espero que o futuro seja mais leve, sem preconceitos de raça, religião, orientação sexual ou qualquer aspecto da individualidade. Cada ser humano é único e merece respeito.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMIG – Biomassa de origem de *Inga edulis*

BMIGCr – Biomassa de origem de *Inga edulis* com adsorção de íons Cr(VI)

BMIGA – Biomassa de origem de *Inga edulis* ativada

BMIGACr – Biomassa de origem de *Inga edulis* ativada com adsorção de íons Cr(VI)

BMIGAPb – Biomassa de origem de *Inga edulis* ativada com adsorção de íons Pb(II)

BMIG-HCl – Biomassa de origem de *Inga edulis* lixiviada com ácido clorídrico

BMIG-OH – Biomassa de origem de *Inga edulis* lixiviada com hidróxido de sódio

BMIGA-HCl – Biomassa de origem de *Inga edulis* ativada lixiviada com ácido clorídrico

BMIGA-OH – Biomassa de origem de *Inga edulis* ativada lixiviada com hidróxido de sódio

EPCBMIGCr-ads – Eletrodo de pasta de carbono modificado com biomassa de *Inga edulis* adsorvido com cromo

EPCBMIGACr-ads-ativada – Eletrodo de pasta de carbono modificado com biomassa de *Inga edulis* ativada adsorvido com cromo

EPCBMIGAPb-ads-ativada – Eletrodo de pasta de carbono modificado com biomassa de *Inga edulis* ativada adsorvido com chumbo

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barret-Joyner-Hallenda

FTIR – Traduzida do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* como Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

EDX – Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

PCZ – Ponto de Carga Zero

DI – Difusão intrapartícula

D-R – Dubinin-Radushkevich

pH – Potencial hidrogeniônico

TG – Análise Termogravimétrica

- q_e – Quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio em mg g^{-1}
 q_t – Quantidade adsorvida em um dado instante de tempo t , em mg g^{-1}
 q_m – Capacidade máxima de adsorção, em mg g^{-1}
 R – Constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 t – Tempo de contato, em horas (h)
 K_1 – Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem, em h^{-1}
 K_2 – Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$
 K_{DI} – Constante de difusão intrapartícula, em $\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$
 K_S – Constante da intensidade de adsorção do modelo de Sips em L mg^{-1}
 K_F – Constante do modelo de Freundlich em L mg^{-1}
 K_T – Constante da isoterma de Temkin em L mg^{-1}
 K_{TH} – Constante de taxa de adsorção de Thomas em $\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
 K_{YN} – Constante de taxa de adsorção do modelo de Yoon-Nelson em min^{-1}
 C_{ID} – Constante relacionada com a resistência a difusão da espécie adsorvida, em mg g^{-1}
 C_e – Concentração final do analito no sobrenadante em equilíbrio, em mg L^{-1}
 C_i – Concentração inicial do analito em solução, em mg L^{-1}
 C_f – Concentração final do analito em um dado processo de adsorção em solução, em mg L^{-1}
 b – Constante de Temkin em relação ao calor de sorção
 α – Constante da taxa de adsorção de Elovich, em mg g^{-1}
 β – Constante da taxa de adsorção inicial de Elovich, em $\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$
 ε – Potencial de Polanyi
 τ – Tempo necessário para a remoção de 50 % do contaminante, em min
 n_S – Parâmetro de caracterização da heterogeneidade do modelo de Sips
 n_F – Parâmetro de caracterização da intensidade de adsorção do modelo de Freundlich
 R_E – Parâmetro de equilíbrio com base na equação de Elovich
 R_L – Fator de separação do modelo de Langmuir
 R^2 – Coeficiente de determinação
 V – Volume da solução, em litros
 ΔG° – Variação de energia de Gibbs padrão
 ΔH° – Variação de entalpia padrão

ΔS° – Variação de entropia padrão

MPs – Metais pesados

m – Massa, em gramas e miligramas

$^\circ\text{C}$ – Unidade Graus Celsius

χ^2 – Parâmetro de erro qui-quadrado

SSE – Soma do quadrado do erro

RMSE – Erro quadrático médio

1. INTRODUÇÃO

A presença de metais tóxicos em efluentes aquosos representa uma grave ameaça à saúde ambiental e humana. A contaminação da água por metais pesados (MPs) é um problema ambiental global de grande importância. Metais pesados, como cromo e chumbo, podem causar diversos efeitos tóxicos em humanos e animais, mesmo em baixas concentrações [1]. O monitoramento e a remoção desses contaminantes são essenciais para garantir a qualidade da água e a proteção dos ecossistemas [2]. A biota aquática, composta por microcrustáceos como *Artemia salina* e *Daphnia similis*, apresenta alta sensibilidade a teores residuais de metais tóxicos, atuando como sensores naturais eficientes [3]. Essa característica os torna ferramentas valiosas em estudos ecotoxicológicos, possibilitando a avaliação da qualidade da água e a detecção precoce de contaminação.

A remoção de contaminantes, incluindo metais tóxicos, através da utilização de biomassas em efluentes surge como um método promissor, com ampla aplicabilidade e potencial para complementar os sensores naturais. Os adsorventes de fontes renováveis, como aguapé, esterco bovino e bagaço de cana-de-açúcar, estão ganhando destaque como alternativas em substituição aos adsorventes tradicionais [4,5]. A alta eficiência dos adsorventes de origem de biomassa deve-se a sua eficiência de adsorção, propriedades de regeneração, ampla disponibilidade na natureza e potencial para reutilização contínua ou descontínua os tornam alternativas atraentes aos adsorventes tradicionais [6].

Os adsorventes tradicionais, como carvão ativado e resinas sintéticas trocadores de íons, são comumente utilizados para a remoção de MPs. No entanto, esses adsorventes apresentam algumas desvantagens, como alto custo, e algumas vezes a obtenção pode ser prejudicial ao meio ambiente pela liberação de gases poluentes e baixa capacidade de regeneração [7]. Os adsorventes de biomassa surgem como uma alternativa para superar essas limitações.

A busca por materiais adsorventes eficientes e sustentáveis para a remoção de metais pesados (MPs) em efluentes aquáticos é crucial para a proteção ambiental. Nesse contexto, materiais carbonáceos de fontes renováveis, como resíduos de biomassas vegetais, apresentam grande potencial [8,9]. No entanto, a natureza desses resíduos, rica em celulose, hemicelulose e

lignina em diferentes proporções, influencia diretamente as propriedades físico-químicas do adsorvente e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção de MPs [10,11].

Os rejeitos de cascas da árvore *Inga edulis* (ingazeiro) apresentam alto teor de lignocelulósicos, tornando-o promissor como material adsorvente de MPs [12,13]. A ativação química pode otimizar suas propriedades, aumentando a área superficial e a presença de grupos funcionais, enquanto reduz o teor de cinzas que podem conter íons inibidores da adsorção [14].

O presente trabalho visa o desenvolvimento de materiais adsorventes inovadores para a remoção eficiente de íons de cromo (Cr(VI)) e chumbo (Pb(II)) em efluentes aquáticos. O estudo engloba a caracterização dos adsorventes, a investigação do processo de adsorção em batelada e em coluna, juntamente com a utilização de microcrustáceos como sensores naturais para monitorar a qualidade da água antes e após o processo de adsorção. Adicionalmente, avalia-se o reaproveitamento do material adsorvente após a saturação, explorando sua aplicação como eletrocatalisador na geração de hidrogênio verde e oxigênio por processos eletroquímicos.

1.1. Modificações das biomassas lignocelulósica

A remoção de metais pesados é influenciada pelas propriedades físico-químicas da biomassa de origem [15]. Devido à presença de altos teores de compostos lignocelulósicos e de grupos funcionais na casca de ingá, as interações químicas entre os íons Cr(VI) e Pb(II) podem ocorrer de forma favorável, facilitando a remoção desses contaminantes em efluentes aquáticos. Algumas pesquisas apresentam melhorias no potencial de remoção de metais pesados em efluentes aquáticos utilizando tratamentos físicos e químicos em resíduos de biomassas de origem vegetal [16,17]. Vários resíduos lignocelulósicos têm sido utilizados como adsorventes em sua forma natural ou com modificações físicas ou químicas na remoção de íons de metais pesados [11,18].

1.1.1. Ativação química

A ativação química tem apresentado resultados para melhoria das propriedades físico-químicas dos materiais adsorventes, principalmente quando o precursor é de origem de biomassa de vegetais. Farnane e colaboradores [19] pirolisaram a biomassa de cascas de alfarroba em diferentes temperaturas sob ausência de oxigênio em 400 °C, 500 °C e 600 °C previamente ativados com diferentes concentrações de ácido nítrico. Os resultados das remoções dos íons Cd(II) e Co(II) foram influenciadas pela temperatura de pirólise e o tempo de ativação em ácido, assumindo a temperatura de 500 °C e tempo de ativação com ácido durante 1 hora em concentrações de 0,1, 0,2 e 0,3 g g⁻¹, obtendo capacidades máximas de 125,5 e 69,0 mg g⁻¹ para Cd(II) e Co(II) respectivamente.

Herath e colaboradores [20] utilizaram lascas de madeira verde para obtenção do biocarvão entre a temperatura de 900-1000 °C e realizaram a ativação com hidróxido de potássio, para adsorção de íons Cr(VI), Pb(II) e Cd(II). As capacidades de adsorção de 29,0 mg g⁻¹, 127,2 mg g⁻¹ e 140,0 mg g⁻¹, respectivamente, foi atribuída ao aumento da área superficial de 535 para 1050 m² g⁻¹ após o tratamento químico e pela inserção de mais grupos funcionais oxigenados.

Alguns métodos de modificações podem melhorar processos de adsorção pela utilização do conhecimento de ácido e base da teoria de Lewis e Pearson. Ácidos ou bases duros/moles que contenham disponibilidade e pares de elétrons propiciam a formação de grupos funcionais e aumentam a seletividade de remoção de determinados íons metálicos [21]. Grupos funcionais contendo enxofre promovem a remoção de íons Pb(II) em efluentes aquáticos, pois o enxofre a depender do grupo funcional presente é uma base intermediária ou mole e o chumbo no estado de oxidação (II) um ácido mole. Também dependendo das reações químicas ocorre a formação de grupos oxigenados, favorecendo a interação entre o ácido duro Cr(VI) e as bases duras oxigenadas [22,23].

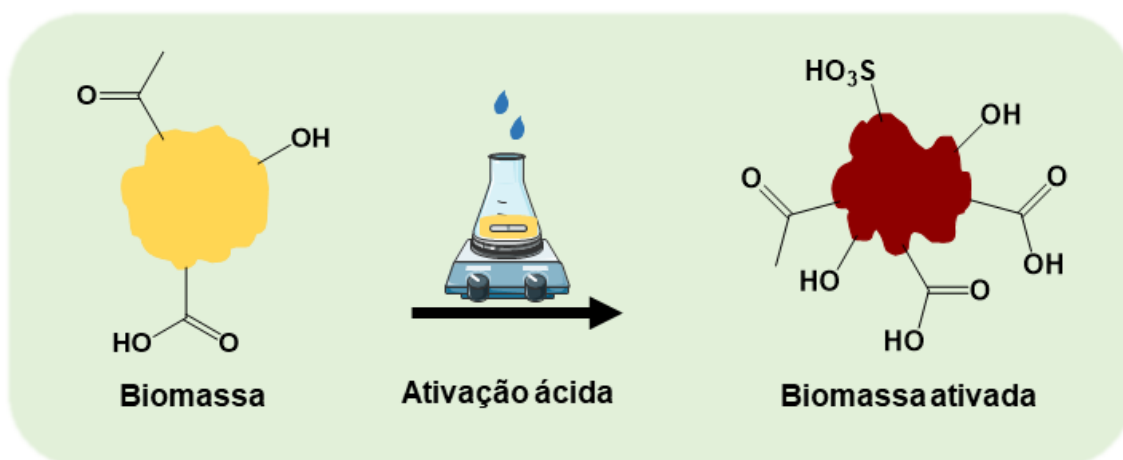
Alguns estudos utilizaram ácidos, principalmente o sulfúrico, para ativação da biomassa e aumento da seletividade para os íons chumbo (II) e cromo (VI). A pesquisa de Huang e colaboradores [24] modificou cascas de banana com ácido

sulfúrico a 50,0% por 24 h, em agitação, para remoção de íons Cr(VI). A ativação promoveu a intensificação da capacidade de adsorção, passando de 90,0 para 163,0 mg g⁻¹. Esse aumento foi principalmente associado ao aumento de grupos funcionais oxigenados após a modificação química.

A pesquisa de El-Nemr e colaboradores [25] também utilizou biomassa lignocelulósica de cascas de ervilha ativada com ácido sulfúrico a 50,0% em 2 h de refluxo sob agitação, para remoção de íons Cr(VI). As caracterizações mostraram um aumento de grupos funcionais oxigenados, com formação de grupos sulfóxido e ácido sulfônico após a ativação. A presença desses grupos contribuiu para o aumento da capacidade máxima de adsorção, alcançando 158,7 mg g⁻¹ na remoção de íons Cr(VI).

O estudo de Amri e colaboradores [26] utilizou a biomassa de junco (*Typha latifolia*) ativada com ácido sulfúrico 40,0% em 60 °C por 12 h de agitação para promoção da capacidade máxima de adsorção de íons Pb(II). A capacidade máxima de adsorção foi de 32,6 mg g⁻¹ para a biomassa *in natura* e após a modificação química aumentou para 44,6 mg g⁻¹. As caracterizações corroboram as interações entre os grupos funcionais oxigenados e os íons Pb(II). A pesquisa de Ozer e colaboradores [27] aplicaram um adsorvente derivado de casca de abóbora ativada com ácido sulfúrico em temperatura ambiente sob agitação para remoção de íons Pb(II). Os resultados mostraram que a capacidade máxima de adsorção apresentou 178,6 mg g⁻¹. A Figura 1 apresenta as possíveis mudanças dos grupos funcionais após ativação com ácido sulfúrico.

Figura 1 – Representação da ativação química da biomassa com mudanças nos grupos funcionais superficiais.



Fonte: O autor.

Apesar das diversas biomassas relatadas na literatura para aplicações ambientais, a biomassa proveniente das cascas do fruto da árvore de ingá (*Inga edulis*) ainda é pouco explorada na obtenção de materiais adsorventes. No entanto, sua composição lignocelulósica constitui um fator atrativo para o desenvolvimento de materiais carbonáceos com propriedades físico-químicas favoráveis à remoção de íons de metais pesados presentes em efluentes aquáticos.

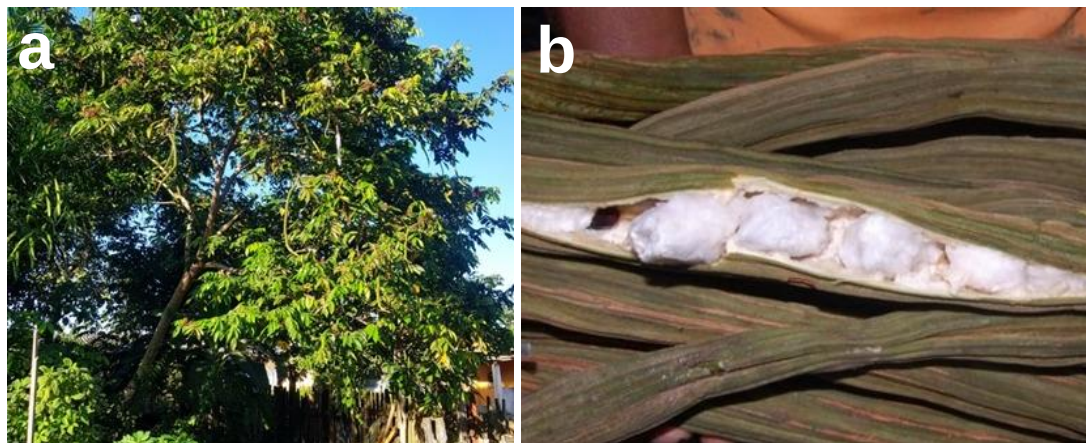
Os estudos de adsorção com íons cromo e chumbo foram realizados com a biomassa *in natura* e passando por um tratamento químico para obtenção de um material carbonáceo de baixo custo. O processo de desidratação de compostos lignocelulósicos em meio ácido, promove o aumento do teor de oxigênio, contribuindo para o aumento da área superficial, presença de poros e grupos funcionais superficiais [28]. A depender da eficiência do tratamento químico pode promover maiores capacidade de adsorção ou aumentar a seletividade de adsorção [29].

1.2. Biomassa da casca de *inga edulis*

Existe uma diversidade de biomassas como a árvore do ingazeiro da família Fabaceae, conhecida por vários nomes como ingá, ingá-cipó, ingá-banana e ingá-do-brejo, tem sua origem na região da Amazônia e possui o fruto com aspecto de vagem. O termo ingá é derivado do tupi-guarani, que significa

“semente envolvida”, os frutos são em forma de vagem com as sementes envolvidas por uma polpa [30]. As cascas desse fruto apresentam em torno de 66,30% de fibra insolúvel que caracteriza misturas como celulose, hemicelulose e ligninas que fazem parte desse grupo de fibra [31,32]. As Figuras 2a e 2b apresentam a árvore de *Inga edulis* e seu fruto coletado para o presente trabalho.

Figura 2 – Representação da árvore *Inga edulis* a) e seu fruto b).



Fonte: O autor.

No Brasil, a família Fabaceae é a mais representada em números, apresentando 19.500 espécies e possuindo 770 de diferentes gêneros, essas espécies estão espalhadas em diversas regiões brasileiras [33,34]. Resíduos dessa árvore são utilizados para produção de adubos em solos inférteis, pois apresenta um alto teor de nitrogênio, contribuindo como um fertilizante natural e de baixo custo, para repor nutrientes perdidos pela colheita ou por lixiviação [35].

Algumas pesquisas têm utilizado a *Inga edulis* devido à abundância dos resíduos e a sua composição química. A pesquisa de Sevalho e colaboradores [36] aplicou a *Inga edulis* como matéria-prima para biotransformação de monoterpenos. Outro estudo, como o de Rodrigues e colaboradores [37], aplicou a ingá como principal agente na obtenção de materiais com atividade antifúngica. Já a pesquisa de Arruda e colaboradores [13] utilizou as vagens de *Inga edulis* pela primeira vez como potencial emulsificante, devido ao teor de polissacarídeos.

Devido às propriedades físico-químicas como alta área superficial e presença de grupos funcionais como ácidos carboxílicos e álcoois e ao aumento

recente na utilização de *Inga edulis*, o presente trabalho buscou utilizar, pela primeira vez, essa matéria-prima na obtenção de materiais adsorventes para a remoção de metais pesados.

1.3. Metais potencialmente tóxicos

Os metais pesados, como cromo e chumbo, constituem uma das principais preocupações ambientais e de saúde pública da atualidade, em razão de seus efeitos deletérios sobre os ecossistemas e o organismo humano. Sua natureza persistente e capacidade de bioacumulação os tornam especialmente perigosos, uma vez que podem se concentrar ao longo da cadeia trófica, atingindo níveis tóxicos em seres humanos [38].

A urbanização e os efeitos da industrialização têm provocado o aumento de níveis de metais pesados no meio ambiente. Esses metais pesados são encontrados em muitas variedades de efluentes industriais, que incluem a produção de baterias, tratamento de couro, mineração/garimpo, fundição e outros [39,40].

1.3.1 Íons tóxicos de Cr(VI)

Os garimpos também liberam outros metais tóxicos nos efluentes, como os íons de cromo. Em solução aquosa, o cromo pode estar presente nos estados de oxidação (III) e (VI), ambos relativamente estáveis. A forma trivalente é considerada menos tóxica em comparação à forma hexavalente [41]. O nível permitido de íons Cr(VI) em efluentes aquáticos de acordo com o CONAMA é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, porém a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece o limite de íons Cr(VI) em água potável como sendo $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ [42,43].

O tratamento de couro ou curtimento também é um dos responsáveis por descartar em efluentes aquáticos níveis de íons cromo, no estado de oxidação (III) e (VI) [44]. O meio ácido durante o tratamento de couro propicia alta solubilidade e corrobora com a oxidação do material orgânico proveniente do couro. O contato direto com íons Cr(VI) provoca efeitos dermatologicamente nocivos, problemas respiratórios e carcinogênicos [45].

A pesquisa de Astuti e colaboradores [46] investigou a contaminação por íons Cr(VI) em águas subterrâneas e as implicações na saúde humana. A

investigação foi realizada com coletas de amostras de águas próximas ao rio Pangkajene, na Indonésia. Os resultados mostraram que a exposição à concentração de íons Cr(VI) é o fator mais influente no desenvolvimento de câncer na comunidade de Pangkep, com contribuições de 78,6% e 78,9% em adultos e crianças. A concentração média de íons Cr(VI) encontrada na água foi de $0,002 \text{ mg L}^{-1}$, sendo considerada tóxica para água potável.

Melo e colaboradores [47] analisaram metais pesados em peixes do estuário do rio Perizes, no Golfo do Maranhão, no Brasil. As concentrações de cromo foram superiores ao limite aceitável determinado pela legislação brasileira ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) em todas as espécies analisadas no estuário do rio, alcançando teores de íons Cr(VI) em $0,12 \text{ mg L}^{-1}$. Em outras pesquisas realizadas por Lunardelli e colaboradores [48], foram observadas altas concentrações de cromo no tecido muscular de peixes capturados no rio Pirapó, no sul do Brasil, os teores de íons Cr(VI) presentes em amostras de água coletada alcançaram $6,57 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Miranda e colaboradores [49] investigaram a concentração de cromo em peixes da Baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro. Altas concentrações de cromo no meio ambiente de origem antropogênica são extremamente preocupantes para comunidades ribeirinhas que consomem e vivem da pesca local. Outro incidente com íons Cr(VI) prejudicial ao meio ambiente, que afetou muitos seres humanos, ocorreu na Califórnia, onde a companhia de energia local a *Pacific Gas and Electric Company* (PG&E) descartou por décadas grandes quantidades de cromo no estado de oxidação (VI) em um aterro sanitário próximo da cidade [50].

1.3.2 Íons tóxicos de Pb(II)

O CONAMA determina que o nível permitido de chumbo total em efluentes é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, agências internacionais como a *Agency for Toxic Substances and Disease* (ATDSR) classifica o chumbo como o segundo metal mais tóxico e perigoso [51]. Algumas das fontes de exposição ao chumbo é a contaminação atmosférica proveniente da queima de combustíveis aditivados e garimpo [52,53]. Esse metal pode causar danos renais, musculares, no sistema reprodutor e problemas neurológicos [54].

O chumbo também é presente em diversas pinturas famosas. Obras como as de Van Gogh, que contêm PbCrO_4 em sua composição, e as de Goya, que apresentam $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ misturado à tinta [55], são alguns exemplos. A combinação desses compostos resultava em tintas mais estáveis, capazes de suportar mudanças de temperatura devido à formação de um complexo entre os metais. As tintas orgânicas, por outro lado, não apresentavam a mesma estabilidade em face de variações de umidade e temperatura [56,57]. Vale ressaltar que a exposição a esses compostos de chumbo causava intoxicação em alguns pintores através do contato da pele, um problema conhecido como saturnismo [58].

A contaminação por chumbo também tem sido presente em áreas de mineração de metais. A pesquisa de Huang e colaboradores [59] investigou a contaminação de metais pesados na área de mineração de Nandan na China. As amostras de água de rio que são próximas de solo do plantio de arroz e o arroz foram coletados para análises. Os resultados obtidos mostraram que a água passou de excelente para não potável pela presença de vários metais tóxicos como chumbo, arsênio e cádmio. A concentração de íons Pb(II) apresentou teores de $227,20 \mu\text{g L}^{-1}$, que excedeu os limites de segurança alimentar chineses em 18,7%, apresentando o risco de efeitos carcinogênicos na população local.

A pesquisa de Huynh e colaboradores [60] estimaram que cerca de 68,00% das crianças com menos de 6 anos em Chicago estão expostas a água potável contaminada com chumbo. A exposição é mais grave quando a água não é filtrada antes do consumo e a desigualdade racial mostra ser um dos fatores quando são realizadas as testagens. No Brasil, a pesquisa de Cunha e colaboradores [61] analisaram a influência de uma mina contendo íons de Pb(II) e Zn(II) fechada em 1996 sob a contaminação de chumbo em águas superficiais, de torneiras residenciais e sedimentos de riachos. Nas amostras coletas ao redor da mina e de residências próximas constaram teores de chumbo elevados. Nas amostras de sedimentos, o teor não apresentava risco a humanos porque as condições de pH eram acima de 8 precipitando em forma de óxido, na água a concentração de íons Pb(II) foi encontrada em $0,23 \text{ mg L}^{-1}$. A coleta de sangue de crianças entre 7 a 14 anos constaram exposição ao chumbo. A pesquisa de Cabral e colaboradores [62], realizada no reservatório de água da Usina

Hidrelétrica Foz do Rio Claro em Goiás, detectou níveis de chumbo classificados como moderadamente a fortemente poluído e extremamente poluído de acordo com as coletas realizadas em locais diferentes.

Considerando a elevada toxicidade dos íons Cr(VI) e Pb(II) e os impactos adversos que provocam no meio ambiente e na saúde humana, torna-se essencial compreender os processos envolvidos em sua remoção. Nesse contexto, os testes de adsorção serão conduzidos e analisados por meio de modelos matemáticos, com o objetivo de elucidar os mecanismos de adsorção que podem atuar na retenção desses metais tóxicos, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes de diminuição da poluição.

1.4. Modelos matemáticos de cinética e isoterma de adsorção

Os modelos matemáticos são utilizados para descrever a cinética e as isotermas de adsorção em equilíbrio [63]. A cinética de adsorção se refere à taxa de transferência de massa do adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente ao longo do tempo, sob condições constantes de pressão ou concentração [64]. Já a isoterma de equilíbrio de adsorção quantifica a distribuição final do adsorvato entre a fase fluida e a superfície do adsorvente, em diferentes concentrações ou pressões quando o sistema atinge o equilíbrio a uma temperatura específica [65].

A determinação dos parâmetros dos modelos cinéticos e das isotermas de equilíbrio de adsorção pode ser realizada por meio da linearização de suas equações. Contudo, esse procedimento pode alterar as variáveis dependentes e independentes, o que tende a aumentar a propagação de erros nos resultados [66,67]. Por essa razão, o método linear será utilizado como comparação com o não linear. Os parâmetros não lineares serão obtidos através do software *Matlab*® R2024a.

1.4.1. Cinética de adsorção

Entre os modelos cinéticos desenvolvidos com o objetivo de determinar a etapa controladora da cinética de adsorção, como reação química e difusão, estão os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem

(PSO) e o modelo de Elovich e Difusão Intrapartícula (DI) [68]. O **modelo de PPO** [69], originalmente proposto por Lagergen, fornece dados relativos ao mecanismo de adsorção de espécies químicas, como os íons de Cr(VI), por exemplo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Os parâmetros, k_1 : constante da taxa de adsorção (h^{-1}); q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$); q_t : Capacidade de adsorção no tempo t ($mg\ g^{-1}$); e t : Tempo (h). Realizando a integração da Equação 1, considerando que $q_t = 0$ quando $t = 0$ e no $t = t$, $q_t = q_t$, obtemos a Equação 2. Essa equação pode ser utilizada para obter duas formas de equações: uma linear (Equação 3), onde pela inclinação da reta obtida do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t determina-se o valor de k_1 ; e outra não linear (Equação 4).

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (2)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Através das duas equações, linear e não linear, podemos determinar a constante da taxa de adsorção k_1 . No entanto, o modelo PPO geralmente não apresenta um bom ajuste em todo o intervalo de tempo, especialmente quando se trabalha com períodos mais longos. Por isso, o **modelo PSO** proposto por Ho é mais adequado para aplicações em extensões temporais maiores [69]. O modelo também estabelece que a taxa de adsorção do analito é diretamente proporcional à disponibilidade de sítios de adsorção no material adsorvente [67]. A Equação 5, por sua vez, detalha a taxa de adsorção específica para o caso do PSO.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Os parâmetros, k_2 : Constante da taxa de adsorção ($\text{mg}^{-1} \text{h}^{-1}$); q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$); q_t : Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); e t : Tempo (h). Ao integrar a Equação 5 e assumindo os seguintes parâmetros, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm a Equação 6. Rearrmando na forma linear como Equação 7, e aplicando a regressão linear do gráfico t/q_t *versus* t , determina-se a constante da taxa de adsorção (k_2). A Equação 8 descreve a forma não linear do modelo de PSO.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

O **modelo de Elovich**, inicialmente aplicado à adsorção de gases em materiais sólidos, propõe que a taxa de adsorção do analito diminui exponencialmente à medida que a quantidade de analito adsorvido aumenta [70]. A Equação 9 apresenta os parâmetros determinados pelo modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (9)$$

As constantes α e β , obtidas através de resultados experimentais, representam, respectivamente, a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e o fator de dessorção (mg g^{-1}) [71]. A quantidade de analito adsorvido por unidade de adsorvente (q_t) é expressa em mg g^{-1} no tempo (t), que pode ser definido em segundos (s), minutos (min) ou horas (h). As unidades de tempo na equação são ajustadas de acordo com a unidade de tempo escolhida.

Ao aplicar a Equação 9 e realizar a integração sob as mesmas condições dos modelos PPO e PSO, obtemos a Equação 10 linear. Através da regressão

linear com q_t *versus* $\ln(t)$, pode-se obter informações sobre a adsorção na superfície do adsorvente. Os parâmetros da Equação 10 linear podem ser ajustados para gerar a Equação 11 não linear.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (10)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(1 + \alpha\beta) \quad (11)$$

O modelo de Elovich também oferece informações sobre as características dos processos de adsorção, como a forma das curvas de adsorção em função do tempo máximo do experimento (t_{ref}) e da capacidade máxima de adsorção no tempo máximo (q_{ref}) [71,72]. A Equação 10 pode ser reescrita para calcular o fator de aproximação do equilíbrio (R_E) através da Equação 12, plotando (q_t/q_{ref}) *versus* (t/t_{ref}) . A partir dessa análise, obtém-se o valor de R_E . Alternativamente, pode-se utilizar a forma não linear da Equação 13 para o cálculo do fator R_E .

$$\left(\frac{q_t}{q_{ref}}\right) = \left(\frac{1}{q_{ref}\beta}\right) \ln\left(\frac{t}{t_{ref}}\right) + 1 \quad (12)$$

$$R_E = \left(\frac{1}{q_{ref}\beta}\right) \quad (13)$$

O valor do R_E fornece informações sobre o perfil da curva de adsorção. Através da Tabela 1, pode-se identificar em quais das quatro zonas a curva experimental se encontra.

Tabela 1. Apresentação das subidas e zonas de acordo com os valores de R_E .
Fonte: Adaptado de [71].

R_E	Subidas	Zonas
$R_E > 0,3$	Lenta	I
$0,3 > R_E > 0,1$	Média	II
$0,1 > R_E > 0,02$	Rápida	III
$R_E < 0,02$	Próximo do equilíbrio	IV

No entanto, os modelos PPO, PSO e Elovich não consideram a difusão do analito no adsorvente. Para investigar a cinética da adsorção do analito no adsorvente, é necessário ajustar os dados experimentais utilizando modelos de difusão. O **modelo de Difusão Intra-partícula (ID)**, proposto por Weber e Morris em 1963, permite analisar a difusão do analito no adsorvente, considerando-a como o principal fator que determina a velocidade de adsorção [73]. Conforme a Equação 14, a quantidade de analito removida varia com a raiz quadrada do tempo.

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + C_{ID} \quad (14)$$

Sendo, q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); k_{ID} : coeficiente de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$); e C_{ID} : constante da espessura da camada limite (mg g^{-1}).

A linearização da Equação 14 pode ser obtida através da plotagem de q_t *versus* $\sqrt{t}$. No entanto, em diversas análises do modelo ID, o gráfico não apresenta interceptação na origem, resultando em seções lineares distintas [74]. Considerando que a difusão nos poros é um processo lento, a regressão linear em todo o intervalo de tempo de adsorção não é recomendada [75]. Portanto, a regressão deve ser aplicada em seções específicas em diferentes pontos, permitindo a extração dos valores de k_{ID} e C_{ID} . Através da análise dessas seções lineares, é possível obter informações sobre os mecanismos que controlam os processos de adsorção.

1.4.2. Isoterma de adsorção

No equilíbrio de adsorção, a quantidade de soluto adsorvida no adsorvente se torna igual à quantidade de soluto desorvida, estabelecendo uma concentração constante na solução [76]. Através da representação gráfica da concentração na fase sólida em função da concentração na fase líquida, obtém-se a isoterma de adsorção de equilíbrio. Diversas teorias explicam os mecanismos do equilíbrio de adsorção, alguns modelos matemáticos são aplicados para obter essas teorias sobre os mecanismos, como os modelos de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Dubinin-Radushkevich [77].

O **modelo de Freundlich**, um dos mais utilizados em estudos de adsorção, considera a superfície do adsorvente como heterogênea, permitindo sua aplicação em processos de adsorção multicamadas [78]. As Equações 15 e 16 representam as formas não linear e linear do modelo, respectivamente. A constante de Freundlich (K_F) representa a capacidade de adsorção ($L^{1/n_F} mg^{1-1/n_F} g^{-1}$), $1/n_F$ é um parâmetro relacionado à heterogeneidade da superfície, q_e representa a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio ($mg g^{-1}$) e C_e representa a concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio ($mg L^{-1}$).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (15)$$

$$\log q_e = \log_{k_F} + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (16)$$

Geralmente, uma adsorção favorável apresenta um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (ou menor o valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando $1/n$ é igual a 1, a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Se $1/n$ for maior que 1, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, o que sugere forte atração intermolecular entre os dois [66].

O **modelo da isoterma de Langmuir** [79] pressupõe a formação de uma monocamada de adsorvato sobre uma superfície adsorvente homogênea. Ou seja, a superfície é composta por sítios idênticos, todos igualmente disponíveis para adsorção e com energias de adsorção equivalentes. Consequentemente, no equilíbrio, é atingido um ponto de saturação onde a adsorção adicional se torna inviável.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (17)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (18)$$

k_L é a razão entre a taxa de adsorção e dessorção ($L mg^{-1}$); e q_m : capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir ($mg g^{-1}$). Através da equação de Langmuir, podemos determinar o fator de separação (R_L)

[80], conforme apresentado na Equação 19. Os valores de R_L podem ser interpretados da seguinte maneira:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (19)$$

Atribuindo, $R_L > 1$: indicando adsorção desfavorável; $R_L = 1$: uma adsorção linear; e $R_L < 1$: adsorção favorável. O **modelo de Sips** se destaca como um modelo híbrido que combina os conceitos dos modelos de Langmuir e Freundlich [81]. Essa característica o torna aplicável em uma ampla gama de processos adsorptivos em monocamada, descrevendo com eficiência sistemas tanto homogêneos quanto heterogêneos. As Equações 20 e 21, apresentadas a seguir, representam as formas não linear e linear do modelo matemático de Sips, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{ms} k_s C_e^{ns}}{1 + k_s C_e^{ns}} \quad (20)$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_{ms} - q_e} \right) = \frac{1}{ms} \ln C_e + \ln(k_s)^{1/ns} \quad (21)$$

O **modelo de isoterma de Temkin** [82] apresenta dois parâmetros como representado na Equação não linearizada 22, que leva em consideração interações adsorventes e adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação. O modelo foi proposto inicialmente para descrever processos de adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina sob condições ácidas.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad (22)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln C_e + \frac{RT}{b} \ln k_T \quad (23)$$

Os parâmetros são q_e : quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); R : constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T : temperatura (K); b : constante de Temkin em relação ao calor de sorção; k_T : constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1}); e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A **isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR)** se destaca em descrever os equilíbrios de adsorção de compostos orgânicos em fase gasosa sobre

adsorventes sólidos [83]. No entanto, similarmente à equação de Temkin, sua aplicação em sistemas em fase líquida é limitada, pois não contempla as complexidades inerentes a este meio, tais como: influência do pH, equilíbrio iônico e interações soluto-solvente. Embora a isoterma de DR não incorpore explicitamente esses fatores, sua aplicação em meios de concentração de soluto de média a elevada demonstrou ser eficaz em diversos estudos. O modelo de DR não linearizado é representado pela Equação 23 e Equação linearizada 24.

$$q = q_m \exp(-k_\epsilon^2) \quad (23)$$

$$\ln q = \ln q_m - k_\epsilon^2 \quad (24)$$

Sendo, ϵ : potencial de Polianyi; q : capacidade de adsorção no equilíbrio (mol g^{-1}); q_m : capacidade máxima de adsorção teórica da monocamada (mol g^{-1}); e k : constante associada a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{KJ}^2$).

O potencial de ϵ pode ser determinado com a Equação 25.

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (25)$$

Constituindo, R : constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T : temperatura na escala termodinâmica (K); e C_e : concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio (mol L^{-1}). Com a Equação 26, o valor de energia média de adsorção de DR pode ser obtido e fornece informações sobre a natureza da adsorção, sendo utilizado para a diferenciação da adsorção de metais como física ou química [84].

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (26)$$

Através das constantes k obtidas dos melhores ajustes dos dados experimentais de isotermas de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) em diferentes temperaturas, é possível determinar os parâmetros termodinâmicos que regem o processo de adsorção [85].

1.4.3. Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° , calculados a partir da constante de equilíbrio (k), permitem avaliar o comportamento do processo de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II). No entanto, é importante destacar que esses valores representam apenas estimativas, e não medidas diretas dos parâmetros reais [86]. A análise desses parâmetros permite indicar se o processo é espontâneo e determina o processo como exotérmico ou endotérmico. A variação de energia de Gibbs foi calculada utilizando a Equação 27, a unidade da constante k dos modelos foi convertida em adimensional através da metodologia de Tran e colaboradores [87] e os parâmetros de variação de entalpia e entropia utilizou-se a Equação 28 de van't Hoff [88].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (27)$$

$$\ln k = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (28)$$

R: constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T: temperatura absoluta (K); k : constante de equilíbrio; ΔG° : variação de energia padrão de Gibbs; ΔH° : variação de entalpia padrão; e ΔS° : variação da entropia padrão. Os parâmetros podem ser estimados com base nos dados de isotermas, desde que as medidas sejam realizadas em temperaturas distintas, com no mínimo três pontos [89].

A isoterma de adsorção, que serve como base para os cálculos termodinâmicos, é um gráfico que relaciona a quantidade adsorvida do componente por massa do adsorvente com a concentração de equilíbrio desse componente [90]. Mediante os estudos de adsorção e as propriedades dos mecanismos de adsorção determinados pela termodinâmica, serão realizados testes de toxicidade antes e após o processo de adsorção para analisar a eficiência da capacidade máxima de adsorção com o organismo-teste *Daphnia similis*.

1.4.4. Estudo de adsorção em coluna de leito fixo

O modo de operação mais amplamente aplicado em escala industrial para a adsorção de contaminantes consiste na utilização de colunas empacotadas com partículas de material adsorvente, conhecidas como colunas de leito fixo [91]. Nesse sistema, o efluente contendo os contaminantes percola através do leito, permitindo que um ou mais componentes sejam retidos por adsorção. Após determinado período de contato entre o adsorvente e os contaminantes, ocorre a saturação do leito, momento em que o material adsorvente perde sua capacidade de retenção, sendo necessária a sua substituição ou regeneração [92].

A adsorção em coluna de leito fixo tem sido amplamente empregada em diversos processos de separação e purificação, devido à sua simplicidade operacional, alta eficiência e viabilidade econômica [93,94]. Esses sistemas são utilizados em múltiplas aplicações industriais, tais como descoloração de óleos vegetais e minerais, purificação de proteínas e remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes líquidos [92,95,96]. Diferentemente dos sistemas em batelada, em que o processo é analisado apenas em função do tempo, os sistemas dinâmicos como as colunas de leito fixo refletem o comportamento real de operação contínua, variando tanto com o tempo quanto com o comprimento do leito. Esses sistemas também são mais vantajosos, pois o adsorvente está sempre em contato com a concentração de entrada C_0 . Isso resulta em alta força motriz ao longo de todo o processo de adsorção em leito fixo, e o adsorbato é totalmente removido até que o ponto de ruptura seja alcançado, o qual indica que o adsorvente está saturado e perdendo sua capacidade de remoção. Contudo, uma das limitações associadas à técnica de adsorção reside no custo das etapas de recuperação dos componentes adsorvidos e de regeneração do material adsorvente, quando se busca sua reutilização [97,98].

Um sistema de leito fixo convencional é constituído por uma coluna empacotada com partículas de adsorvente de características específicas, que entram em contato com a solução a ser tratada. O fluxo pode ser estabelecido em regime ascendente ou descendente, dependendo das condições operacionais desejadas. Nesse tipo de sistema, a concentração do adsorbato nas fases líquida e sólida varia tanto no espaço quanto no tempo. Inicialmente, a concentração do adsorbato no efluente é baixa, uma vez que o adsorvente apresenta elevada capacidade de retenção. À medida que o tempo de operação

aumenta, ocorre a saturação gradual do leito, até o ponto em que a concentração do efluente se iguala à concentração do afluente, caracterizando o esgotamento da coluna [98,99].

O comportamento dinâmico e a eficiência da coluna de leito fixo são comumente descritos por meio da relação entre concentração e tempo (ou volume de solução tratado), representada graficamente pela chamada curva de ruptura (*breakthrough curve*). O tempo de avanço e o formato da curva de ruptura são parâmetros essenciais para avaliar o desempenho e a dinâmica de operação do sistema. Em uma curva ideal, considera-se que a remoção do adsorbato é completa nas etapas iniciais de operação. O ponto de ruptura é usualmente definido como aquele em que a concentração do adsorbato no efluente atinge 5% da concentração de entrada, embora esse valor também possa ser determinado com base nos limites máximos permitidos pela legislação vigente para cada contaminante [100,101].

A eficiência e o comportamento dinâmico da coluna de leito fixo podem ser expressos pela razão entre as concentrações em um tempo (C_t) e a inicial (C_0) obtendo a relação de C_t/C_0 em função do tempo, resultando na curva de ruptura [102]. O total de íons Cr(VI) e Pb(II) adsorvidos na coluna (q_{total}) e a capacidade de adsorção (q_e) são determinados de acordo com as Equações 29 e 30. O parâmetro Q é a vazão em $mL \cdot min^{-1}$.

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C_t) dt \quad (29)$$

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (30)$$

Os modelos empíricos também são utilizados para investigar a curva de ruptura. Dentre esses modelos estão o modelo de Thomas, o modelo de Yoon-Nelson e o modelo de Clark [103,104].

O **modelo de Thomas** é aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente, esse modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos [103]. Os parâmetros da Equação 31 mostra que C ; concentração do metal em

determinado volume (mg L^{-1} ou mol L^{-1}), C_0 ; concentração inicial da solução (mg L^{-1} ou mol L^{-1}); K_{TH} ; constante de Thomas, q_0 ; máxima concentração do soluto na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} , m_s ; massa de adsorvente em g, F_m ; fluxo volumétrico em L min^{-1} , V_e ; volume efluente a coluna (mL).

O **modelo de Yoon-Nelson** postula uma suposição teórica, que não se concentra nas propriedades do material adsorvido, no tipo de adsorvente e em quaisquer características físicas do leito de adsorção [105,106]. O modelo pressupõe que a taxa decrescente de adsorção é diretamente proporcional à adsorção do material adsorvido e ao avanço do adsorvente [106]. A Equação 32 desse modelo apresenta K_{YN} como grau de curvatura da ruptura e τ como tempo necessário para ruptura de 50,0%.

O **modelo de Clark** combina a isoterma de Freundlich com a teoria de transferência de massa [105]. Para aplicar o modelo de Clark, o parâmetro da isoterma de Freundlich (n) deve ser determinado. Neste estudo foi utilizado um valor de 1.6701, obtido pelos estudos de isoterma no presente trabalho. Os parâmetros da Equação 33, mostra o que A é a constante do modelo de Clark, r ($\text{mg L}^{-1} \times h$) é a taxa de adsorção e n é a constante de adsorção de Freundlich. A Tabela 2 apresenta as Equações dos modelos.

Tabela 2. Equações dos modelos de coluna de leito fixo.

Modelos	Equações
$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(K_{TH}q_0m/Q - K_{TH}C_0t)}}$	(31)
$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(\tau - t)}}$	(32)
$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{[1 + Ae^{-rt}]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}}$	(33)

1.5. Testes de toxicidade

Os testes de toxicidade ou bioensaios podem ser categorizados como agudos ou crônicos [107,108]. O teste agudo avalia os efeitos letais sobre o organismo-teste, considerando critério de imobilidade em um curto período de exposição, geralmente entre 48 e 96 h [107]. O resultado do teste pode ser determinado como a concentração efetiva ou letal mediana (CE₅₀ ou LC₅₀), indicando a concentração nominal da substância no início do teste, capaz de causar toxicidade aguda em 50,0% dos organismos-teste em um determinado tempo de exposição [109].

No teste crônico, são avaliados os efeitos sub letais provocados no organismo, como os impactos adversos fisiológicos na reprodução, crescimento, desenvolvimento de ovos, mutações, entre outros [110]. Normalmente, a exposição à substância dura cerca de 7 dias, cobrindo parte ou todo o ciclo de vida dos organismos. Os resultados são geralmente expressos em termos de concentração de efeito não observado (CENO) ou concentração de efeito observado (CEO), que indicam, respectivamente, a maior concentração nominal do agente químico que não causa efeitos prejudiciais ao organismo e a menor concentração nominal que causa efeitos prejudiciais [111]. Se nenhum efeito agudo ou crônico da substância for observado, ela é considerada não tóxica.

1.5.1 Organismo-teste

Um dos organismos amplamente utilizados nos testes de toxicidade é a espécie *Daphnia similis*, do gênero *Daphnia*, conhecida como pulga d'água, que apresenta um comprimento máximo de 3,5 mm e demonstra adaptabilidade em águas de baixa dureza [112]. A Figura 3 apresenta a visão geral do organismo *Daphnia similis*, o aspecto verde é a alga usada como fonte de alimentação.

Figura 3 – Organismo *Daphnia similis* coletada antes dos estudos ecotoxicológicos.



Fonte: O autor.

Diversos estudos empregaram a *Daphnia similis* como organismo-teste para investigar a contaminação em efluentes [113,114]. Liu e colaboradores [115] analisaram diferentes efluentes industriais em Taiwan e observaram que os testes com *Daphnia similis* apresentaram efeitos agudos nos organismos. Por sua vez, Jardim e colaboradores [116] realizaram a avaliação ecotoxicológica de águas e sedimentos do rio Corumbataí em São Paulo, Brasil, utilizando a *Daphnia similis* como bioindicador. Os resultados revelaram sensibilidade aguda e crônica da *Daphnia similis* aos metais chumbo, cromo e cobre, com valores de CE_{50} inferiores a $2,7 \mu\text{mol L}^{-1}$. O trabalho de Fernandes e colaboradores [117] utilizaram a espécie *Daphnia similis* em ensaios realizados antes e depois da adsorção de diclofenaco, losartana e ibuprofeno, incluindo também testes com o material adsorvente puro. Os resultados mostraram que os organismos apresentaram efeito agudo nas concentrações de $24,11 \text{ mg L}^{-1}$, $175,50 \text{ mg L}^{-1}$ e $53,92 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Após o processo de adsorção, os efeitos agudos foram reduzidos, e o material adsorvente não apresentou toxicidade aguda.

Diante da necessidade de monitoramento dos íons metálicos Cr(VI) e Pb(II) em ambientes aquáticos, este estudo propõe a aplicação do organismo-teste *Daphnia similis* antes e após otimizações nos parâmetros do processo de adsorção, tais como pH, dosagem, tamanho de partícula, cinética e isoterma, utilizando materiais adsorventes derivados da biomassa de *Inga edulis*. A

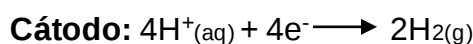
destinação dos materiais adsorventes saturados com íons cromo e chumbo foram utilizados na geração de hidrogênio verde e oxigênio.

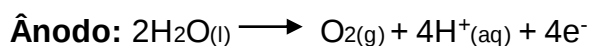
1.6. Produção de hidrogênio verde e oxigênio após adsorção

O hidrogênio pode ser obtido a partir de diversas fontes renováveis, como biomassa, energia solar, eólica, biometano e energia hidrelétrica. Diferentes métodos termoquímicos, biológicos e eletroquímicos têm sido empregados para converter energia proveniente dessas fontes em hidrogênio. Contudo, a maior parte do hidrogênio atualmente produzida ainda se origina de combustíveis fósseis, principalmente do gás natural, por meio do processo de reforma a vapor do metano, o que resulta em uma elevada pegada de carbono associada [118].

A busca por rotas de produção de hidrogênio ambientalmente sustentáveis tem se intensificado nas últimas décadas, impulsionada pela necessidade de diminuir as emissões de gases de efeito estufa e de promover a transição energética [119]. Nesse contexto, tornou-se essencial a categorização dos diferentes caminhos tecnológicos empregados na geração desse combustível. Inicialmente, foram atribuídas denominações cromáticas, como “hidrogênio verde” e “hidrogênio cinza”, com o propósito de diferenciar a produção isenta de emissões de dióxido de carbono daquela associada ao uso de fontes fósseis. Atualmente, o termo “hidrogênio verde” é amplamente utilizado para designar o hidrogênio obtido por meio da eletrólise da água alimentada por fontes de energia renováveis outros termos também são comumente utilizados como hidrogênio renovável, baixo custo e zero carbono [120].

O processo de eletrólise da água compreende duas semirreações fundamentais: a reação catódica de desprendimento de hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*) e a reação anódica de desprendimento de oxigênio (OER, *Oxygen Evolution Reaction*) [121]. A HER envolve etapas de adsorção e dessorção de átomos de hidrogênio em uma superfície eletroativa, enquanto, simultaneamente, no ânodo, ocorre a OER, responsável pela liberação de oxigênio molecular. As semi-reações de obtenção de H₂ e O₂ em meio ácido estão apresentadas abaixo:





Embora a energia do hidrogênio seja promissora para alcançar a meta de emissões líquidas zero em nível global, sua geração e utilização ainda são limitadas devido ao custo associado [122]. A biomassa, por exemplo, é um recurso amplamente disponível em todo o mundo, com algumas variações, sendo mais abundantes em certos países do que em outros. No entanto, apesar de serem os principais precursores para a produção de gás hidrogênio, prontamente disponíveis em diversos países, esses recursos ainda não foram explorados e, como resultado, o gás hidrogênio não foi incluído na matriz energética dessas nações [123,124].

A biomassa era a principal fonte de energia utilizada para cozinhar e aquecer alimentos. A queima era o principal método de conversão de biomassa em energia e era amplamente utilizada em países em desenvolvimento sem infraestrutura de bioenergia. A produção moderna de energia a partir de biomassa, particularmente a produção de etanol, tornou-se uma fonte crucial de energia renovável, superando a energia eólica e solar na busca por fontes alternativas de energia. Com o avanço das pesquisas aplicadas para produção de hidrogênio, a biomassa tem sido bastante buscada como matriz energética principal [125].

Monteiro e colaboradores [126] desenvolveram um eletrodo não convencional à base de biocarvão obtido da biomassa de esterco bovino aplicando em reações eletrocatalíticas para a produção de hidrogênio com baixo teor de carbono. A presença de cavidades e a alta área superficial influenciaram no desempenho eletrocatalítico do material, fornecendo mais sítios ativos, assim como a presença de compostos inorgânicos que contribuíram para a atividade catalítica. No trabalho de Yardim e colaboradores [127] foi utilizada a casca da romã para produção de hidrogênio por processos eletroquímicos. Neste trabalho, átomos de boro (B) e oxigênio (O) foram incorporados em carvão ativado (CA) derivado da biomassa por meio de ativação com hidróxido de potássio (KOH) utilizando ácido bórico. Um aumento na área superficial foi observado após o tratamento com ácido bórico e a inserção de novos grupos funcionais

oxigenados, essas mudanças contribuíram para o aumento da propriedade catalítica do material.

Buscando uma destinação após os processos de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) e novas fontes de biomassas para produção de gás hidrogênio, eletrodos modificados com os materiais adsorvidos de origem da *Inga edulis* foram propostos para obtenção do hidrogênio e oxigênio por meio eletroquímico.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver materiais adsorventes a partir da biomassa de *Inga edulis* para a remoção de Cr(VI) e Pb(II) de efluentes líquidos em sistemas em batelada e em coluna de leito fixo, com validação da eficácia dos materiais adsorventes por meio de bioensaios.

2.2. Objetivos específicos

- Obter materiais adsorventes a partir da biomassa de *Inga edulis*;
- Identificar as características químicas, morfológicas e texturais das amostras de biomassa modificada e *in natura*;
- Realizar estudos de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) utilizando os materiais adsorventes e otimizando parâmetros como pH, dosagem do adsorvente e tamanho de partículas;
- Estudar o equilíbrio, cinética e a termodinâmica do sistema de adsorção;
- Avaliar o desempenho de uma coluna de adsorção em leito fixo na remoção de íons Cr(VI) e Pb(II), determinando a capacidade de adsorção e o perfil da curva de ruptura;
- Realizar estudos de ecotoxicidade antes e após o processo de adsorção utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*.
- Utilizar os materiais adsorventes saturados com íons cromo e chumbo em processos eletroquímicos para produção de H₂ e O₂.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na obtenção dos materiais adsorptivos e empregados na adsorção dos metais, juntamente com os estudos ecotoxicológicos, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes utilizados nos estudos de adsorção, ecotoxicológicos e eletroquímicos.

Reagentes	Fórmula molecular ou sigla	Fabricante	Grau de pureza
Ácido nítrico	HNO ₃	Neon	65,0%
Ácido clorídrico	HCl	Neon	37,0%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	CRQ	98,1%
Acetato de chumbo	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Sigma-Aldrich	95,0%
Acetato de sódio	Na(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Synth	99,0%
Água ultrapura	H ₂ O	Milli-Q	-
Alga	-	-	-
Brometo de potássio	KBr	Merck	99,5%
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	Synth	99,0%
Cloreto de sódio	NaCl	Dinâmica	99,0%
Dicromato de potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Dinâmica	99,0%
Grafite	C	Dinâmica	99,5%
Hidróxido de potássio	KOH	ACS	90,6%
Nitrato de potássio	KNO ₃	Dinâmica	96,0%
Óleo mineral	-	-	-
Vitormônio	-	-	-
Fishtamin	-	Sera	-

3.2. Síntese e caracterização das amostras de ingá e seus derivados

3.2.1. Obtenção e ativação da biomassa de *Inga edulis*

O material adsorvente foi obtido por meio da coleta das cascas da planta ingá cipó *in natura* pelo Grupo de Pesquisa Laboratório em Nanotecnologia e Materiais Funcionais do Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa na cidade de Itacoatiara-AM. Um total de 100,0 g de cascas foi submetido à trituração em moinho de facas para assegurar maior homogeneidade do material. Em seguida, essas cascas foram lavadas utilizando água ultrapura e um filtro sob vácuo, após as quais foram submetidas à secagem em uma estufa a 80 °C por 24 h. Após o período de secagem, a amostra foi peneirada utilizando uma peneira de granulometria 32 *mesh*, que resultou em partículas com diâmetro de 0,500 mm. A amostra final foi armazenada em um recipiente do tipo falcon e devidamente rotulada como BMIG.

O material obtido BMIG foi submetido a um processo de ativação utilizando uma solução de ácido sulfúrico 34,0% durante 4 h, empregando um sistema de refluxo mantido à temperatura ambiente. Após o período de refluxo, a amostra foi submetida a uma série de lavagens com água ultrapura até que o pH do sobrenadante atingisse valores próximos a 6,0 - 7,0. Em seguida, a amostra foi submetida à secagem em estufa a 80 °C por 24 h e armazenada em um tubo falcon, devidamente rotulado como BMIGA.

3.2.2. Estudo de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados em triplicata adicionando 15,0 g de BMIG e BMIGA, separadamente, a 170,0 mL de soluções de HCl (0,20 mol L⁻¹) e NaOH (0,20 mol L⁻¹), em frascos Erlenmeyer de 500,0 mL, mantidos a 25 °C. Os frascos foram submetidos à agitação orbital a 250 rpm por 2 h. Concluído o processo de lixiviação, as suspensões foram filtradas, e os resíduos sólidos lavados sucessivamente com água destilada até que o pH do sobrenadante se aproximasse de 7,0. Em seguida, os sólidos obtidos foram secos em estufa a 105 °C por 24 h e rotulados como BMIG-HCl, BMIG-OH, BMIGA-HCl e BMIGA-OH.

3.2.3. Caracterização das amostras de *Inga edulis*

3.2.4. Teor de umidade

Os teores de umidade, voláteis e cinzas, foram determinados adotando a metodologia de adaptações de Cai e colaboradores [128] com modificações. Foram determinadas as massas de BMIG, BMIGA, e suas versões lixiviadas as quais apresentaram um valor aproximado de 10,0 g. Em seguida, as massas foram colocadas em cadinhos de porcelana previamente secos e calibrados. Os cadinhos com os materiais BMIG e BMIGA foram submetidos a um procedimento de secagem em uma estufa com controle de temperatura a 105 ± 5 °C por um período de 24 h. Após a conclusão da etapa de secagem, os cadinhos foram transferidos para um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, a fim de serem posteriormente pesados. Cada amostra foi tratada em triplicata, e a Equação 34 foi empregada para a determinação da umidade.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (34)$$

Sendo, umidade (%) = teor da biomassa seca; m_1 = massa da amostra úmida (g); m_2 = massa da amostra seca (g).

3.2.5. Material volátil

As amostras foram submetidas a uma mufla, após prévia remoção da umidade, e expostas a uma temperatura de 500 °C durante um intervalo de 6 minutos. Em sequência, os cadinhos contendo as amostras foram acondicionados em um dessecador até alcançarem a temperatura ambiente, sendo então realizadas as medições de massa. A porcentagem de material volátil foi obtida por meio da aplicação da Equação 35.

$$\text{Material volátil (\%)} = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100\% \quad (35)$$

Atribuindo, Material volátil (%) = teor da biomassa; m_2 = massa da amostra seca (g), em 105 °C; m_3 = massa da amostra seca (g).

3.2.6. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado a partir das amostras remanescentes da análise de material volátil. As amostras foram submetidas a uma temperatura de 750 ± 5 °C em uma mufla previamente aquecida. Após um período de queima de 6 h, os cadinhos foram colocados em um dessecador para atingirem a temperatura ambiente. Utilizando a Equação 36, os teores de cinza foram calculados.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_4}{m_2} \times 100\% \quad (36)$$

Sendo, Material volátil (%) = teor da biomassa; m_2 = massa da amostra seca (g), em 105 °C; m_4 = massa da amostra seca (g).

3.2.7. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA550, disponibilizado pelo Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT). Foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ com rampa de 30 a 1000 °C sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com vazão de 40 mL min⁻¹, sendo esse protocolo utilizado para todas as amostras analisadas.

3.2.8. Análise elementar

A análise elementar das amostras de BMIG e BMIGA foi realizada por meio do equipamento CHN628 da marca LECO, disponível no laboratório PEB-UFS. O equipamento operou utilizando uma mistura de hélio (99,99%) e oxigênio (99,99%), com temperaturas do forno primário fixadas em 950 °C e 850 °C, respectivamente. Para a calibração do equipamento, foi utilizado o padrão de EDTA contendo 41,0% de carbono (C), 5,5% de hidrogênio (H) e 9,5% de

nitrogênio (N), em uma faixa de massa entre 10,0 e 200,0 mg. As amostras, pesando 50,0 mg cada, foram adicionadas em folhas de estanho para a análise.

O teor de oxigênio nas amostras foi determinado com a Equação 37 por meio de cálculos de diferença elementar dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cinzas. A quantificação das cinzas, que incluem elementos inorgânicos, foi realizada conforme as especificações do item 3.2.6.

$$\text{Oxigênio (\%)} = [100\% - (\%C + \%H + \%N + \%W)] \quad (37)$$

Constituindo, %C = teor de carbono; %H = teor de hidrogênio; %N = teor de nitrogênio; %W = teor de cinzas.

3.2.9. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

A presença de grupos funcionais superficiais nas amostras de ingá foi investigada por meio dos espectros de absorção na região do infravermelho, modelo Spectrum Two FTIR da Perkin Elmer, no intervalo entre 4000 e 500 cm⁻¹. O brometo de potássio (KBr) foi utilizado como agente dispersante para a formação das pastilhas utilizadas na análise. Todas as análises foram conduzidas no Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (NEREES).

3.2.10. Espectrômetro fotoelêtron excitado por raios X (XPS)

As informações sobre a química de superfície foram coletadas dos espectros de fotoelétrons de raios X, usando o espectrômetro Thermo Scientific, modelo K-Alpha, com radiação Al-K α monocromática padrão. Os espectros foram adquiridos com uma resolução de 1,0 eV, enquanto os espectros de alta resolução foram registrados com uma resolução de 0,1 eV. A faixa de energia das varreduras de pesquisa foi de 0 a 1200 eV, e varreduras detalhadas foram realizadas nas regiões C 1s, N 1s, O 1s, S 2p, Cr 2p e Pb 4f. A análise dos dados foi conduzida utilizando o programa Thermo Advantage (versão 5.9929). Essa metodologia possibilitou uma investigação abrangente das características

químicas das amostras de BMIG e BMIGA, tanto antes quanto após o processo de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II). As análises foram executadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas/SP, proposta XPS-20232438).

3.2.11. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A composição das amostras de BMIG e BMIGA foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS (disponível no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários - CLQM-UFS). Esse sistema é equipado com um tubo que gera raios X, um detector de silício, um colimador de 10,00 mm e um sistema de resfriamento com nitrogênio líquido.

O padrão de trabalho adotado envolveu os átomos Ti-U (50 Kv), Na-Sc (15 Kv), Rh-Cd (50 Kv), Cr-Fe (50 Kv) e S-K (15 Kv), abrangendo um intervalo de átomos com número atômico de 11 a 92. O tempo de análise total foi estimado em 100 segundos, operando no modo qualitativo e quantitativo. A eficiência do equipamento foi avaliada por meio da comparação dos resultados obtidos em análise de uma amostra referencial de composição conhecida, com teores de Cr 18,4%, Mn 1,7%, Fe 70,7%, Ni 8,6%, Cu 0,3% e Mo 0,2%. Para as análises, as amostras foram dispersas em um filme de polipropileno de espessura de 0,05 mm, adaptado na parte inferior dos suportes de amostras. Por fim, os suportes foram selados com filme de polipropileno na parte superior, garantindo a preparação adequada para a análise por EDX.

3.2.12. Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) dos materiais adsorventes foi determinado através do método dos onze pontos, que consiste na determinação do pH em que o equilíbrio líquido de cargas elétricas na superfície do adsorvente é nulo. Para isso, foram usadas soluções de pH na faixa de 2,0 a 12,0. Para a determinação do PCZ, foram adicionados 20,0 mg do adsorvente a 20,00 mL de solução aquosa com o pH previamente ajustado com HCl 0,10 mol L⁻¹ ou NaOH 0,10 mol L⁻¹. Os recipientes foram colocados em um agitador orbital com

agitação de 150 rpm durante 24 h para alcançar o equilíbrio de adsorção entre os adsorventes e as soluções. Após o tempo de contato, o pH final foi aferido com o auxílio de um pHmetro modelo PHOX P1000.

3.2.13. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV)

As morfologias das amostras foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico Hitachi, modelo TM 3000, no CLQM-UFS. Com o objetivo de melhorar a resolução da superfície, as amostras foram previamente metalizadas com prata usando o metalizador Kurt J. Lesker, modelo 108. As imagens foram adquiridas sob condições de vácuo e com aceleração de elétrons a 15 kV.

3.2.14. Adsorção e dessorção de N₂ a 77 K

As amostras foram submetidas previamente ao tempo de 3 h de degaseificação sob temperatura de 105 °C. A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram a 77 K das amostras de ingá, utilizando um equipamento da marca Quantachrome, modelo ASIQM000-4, localizado no CLQM-UFS. As análises texturais das amostras, tais como área superficial, volume e diâmetro de poro, foram obtidas através dos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para a determinação da área utilizando a faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,05-0,3, e do método de Dubinin-Astakhov (DA) para determinar o volume de poro e diâmetro a partir da adsorção de nitrogênio em pressão relativa de 0,99.

3.3. Testes de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II)

Os testes de adsorção em batelada foram realizados utilizando os adsorventes BMIG e BMIGA. As variáveis como pH, dosagem do adsorvente, tempo e isoterma de adsorção foram determinadas. Os experimentos foram realizados em uma incubadora Shaker da Marca Solab modelo SL 222. As medidas de absorção eletrônica das soluções aquosas de íons Cr(VI) e Pb(II)

nos testes de adsorção foram realizadas utilizando o espectrofotômetro UV-Visível CARY 100 Scan. A análise abrangeu uma faixa de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm, obtendo informações detalhadas sobre o comportamento do Cr(VI) e Pb(II) em diferentes condições.

3.3.1. Influência do pH

Os testes de adsorção em diferentes valores de pH foram realizados para investigar o comportamento dos adsorventes em relação aos íons Cr(VI) e Pb(II). Os experimentos foram realizados em frascos erlenmeyer de 250,00 mL, utilizando 20,0 mg de adsorvente e 20,00 mL de solução de íons Cr(VI) e Pb(II) na concentração de 100,0 mg L⁻¹. O pH das soluções foi ajustado para uma faixa de 2,0-11,0 para Cr(VI) e 2,0-8,0 para Pb(II) usando HCl 0,10 mol L⁻¹ e NaOH 0,10 mol L⁻¹. Os materiais adsorventes foram deixados interagir com as soluções de íons Cr(VI) e Pb(II) por 24 h sob agitação constante a 100 rpm em temperatura ambiente. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.3.2. Testes de dosagens dos materiais adsorventes

Os testes das dosagens com BMIG e BMIGA foram realizados utilizando as concentrações de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 g L⁻¹ dos adsorventes. A solução de íons Cr(VI) com concentração de 200,0 mg L⁻¹ em pH 2,0 foi utilizada para adsorção, a concentração da solução de íons Pb(II) foi de 200,0 mg L⁻¹ em pH 6,0. Todos os processos foram conduzidos com agitação de 100 rpm durante 24 h. Duas curvas de calibração foram realizadas com concentração de íons Cr(VI) de 0 até 100,0 mg L⁻¹ no pH 2,0, utilizando o comprimento de onda máximo de 350 nm e para os íons de Pb(II) utilizou o comprimento de onda máximo em 208 nm em concentrações de 0 até 60,0 mg L⁻¹ com pH 6,0 (item 4.2.2).

3.3.3. Influência do tamanho de partícula

Os diferentes tamanhos de partículas que compõem a BMIG e BMIGA foram determinados utilizando um agitador de peneiras Bertel série 3539. As amostras foram dispostas entre três peneiras, nas quais as partículas de interesse ficaram retidas. As peneiras apresentavam aberturas de tamanho Tyler

Mesh de (+32)#, (-32 +100)#, (-100 +200)# e (-200)#. A influência do tamanho das partículas no processo de adsorção foi avaliada utilizando as quatro frações obtidas, com dosagem otimizada de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. As concentrações de íons Cr(VI) para os testes foram de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 2,0 e de íons Pb(II) $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ com pH 6,0. As soluções foram mantidas sob agitação de 100 rpm durante 24 h. Todos os testes foram realizados em triplicata.

3.3.4. Estudos de regeneração e adsorção com concomitantes

A regeneração do material adsorvente foi realizada colocando as amostras, após a adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II), em contato com uma solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação a 150 rpm, por diferentes tempos de contato de 1 h, seguida de lavagens sequenciais até que o pH do sobrenadante se aproximasse de 7,00. O procedimento foi conduzido utilizando três ciclos de adsorção–dessorção para ambos os tempos de contato.

A seletividade da adsorção foi avaliada na presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, CaCl_2 , Na_2SO_4 e KNO_3 , a fim de investigar a influência de cátions e ânions na adsorção dos íons Cr(VI) a uma concentração de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 2,0, utilizando dosagens de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de BMIG e $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMIGA, sob agitação a 150 rpm por 18 h, a 25°C . Para a seletividade na presença de íons Pb(II), utilizou $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, CaCl_2 , KNO_3 e NaOAc, com concentração de chumbo de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 6,00, empregando dosagem de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BMIGA, sob agitação a 150 rpm por 3 h, a 25°C .

3.3.5. Cinética de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção foram conduzidos com a dosagem otimizada de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de BMIG e de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ para o adsorvente BMIGA. Os adsorventes foram dispersos em erlenmeyers de 250,00 mL contendo 20,00 mL de solução de íons Cr(VI) e Pb(II) com concentrações de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 2,0 e $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 6,0, respectivamente, sob agitação de 100 rpm. As amostras foram coletadas e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis em intervalos de tempo entre 10 minutos e 24 h. Para a quantificação após o processo de adsorção, foram utilizadas as curvas de calibração descritas no item

4.2.2. Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os dados foram ajustados utilizando modelos cinéticos descritos no item 1.4.1.

3.3.6. *Isoterma de adsorção*

As análises de isotermas de adsorção foram realizadas utilizando as dosagens de BMIG e BMIGA estabelecidas no item 3.3.2. Os adsorventes BMIG e BMIGA foram dispersos em erlenmeyers de 250,00 mL contendo concentrações de íons Cr(VI) e Pb(II) na faixa de 50,0 a 800,0 mg L⁻¹, em pH 2,0 e pH 6,0, sob agitação de 100 rpm variando a temperatura de contato em 25, 30, 35 e 40 °C. O melhor tempo de contato para os íons Cr(VI) e Pb(II) foi estabelecido no item 4.4.1. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os dados obtidos foram tratados utilizando os modelos de isoterma de adsorção descritos no item 1.4.2.

3.3.7. *Termodinâmica de adsorção*

A determinação dos parâmetros termodinâmicos dos processos de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) foi conduzida utilizando a constante do melhor ajuste dos dados experimentais obtidos nas isotermas de adsorção (item 4.5.). Inicialmente, calculou-se a variação da energia de Gibbs (Equação 27) nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C. Os valores de entalpia e entropia envolvidos nos processos de adsorção foram obtidos pela linearização do $\ln K$ em função do inverso da temperatura ($1/T$). Segundo a Equação 28 de van't Hoff, o ajuste linear da curva fornece os valores das variações de entalpia e entropia nos processos de adsorção.

3.3.8. *Estudo de adsorção em coluna de leito fixo*

A etapa de adsorção em coluna de leito fixo foi conduzida mediante o empacotamento da coluna com os materiais adsorventes BMIG e BMIGA. Na parte superior e inferior da coluna foram inseridas partículas de poliestireno, com o objetivo de evitar o deslocamento das partículas de adsorvente e garantir a adequada passagem do fluxo contendo os íons metálicos Cr(VI) e Pb(II). A

coluna utilizada para adsorção de íons Cr(VI) com o material adsorvente BMIG apresentou comprimento de 36,5 cm, diâmetro interno de 0,8 cm com a altura de leito de 19,0 cm. Para adsorção dos íons de Cr(VI) e Pb(II) com o material adsorvente BMIGA, a coluna apresentou um comprimento de 30,0 cm, com o mesmo diâmetro interno e altura do leito de 7,0 cm (Figura 3).

Figura 4 – Colunas de adsorção em leito fixo com os materiais adsorventes BMIG (a) e BMIGA (b).



Fonte: O autor.

As vazões empregadas para ambos os materiais foram de 1,0; 1,5 e 2,0 mL min⁻¹ utilizando uma bomba peristáltica modelo OFA 100 D. Para o material BMIG, as soluções alimentadas continham concentrações de 400,0; 200,0 e 50,0 mg L⁻¹ de íons Cr(VI), enquanto para o BMIGA as concentrações de Cr(VI) e Pb(II) foram de 400,0; 600,0 e 800,0 mg L⁻¹. As alíquotas do efluente foram coletadas em intervalos de 15 minutos. Antes da introdução das soluções metálicas, água destilada foi bombeada através da coluna para a remoção de possíveis bolhas de ar, assegurando a homogeneidade do fluxo. A eficiência na análise da coluna foi medida com base nas curvas de rupturas desenvolvidas a partir da curva de C_i/C_0 vs t . O total de íons de Cr(VI) e Pb(II) adsorvidos na coluna (q_{total}) e a capacidade de adsorção da coluna (q_e) podem ser expressos utilizando as Equações 29 e 30.

3.3.9. *Análise de cinética, isoterma, termodinâmica e coluna de leito fixo*

Os dados obtidos após a adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) foram tratados utilizando o programa Origin® 2016. Os modelos cinéticos e de isothermas de adsorção não lineares foram ajustados aos dados experimentais utilizando o programa Matlab® R2024a. Para isso, os dados de tempo (h) ou concentração em equilíbrio (C_e) e capacidade máxima de adsorção teórica experimental (q) foram exportados do Origin® para o Matlab®.

3.4. Bioensaios de toxicidade

A cepa inicial de *Daphnia similis* empregada neste estudo foi obtida do Laboratório de Ecotoxicologia e Ecofisiologia de Organismos Aquáticos do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (CHREA-USP). O cultivo dos organismos-teste se encontra em andamento no Laboratório do Grupo de Estudos de Ecossistemas Aquáticos (GEEA) da Universidade Federal de Sergipe. A manutenção das culturas de *Daphnia similis* segue rigorosamente as recomendações descritas nas Normas ABNT, NBR 12713/2022 [129], que fornecem diretrizes específicas para o cultivo dessa espécie e os estudos ecotoxicológicos.

A Carta Controle (Apêndice 9.1) ajuda a identificar variações nos resultados que podem ser atribuídas a fatores operacionais ou ambientais, em vez da toxicidade do material testado. A carta foi elaborada a partir de testes mensais de sensibilidade, utilizando a solução de cloreto de sódio (NaCl) como referência. Os bioensaios são realizados após a elaboração da carta controle, que representa graficamente a faixa de sensibilidade aceitável, com desvio-padrão médio ± 2 . Cada teste de bioensaio deve estar dentro da faixa de sensibilidade para comprovar que os organismos-teste podem ser utilizados, garantindo a confiabilidade dos testes de toxicidade.

3.4.1. Soluções testes com cromo e chumbo

A solução estoque de íons Cr(VI) foi preparada com concentração de 20,0 mg L⁻¹ para ser diluída nas soluções teste apresentadas na Tabela 4. Os cinco neonatos (indivíduos com idade entre 6 e 24 h) de *Daphnia similis* foram adicionados em contato, em quatro réplicas de cada solução teste, repetindo os ensaios em triplicata. Para os testes com íons Pb(II), a concentração estoque foi de 20,0 mg L⁻¹ e as diluições dos testes estão dispostas na Tabela 5. O procedimento de testes seguiu a mesma metodologia utilizada para os íons Cr(VI).

Tabela 4. Apresentação das concentrações utilizadas nos bioensaios de toxicidade aguda dos íons Cr(VI) com *Daphnia similis*.

Concentrações (µg L ⁻¹)	Solução estoque (mL)	Água de cultivo (mL)
1	0,005	99,995
2	0,01	99,99
4	0,02	99,98
6	0,03	99,97
8	0,04	99,96

Tabela 5. Apresentação das concentrações utilizadas nos bioensaios de toxicidade aguda dos íons Pb(II) com *Daphnia similis*.

Concentrações (µg L ⁻¹)	Solução estoque (mL)	Água de cultivo (mL)
1	0,005	99,995
10	0,05	99,95
20	0,1	99,9
40	0,2	99,8
60	0,3	99,7

3.5. Bioensaios de toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis* foram conduzidos, expondo os organismos a íons Cr(VI) e Pb(II) individualmente, em conformidade

com os procedimentos descritos nas Normas ABNT, NBR 12713/2022. Os testes com *Daphnia similis* foram realizados utilizando cinco neonatos, expostos a 10,00 mL de cada solução teste em quatro réplicas, dentro de copos plásticos atóxicos. Os testes tiveram a duração de 48 h, com temperatura controlada variando entre $23 \pm 2^\circ\text{C}$, fotoperíodo de 12 h, intensidade luminosa de 1000 lux e sem fornecimento de alimento aos organismos. Ao término do ensaio, foi realizada a contagem dos indivíduos imóveis e, subsequentemente, feita a análise estatística utilizando o programa *GraphPad Prism* 8.0.1, com os resultados expressos em concentração efetiva média de uma substância que causa 50,0% da resposta máxima ($\text{CE}_{50,48\text{h}}$). No total, foram conduzidos dois ensaios de toxicidade aguda com cromo e chumbo, separadamente. No início dos testes, também foram realizadas medições de pH.

3.6. Bioensaios após os processos de adsorção

Os testes de bioensaios após os processos de adsorção com os íons Cr(VI) e Pb(II) foram conduzidos utilizando a $\text{CE}_{50,48\text{h}}$ de ambos os metais. As soluções com concentrações de 4,34 e 13,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos íons Cr(VI) e Pb(II) foram submetidas a um contato de 24 h com dosagens de 0,2 g L^{-1} e pH das soluções entre 6,5-7,5. A separação entre as fases sólida e líquida foi realizada utilizando a centrífuga da marca Kasvi com 4000 rotações por minuto durante 10 minutos. Os sobrenadantes obtidos foram utilizados para análises dos teores de íons Cr(VI) e Pb(II) por espectrometria de absorção atômica em chama AAS, Shimadzu AA-700 com duplo feixe óptico, faixa espectral de 185 a 900 nm. A curva de calibração foi preparada a partir de padrão multielementar (1000 ppm), as análises foram realizadas no CLQM-UFS. Após o processo de adsorção, os testes de bioensaios foram conduzidos com os sobrenadantes conforme descrito no item 3.5.

3.7. Análises eletroquímicas após adsorção

As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204 e o programa NOVA 2.1.8 juntamente com o sistema de geração de energia solar, que é composto pelo

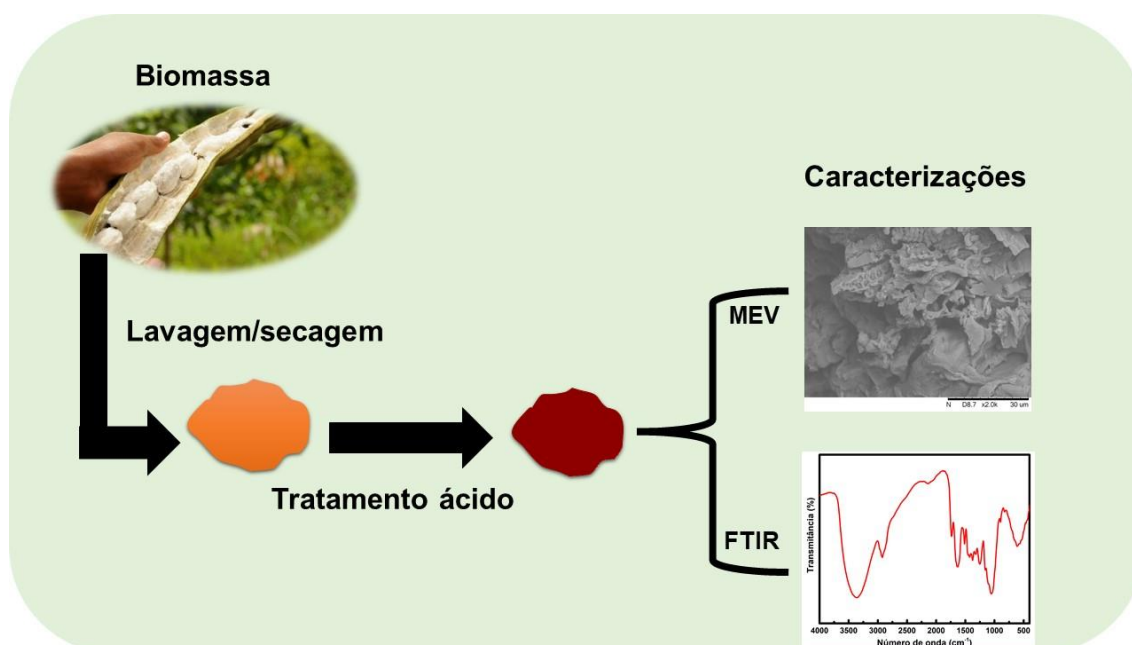
painel solar Jinko JKM565N-72HL4-V 565W, inversor GROWATT OFF GRID SPF5000ES 5KVA 220V e bateria solar MOURA 12MS234 estacionária 12V 220AH. A célula eletroquímica com capacidade de 100,0 mL foi equipada com um eletrodo de referência Ag/AgCl ($3,00 \text{ mol L}^{-1}$ KCl), um fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho de pasta de carbono. Os eletrodos de pasta de carbono não modificados (EPC) eram compostos de pó de grafite e óleo mineral nas proporções de 70,0% e 30,0%, respectivamente. Os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados eram compostos de pó de grafite, óleo mineral e modificador (10,0%).

Os eletrodos foram modificados com sal de cromo denominado EPC- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, os materiais BMIG e BMIGA após adsorção como o EPCBMIGCr-ads, EPCBMIGACr-ads-ativada, para o material adsorvente com íons Pb(II) foi denominado como EPCBMIGAPb-ads. As massas dos constituintes do eletrodo foram medidas utilizando uma balança analítica. A massa total da pasta de carbono acondicionada em cada eletrodo foi de 0,10 g. Os materiais da pasta foram macerados por 5 min, utilizando um almofariz e um pistilo de ágata, para obter uma pasta homogênea contendo os componentes. A pasta foi então inserida em uma seringa de polipropileno de 1,00 mL ($\Phi = 4,8 \text{ mm}$) com área geométrica de $0,18 \text{ cm}^2$ e compactada com um êmbolo. Após a compactação, um fio de cobre ($\Phi = 3,0 \text{ mm}$) foi inserido na pasta para estabelecer contato elétrico.

O cobre foi escolhido devido ao seu baixo custo e facilidade de transporte de elétrons, por ser um bom condutor. A área da superfície do fio em contato com a pasta foi de $0,06 \text{ cm}^2$. O fio de cobre utilizado foi previamente desencapado e polido. Na reação de desprendimento de hidrogênio (HER), a técnica de voltametria de varredura linear foi utilizada para avaliar a capacidade eletrocatalítica do eletrodo modificado em H_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. As análises com os materiais adsorvidos por cromo foram realizadas na janela de potencial de +0,00 a -0,80 V vs EPH, com uma velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Com o material adsorvente contendo íons chumbo, a faixa de potencial de +1,20 V a +2,20 V vs EPH, foi utilizada para determinar o sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (OER) a uma densidade de 10 mA cm^{-2} , utilizando KOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Obtenção e Caracterizações das Amostras de *Inga edulis*



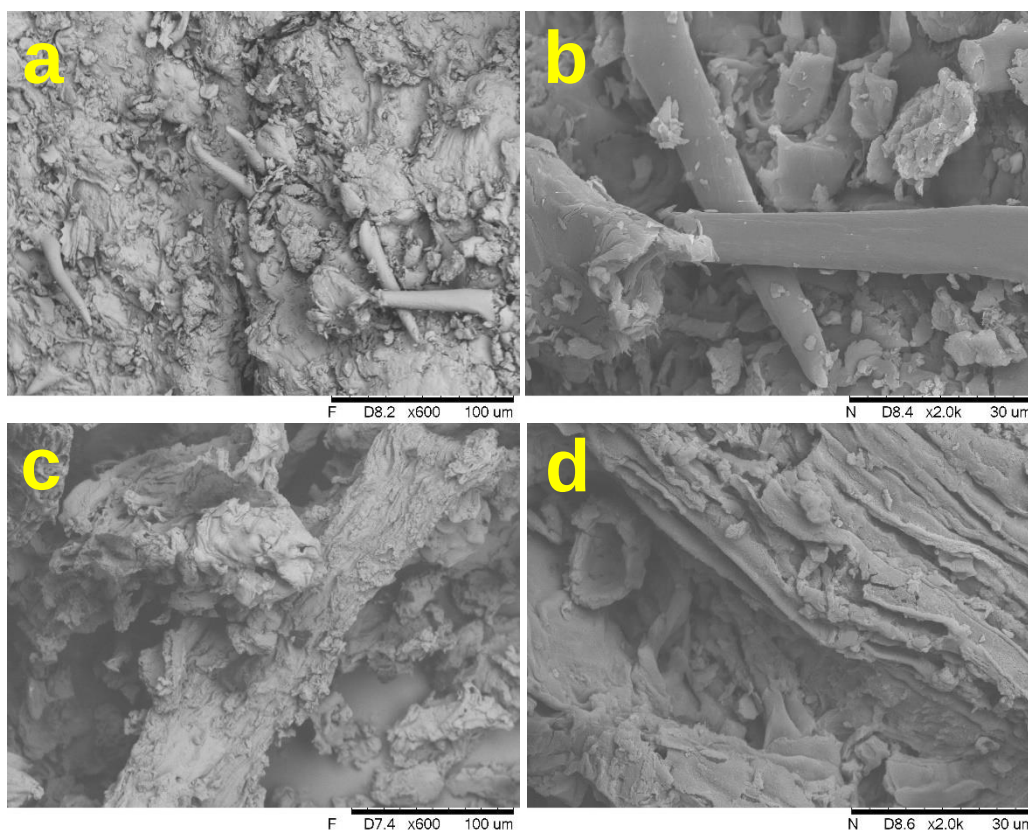
4.1.1. Caracterizações das amostras de *Inga edulis*

Os materiais adsorventes foram caracterizados por diferentes técnicas, como *MEV*, adsorção e dessorção de N_2 , Raman, *FTIR*, *XPS*, *TG*, teor de umidade, voláteis e cinzas, *CHN*, *EDX* e *PCZ*.

4.1.2. Micrografias das amostras de *BMIG* e *BMIGA*

As micrografias das amostras de ingá encontram-se na Figura 5. As análises foram realizadas com uma tensão de 15 keV, com magnificação de x600 a x2000. Nas imagens, é possível observar as mudanças morfológicas resultantes do tratamento químico ao qual a biomassa foi submetida.

Figura 5 – Imagens de MEV das amostras da biomassa de ingá *BMIG* (a e b) e da biomassa ativada *BMIGA* (c e d).



Os tratamentos químicos utilizando ácidos diluídos ou concentrados são conhecidos por hidrolisar principalmente a hemicelulose presente em materiais lignocelulósicos [130]. A utilização de ácido sulfúrico proporciona a carbonização

e funcionalização com grupos oxigenados e sulfônicos, modificando a morfologia e estrutura da biomassa. As Figuras 5a e 5b mostram que a biomassa apresenta estruturas irregulares com aspecto parcialmente fibroso e rugoso devido à presença de ligações de hemicelulose e lignina [131]. O tratamento com ácido (Figuras 5c e 5d) provocou mudanças na morfologia e tamanho dos grãos, deixando aspectos mais irregulares e com uma superfície com estruturas lisas e onduladas. Também é possível verificar na Figura 5d, a presença de canais abertos devido ao tratamento químico que pode promover a abertura de novos poros [132]. Esse processo de ativação da biomassa pode ter contribuído para geração de grupos funcionais oxigenados e sulfônicos na superfície, colaborando para abertura das estruturas [132,133].

4.1.3. Estudo de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a 77 K.

As análises de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas para as amostras de BMIG e BMIGA, obtendo resultados sobre as propriedades texturais. A Tabela 6 apresenta os valores da área superficial, diâmetro e volume de poros.

Tabela 6. Propriedades texturais como área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras de biomassa (BMIG) e biomassa ativada (BMIGA).

Parâmetros	BMIG	BMIGA
Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	138	200
Volume de Poros ($cm^3 g^{-1}$)	0,102	0,170
Diâmetro de Poros (nm)	1,800	1,801

Os resultados presentes na Tabela 6 mostram que a área superficial específica da amostra de BMIGA após o tratamento com ácido sulfúrico aumentou de 69,1 % em relação ao seu precursor, BMIG. Esse aumento da área superficial está relacionado à solubilidade dos compostos inorgânicos em meio ácido e às reações de oxidação e redução que ocorreram nas estruturas da hemicelulose e lignina [134]. Essas reações contribuíram para a abertura de

canais e a formação de novos poros. O volume de poros também foi afetado pelo tratamento com ácido, apresentando um aumento de 60,0%. Esse aumento é diretamente proporcional à solubilidade dos compostos inorgânicos, que desobstruíram os poros existentes [135]. O diâmetro dos poros não apresentou modificação após o tratamento químico. O modelo de *Dubinin-Astakhov* (DA) caracteriza as amostras de BMIG e BMIGA como microporosas, pois a adsorção ocorre por preenchimento de microporos, e não por uma simples cobertura de superfície [136]. A IUPAC classifica os materiais porosos em três categorias: microporosos (diâmetro do poro $< 2,00$ nm), mesoporosos (2,00 a 50,00 nm) e macroporosos ($> 50,00$ nm) [137]. No caso das amostras de BMIG e BMIGA, como o diâmetro dos poros está abaixo de 2,00 nm, elas se classificam como microporosas.

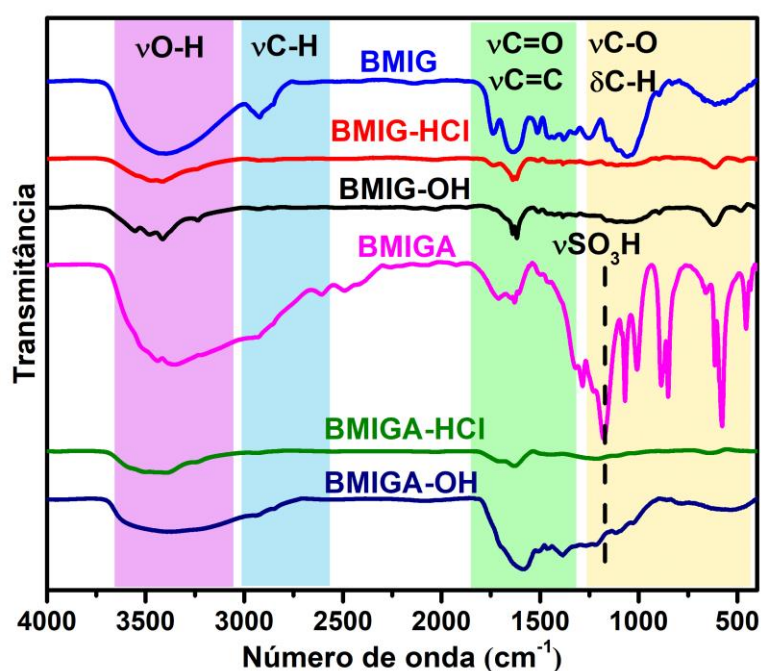
A pesquisa de Jain e colaboradores [138] obteve um adsorvente derivado de resíduos de girassol e o ativou utilizando ácido sulfúrico para remoção de íons Cr(VI). Os adsorventes obtidos, sem e com ativação, apresentaram mudanças na área superficial específica, aumentando de $1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $1,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A pesquisa de Amri e colaboradores [26] também apresentou resultados semelhantes no aumento da área superficial e do volume de poros nos adsorventes obtidos do junco ativado por ácido sulfúrico para remoção de íons Pb(II). A área superficial específica aumentou de $1,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $3,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto o volume de poros passou de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ depois da ativação química. Em ambas as pesquisas, a capacidade máxima de adsorção foi maior nas amostras ativadas com ácido sulfúrico, pois a área superficial e a presença de grupos funcionais oxigenados influenciaram no processo de remoção.

4.1.4. Aplicação de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizadas para as amostras de biomassa (BMIG), biomassa ativada (BMIGA) e suas partes lixiviadas com ácido e com base estão apresentadas na Figura 6, que foram realizadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . As

atribuições das bandas características foram realizadas e estão descritas na Tabela 7.

Figura 6 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biomassa (BMIG), biomassa ativada (BMIGA) e suas amostras lixiviadas com ácido e base dispersas em KBr.



Na Figura 6, é possível observar a presença de bandas características de grupos funcionais oxigenados na região de 1500 a 1000 cm^{-1} nas amostras de BMIG e BMIGA, que são indicativos da presença de estruturas lignocelulósica [139].

Tabela 7. Grupos funcionais dos espectros de infravermelho das amostras de BMIG e BMIGA.

Classes Químicas	Atribuição	Número de Onda (cm ⁻¹)
Álcool, fenol, polissacarídeos	ν_{O-H}	3594-3158
Alifáticos	ν_{C-H}	3014-2806
Carboxílicos	$\nu_{C=O}$	1754-1714
Aromáticos	$\nu_{C=C}$	1644-1570 e 1420-1408
Aromáticos	ν_{C-H}	1320
Polissacarídeos e aromáticos	ν_{C-O}	1128-1054
Sulfônico	ν_{SO_3H}	1175
Aromáticos	δ_{C-H}	862-766

A Figura 6 apresenta as bandas características de grupos funcionais similares aos que foram identificados no estudo de Arruda e colaboradores [140], os quais empregaram as vagens de *Inga edulis* para a extração de polissacarídeos. A região de 3594-3158 cm⁻¹ está relacionada com a vibração de grupos funcionais de álcoois (O-H), enquanto na região 3014-2806 cm⁻¹, há a presença de vibrações de estiramento de C-H derivadas de cadeias carbônicas alifáticas (-CH₂-). Tais bandas foram identificadas em ambas as amostras de BMIG e BMIGA. Na região de 1754 a 1714 cm⁻¹, é identificada a banda de estiramento (C=O) referente a grupos de ácidos carboxílicos, apresentando maior intensidade na amostra de BMIG, possivelmente a ativação química reduziu parcialmente a presença desses grupos. Entre a região de 1644 e 1570 cm⁻¹, também são apresentadas vibrações de estiramento de C=C, pertencentes a grupamentos aromáticos. Em torno de 862 e 766 cm⁻¹, existe a presença de bandas referentes à deformação do plano C-H. Na região entre 1128 e 1054 cm⁻¹, foram observadas as vibrações de estiramento do grupo C-O, derivadas de polissacarídeos e aromáticos.

Após o processo de ativação, a banda na região de 1175 cm⁻¹ com alta intensidade, referente ao grupo funcional sulfônico -SO₃H foi detectada [132,133]. A presença de grupos funcionais oxigenados e contendo enxofre favorece o processo de adsorção de íons metálicos como Cr(VI) e Pb(II), pois atuam como sítios ativos de adsorção, por meio das interações eletrostáticas e

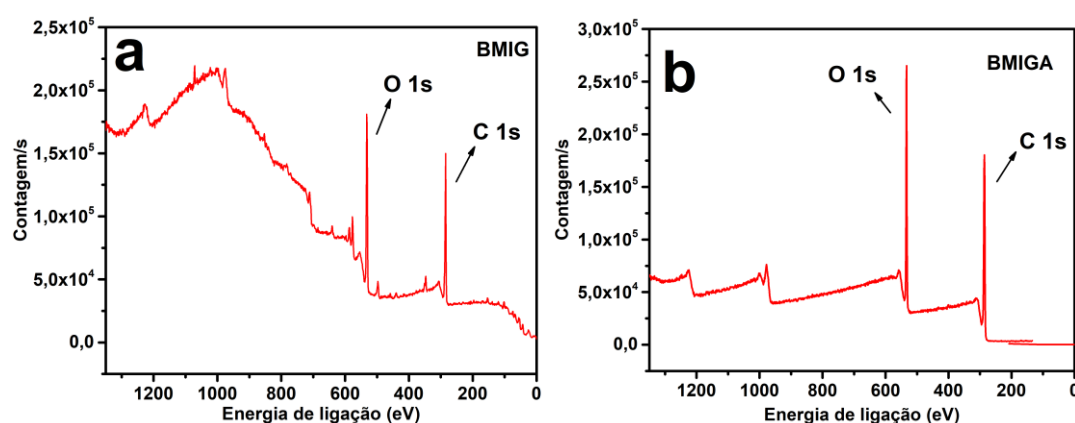
complexação de superfície [141,142]. O trabalho de Islam e colaboradores [132] realizou a ativação da biomassa de pinha com ácido sulfúrico sob refluxo para a remoção de azul de metileno e tetraciclina. A presença de grupos funcionais oxigenados foi identificada antes e após o processo de ativação, e a presença de grupos sulfônicos decorrente do tratamento químico foi detectada na região de 1175 cm^{-1} .

O tratamento de lixiviação com HCl e NaOH promoveu modificações nos grupos funcionais das amostras, com destaque para a BMIGA, previamente ativada com ácido sulfúrico, o processo de lixiviação foi realizado para analisar a estabilidade química em meios extremos de pH. A amostra BMIG-HCl manteve características semelhantes às observadas na BMIG, enquanto a BMIG-OH apresentou uma diminuição na banda de estiramento da ligação dupla $\text{C}=\text{O}$ ($1754\text{--}1714\text{ cm}^{-1}$), possivelmente associada à remoção de grupos carboxílicos da biomassa [143]. Na amostra BMIGA, verificou-se uma redução nas intensidades das bandas correspondentes aos principais grupos funcionais, especialmente nas regiões de $3594\text{--}3158\text{ cm}^{-1}$ (O-H), 1175 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{H}$) e $1128\text{--}1054\text{ cm}^{-1}$ (C-O) [144]. Tais reduções podem estar relacionadas a reações ácido-base envolvendo componentes da estrutura lignocelulósica. Ressalta-se que, nos experimentos de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) , as concentrações de ácido e base utilizadas são substancialmente menores do que aquelas aplicadas no processo de lixiviação, o que contribui para a preservação da integridade estrutural do material [145–147].

4.1.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma técnica quantitativa que fornece informações das energias de ligação dos grupos funcionais de superfície de amostras sólidas. XPS também atesta a identificação de elementos na superfície e determina a sua concentração [148]. As Figuras 7a e 7b apresentam os espectros totais dos elementos presentes nas amostras de BMIG e BMIGA, as Figuras 8a-d mostram as ligações presentes e suas deconvoluções.

Figura 7 – Espectros de XPS totais das amostras de BMIG e BMIGA.

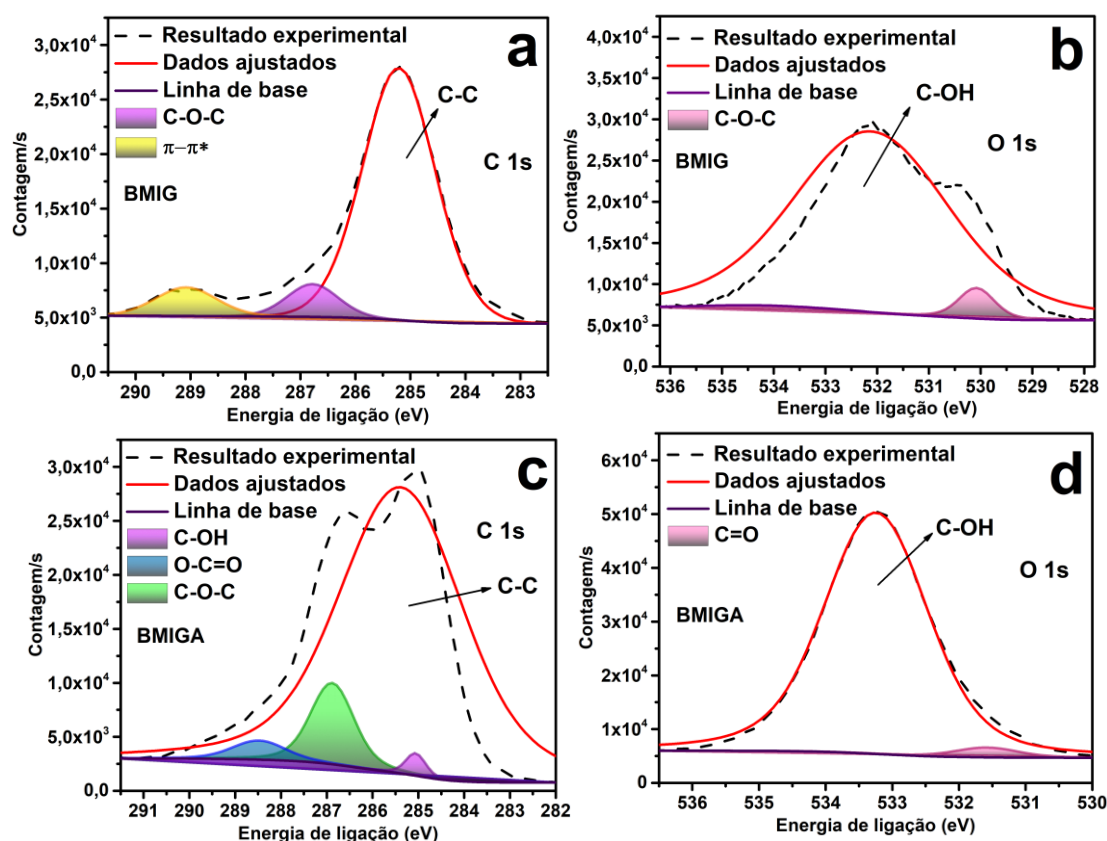


As Figuras 7a e 7b apresentam os picos de oxigênio (O 1s) e carbono (C 1s) em 530,0 eV e 284,9 eV, respectivamente. As proporções atômicas de carbono e oxigênio para as amostras de BMIG e BMIGA foram de 53,6%, 29,1% e 66,4% e 31,1%, respectivamente. Após o processo de ativação, a amostra de BMIGA apresentou maior proporção atômica de carbono e oxigênio, esse comportamento é correspondente ao aumento dos grupos funcionais [25,133]. O aumento do teor de carbono e oxigênio também foi observado através da caracterização de CHN apresentada no item 4.1.9. As Figuras 8a e 8b mostram os espectros de C 1s e O 1s da amostra de BMIG. Na Figura 8a, três picos foram identificados no espectro de C 1s, correspondendo às energias de ligação de 285,22 eV (C-C), 286,79 eV (C-O-C) e 289,09 eV (π - π^*), com percentuais atômicos de 53,6%, 0,7% e 0,7%, respectivamente [148]. O espectro de O 1s na Figura 8b apresentou dois picos predominantes nas energias de ligação de 532,15 eV (C-OH) e 530,07 eV (C-O-C), correspondendo a teores atômicos de 29,1 e 0,2%, respectivamente [149]. Esses picos também foram detectados em outros materiais lignocelulósicos presentes na literatura [150,151].

Após o processo de ativação os picos de C 1s e O 1s presentes nas Figuras 8c e 8d, mostraram mudanças de intensidades com o oxigênio apresentando maior aumento. O espectro de C 1s na Figura 8c mostrou a presença de quatro picos em 285,39 eV (C-C), 285,08 eV (C-OH), 288,49 eV (O-C=O) e 286,89 eV (C-O-C) com percentuais atômicos em 66,4%, 0,1%, 0,5% e 0,9%, respectivamente [152]. Para o espectro de O 1s na Figura 8d dois picos foram identificados nas energias de 533,24 eV (C-OH) e 531,58 eV (C=O) com

percentuais atômicos de 31,1% e 0,2%, respectivamente [153]. Após o processo de ativação ocorreu a diminuição do percentual do sinal referente a duplas ligações dos grupos aromáticos da lignina identificada na Figura 6 nos espectros de *FTIR*. Os grupos funcionais oxigenados apresentaram aumento dos percentuais e ocorreu a formação de outros grupos oxigenados como apresentado nas Figuras 8d e 8f que o grupo funcional C-O-C foi oxidado para C=O. Os picos apresentados nas amostras de BMIG e BMIGA reforçam os resultados de *FTIR* presentes no item 4.1.4, onde as bandas dos grupos funcionais corroboram com os picos apresentados no XPS.

Figura 8 – Espectros de XPS dos elementos presentes nas amostras de BMIG (a-b) e BMIGA (c-d).

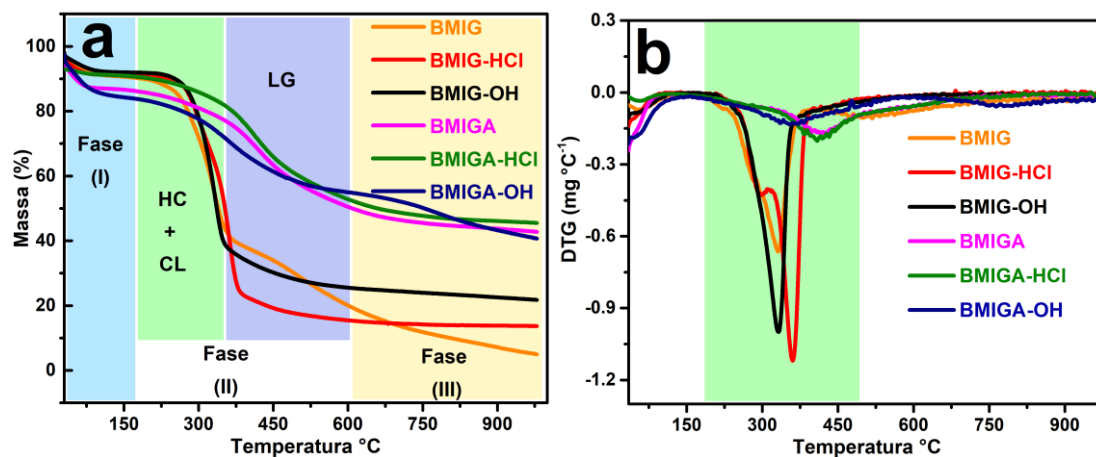


4.1.6. Estudo termogravimétrico para análise de decomposição e reações térmicas

Os resultados das perdas de massas para ambas amostras de BMIG, BMIGA e as amostras lixiviadas estão apresentados na Figura 9^a. Os eventos de

perda de massa são referentes à degradação térmica de grupos oxigenados derivados principalmente de materiais lignocelulósicos.

Figura 9 – Curvas termogravimétricas (a) e derivadas termogravimétricas (b) das amostras de BMIG, BMIGA e lixiviadas com HCl e NaOH.



Na primeira fase (Figura 9a), observou-se uma perda de massa de aproximadamente 8,0%, atribuída à eliminação de água adsorvida e à degradação de pequenas quantidades de compostos voláteis, ocorrendo entre 50 e 150 °C [154,155]. Na segunda fase, registrou-se a decomposição da hemicelulose (HC) entre 200 e 352 °C, seguida pela degradação da celulose (CL), resultando em uma perda de massa total de 53,5% [156]. Em sequência, a lignina (LG) apresentou degradação na faixa de 352 a 590 °C, com uma perda adicional de 12,4%. Acima de 590 °C, na terceira fase, as perdas de massa foram predominantemente associadas à decomposição de compostos de origem inorgânica [157].

A biomassa ativada apresentou menores perdas de massa em relação a amostra sem ativação, possivelmente em decorrência do tratamento com ácido sulfúrico, que pode ter promovido alterações estruturais nos componentes lignocelulósicos, resultando em menores teores de materiais voláteis e inorgânicos (Tabelas 8 e 9) [157,158]. As curvas termogravimétricas (TG) das amostras BMIG e BMIGA (Figura 9b) apresentaram perfis de perda de massa característicos da decomposição térmica de materiais lignocelulósicos [159]. As amostras submetidas à lixiviação exibiram padrões distintos de degradação térmica em comparação à biomassa original (BMIG) e à biomassa ativada (BMIGA), refletindo modificações estruturais decorrentes da remoção de

componentes minerais e orgânicos como cálcio, potássio e ácido carboxílico e álcoois, respectivamente. A lixiviação ácida e básica resultou em maiores perdas de massa na faixa de degradação da lignina (352–589 °C), particularmente na amostra BMIG [143]. Esse comportamento pode estar relacionado à extração de componentes inorgânicos (Tabela 8), que, originalmente, conferiam maior estabilidade térmica ao material. Assim, a redução da estabilidade térmica observada nas amostras lixiviadas pode ser atribuída à eliminação de minerais que anteriormente atuavam como barreira térmica, favorecendo uma degradação mais pronunciada nessa faixa de temperatura [160,161].

4.1.7. Quantificação dos conteúdos de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas

Os resultados das análises quantitativas de teor de umidade, material volátil, carbono fixo e teor de cinzas para as amostras de BMIG, BMIGA e após o processo de lixiviação estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Características físico-químicas, como teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas da BMIG e amostras lixiviadas.

Parâmetros (%)	BMIG	BMIG-HCl	BMIG-OH
Umidade	1,61±0,03	6,3±0,2	4,2±0,3
Material Volátil	10,1±0,3	2,8±0,2	3,3±0,1
Carbono Fixo*	68,5±0,4	89,4±0,5	92,5±0,3
Cinzas	19,8±2,8	1,5±0,2	0,05±0,01

* A porcentagem de carbono fixo (%C) em uma amostra pode ser calculada por diferença, usando a seguinte Equação 38: %C = [100% - (Umidade + Material Volátil + Cinzas)].

Tabela 9. Características físico-químicas, como teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas da BMIGA e amostras lixiviadas.

Parâmetros (%)	BMIGA	BMIGA-HCl	BMIGA-OH
Umidade	4,6±0,3	0,2±0,01	4,8±0,3
Material Volátil	6,6±0,2	3,5±0,3	1,6±0,3
Carbono Fixo*	84,6±0,1	93,4±0,4	93,2±0,3
Cinzas	4,1±0,1	2,9±0,2	0,4±0,02

* A porcentagem de carbono fixo (%C) em uma amostra pode ser calculada por diferença, usando a seguinte Equação 38: $\%C = [100\% - (\text{Umidade} + \text{Material Volátil} + \text{Cinzas})]$.

O teor de umidade (Tabelas 8 e 9) presente na amostra de biomassa (BMIG) foi menor em comparação com a sua ativação (BMIGA), passando de 1,61% para 4,6%. Esse aumento está correlacionado com o tratamento químico realizado através de refluxo em meio ácido. Após o processo de ativação, a amostra é seca a uma temperatura de 80 °C durante 24 h para evitar a decomposição principalmente de grupos funcionais contendo enxofre na estrutura carbonácea, Zhang e colaboradores [162] analisaram a redução de grupos funcionais contendo enxofre em materiais carbonáceos à temperatura de 150 °C. Assim, a amostra ativada apresenta um maior teor de umidade residual.

Após a remoção da umidade, o teor de voláteis foi maior em BMIG, com 10,1%, uma vez que contém mais grupos funcionais que são liberados em temperaturas acima de 100 °C [163]. A biomassa ativada (BMIGA) exibe um teor de material volátil de 6,6%. Essa redução em relação ao seu precursor é devida às reações químicas decorrentes do tratamento químico. A exposição da biomassa a um ambiente ácido pode causar hidrólise das ligações entre os componentes da biomassa, tais como celulose, hemicelulose e lignina [164]. A hidrólise das hemiceluloses, por exemplo, pode extrair cadeias poliméricas com açúcares simples, que são solúveis em água, diminuindo a fração volátil da biomassa [165]. O aumento de carbono fixo de 68,4% para 84,6% entre BMIG e BMIGA está diretamente ligado à redução dos componentes voláteis e ao teor de cinzas na amostra de BMIGA. Isso ocorre porque, em meio ácido, as cinzas também se tornam solúveis devido ao aumento da acidez, resultando na concentração do teor de carbono fixo na estrutura residual da biomassa ativada

[166]. A presença de cinzas pode reduzir e inibir a área superficial, pois esses materiais inorgânicos preenchem ou bloqueiam algumas das redes de microporos existentes, diminuindo a capacidade de adsorção, assim a diminuição das cinzas corrobora uma maior adsorção [167].

O teor de material volátil apresentou redução significativa após a lixiviação, indicando a remoção de componentes orgânicos termicamente instáveis. Paralelamente, verificou-se um aumento expressivo no teor de carbono fixo, alcançando valores superiores a 89,0% nas amostras lixiviadas, o que sugere um enriquecimento da fração carbonácea resultante da remoção de compostos voláteis [167,168]. Os teores de cinzas também diminuíram de forma acentuada em todas as amostras lixiviadas, com destaque para BMIG-OH (0,05%) e BMIGA-OH (0,4%), em comparação à biomassa original (19,8%). Essa redução reflete a eficiência dos tratamentos ácido e básico na remoção de constituintes inorgânicos, como sais minerais e óxidos metálicos. De modo geral, os resultados indicam que os processos de lixiviação, tanto ácida quanto básica, promoveram a purificação da biomassa e da biomassa ativada, reduzindo as frações mineral e volátil e favorecendo o aumento relativo da fração de carbono fixo. Essas modificações estruturais são positivas pois, apresentam maiores estabilidades térmicas e as propriedades de adsorção podem ser melhoradas dos materiais resultantes.

4.1.8. Análise de composição elementar

As análises elementares (CHN) foram realizadas para as amostras de biomassa de ingá (BMIG) e biomassa de ingá ativada (BMIGA), os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio para as amostras de biomassa (BMIG) e biomassa ativada (BMIGA).

Elementos	BMIG (%)	BMIGA (%)
Carbono (C)	44,1±0,7	55,8±0,7
Oxigênio (O)*	28,7±2,8	33,6±0,1
Hidrogênio (H)	6,0±3,4	5,7±3,4
Nitrogênio (N)	1,3±0,1	0,5±0,1

* Determinado através da diferença elementar com auxílio da Equação 37.

Os teores elementares apresentados na Tabela 10 demonstraram que, para a biomassa (BMIG), há a presença de teores de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, provenientes da estrutura lignocelulósica da amostra [169]. Houve um aumento nos níveis de carbono e oxigênio após a ativação química. As reações químicas induzidas em meio ácido proporcionaram mudanças estruturais e corroboram o aumento da presença de grupos funcionais oxigenados, como evidenciado no item 4.1.4.

O aumento no teor de carbono provém dos processos de despolimerização e remoção de componentes não-carbonáceos [170]. A despolimerização rompe as cadeias de polímeros, criando poros e aumentando a área superficial da biomassa ativada [171], como apresentado no item 4.1.3. Em um ambiente ácido, esses compostos podem passar por hidrólise e quebra das ligações químicas, o que resulta em uma concentração proporcionalmente mais elevada de carbono e uma diminuição no teor de compostos inorgânicos na amostra de BMIGA [133]. A diminuição dos teores de hidrogênio e nitrogênio pode ser resultado da quebra das ligações C-H e C-N, liberando esses elementos na forma de gases ou compostos solúveis [172].

4.1.9. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) das amostras de BMIG e BMIGA

A análise por *EDX* também foi utilizada para efetuar a quantificação dos elementos presentes nas amostras de BMIG e BMIGA. Os teores dos elementos detectados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Determinação percentual de elementos em amostras de BMIG e BMIGA por análise de *EDX*.

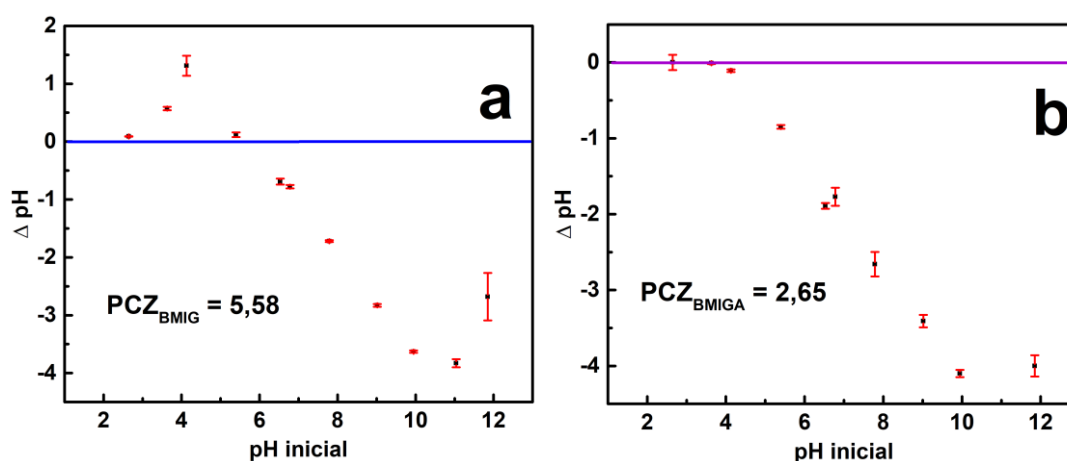
Elementos	BMIG	BMIGA
Enxofre (S)	0,019±0,002	0,210±0,013
Potássio (K)	0,273±0,004	0,000±0,000
Cálcio (Ca)	0,045±0,001	0,003±0,003
Cloro (Cl)	0,094±0,005	0,019±0,003
Fósforo (P)	0,036±0,004	0,000±0,000

A Tabela 11 mostra que o teor de enxofre aumentou após ativação química, em contrapartida elementos foram detectados como cálcio, cloro e fósforo na amostra da BMIG, apresentaram teores baixos. A pesquisa de Castellani e colaboradores [113] analisou cascas de *Inga edulis* coletadas em Tomé-Açu, no Paraná, e obteve percentuais de aproximadamente 3,2%, 0,1%, 0,5%, 1,8% e 0,2% para nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e enxofre, respectivamente. Após a ativação química, os teores dos elementos inorgânicos apresentaram diminuição devido à solubilização em meio ácido, conforme discutido no item 4.1.8.

4.1.10. Influência do ponto de carga zero na adsorção de íons

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado utilizando o método dos onze pontos [173], que consistiu no contato de onze valores de pH com os adsorventes BMIG e BMIGA. Os valores de pH (2,6; 3,6; 4,1; 5,4; 6,5; 7,0; 8,2; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0) foram obtidos com adição de HCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). As Figuras 10a e 10b apresentam os resultados do PCZ das amostras de BMIG e BMIGA. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

Figura 10 – Resultados dos equilíbrios entre os valores de pH inicial versus a variação com os materiais adsorventes BMIG (a) e BMIGA (b).

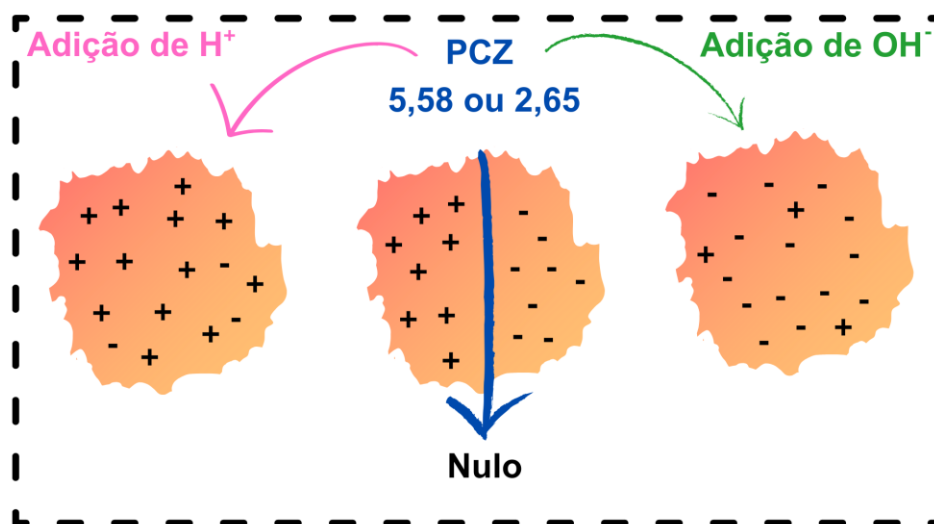


As Figuras 10a e 10b indicam que os valores de PCZ obtidos para as amostras de BMIG e BMIGA foram de 5,58 e 2,65, respectivamente. Para ilustrar a carga superficial dos adsorventes com base nos valores de PCZ, a Figura 11 demonstra que nos pontos de PCZ 5,58 e 2,65, a carga líquida dos adsorventes

é nula, indicando ausência de cargas positivas ou negativas em excesso. No entanto, ao realizar testes de adsorção variando o pH da solução dos íons metálicos, a adição de íons H^+ resulta em uma superfície preferencialmente positiva para a amostra de BMIG em valores abaixo de 5,58 e para a amostra de BMIGA em valores abaixo de 2,65. Por outro lado, o aumento do pH, com a adição de íons OH^- , leva a uma superfície mais negativa para as amostras BMIG e BMIGA, ocorrendo em valores acima de 5,58 e 2,65, respectivamente.

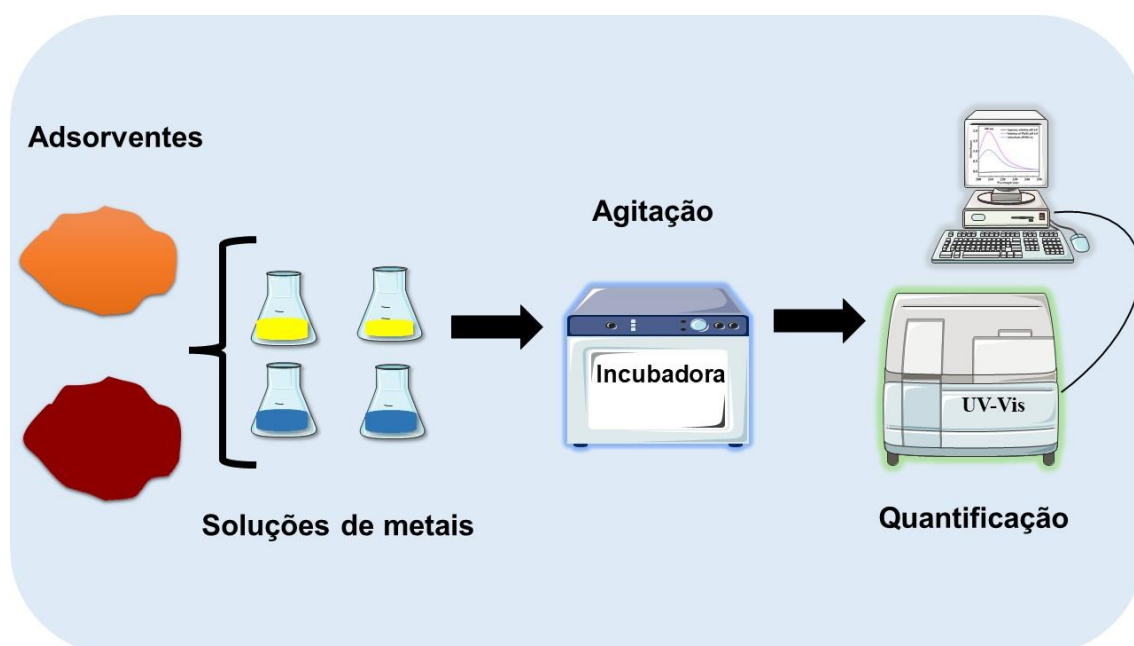
A pesquisa conduzida por Billah e colaboradores [174] investigou a adsorção de Pb(II) e Cr(VI) empregando um compósito de bentonita ativado por ácido, o qual apresentou um valor de PCZ igual a 6,3. No contexto dos íons catiônicos de Pb(II), observou-se que um aumento de pH além de 6,3 favoreceu o processo de adsorção. Porém, para a espécie Cr(VI), que se encontra em sua forma aniônica ($Cr_2O_7^{2-}$), o aumento do pH resultou na diminuição da adsorção de íons Cr(VI). Este comportamento pode ser atribuído à repulsão gerada pela interação entre a superfície do material adsorvente e a forma aniônica do analito em questão.

Figura 11 – Representação das cargas superficiais presentes nas amostras de BMIG e BMIGA em função do PCZ e pH.



Fonte: O autor.

4.2. Estudos de adsorção com os materiais adsorventes BMIG e BMIGA.



4.2.1. Avaliação quantitativa da eficiência de remoção de íons metálicos

A avaliação da capacidade de adsorção em equilíbrio e no tempo t (q_e e q_t) e a eficiência de remoção ($e\%$) dos adsorventes BMIG e BMIGA, foi realizada com as Equações 34 e 35. As curvas de calibração obtidas para as soluções contendo íons Cr(VI) e Pb(II) (Figuras 12a-d) foram instrumentalizadas para a determinação quantitativa em mg g^{-1} de adsorvente e analito.

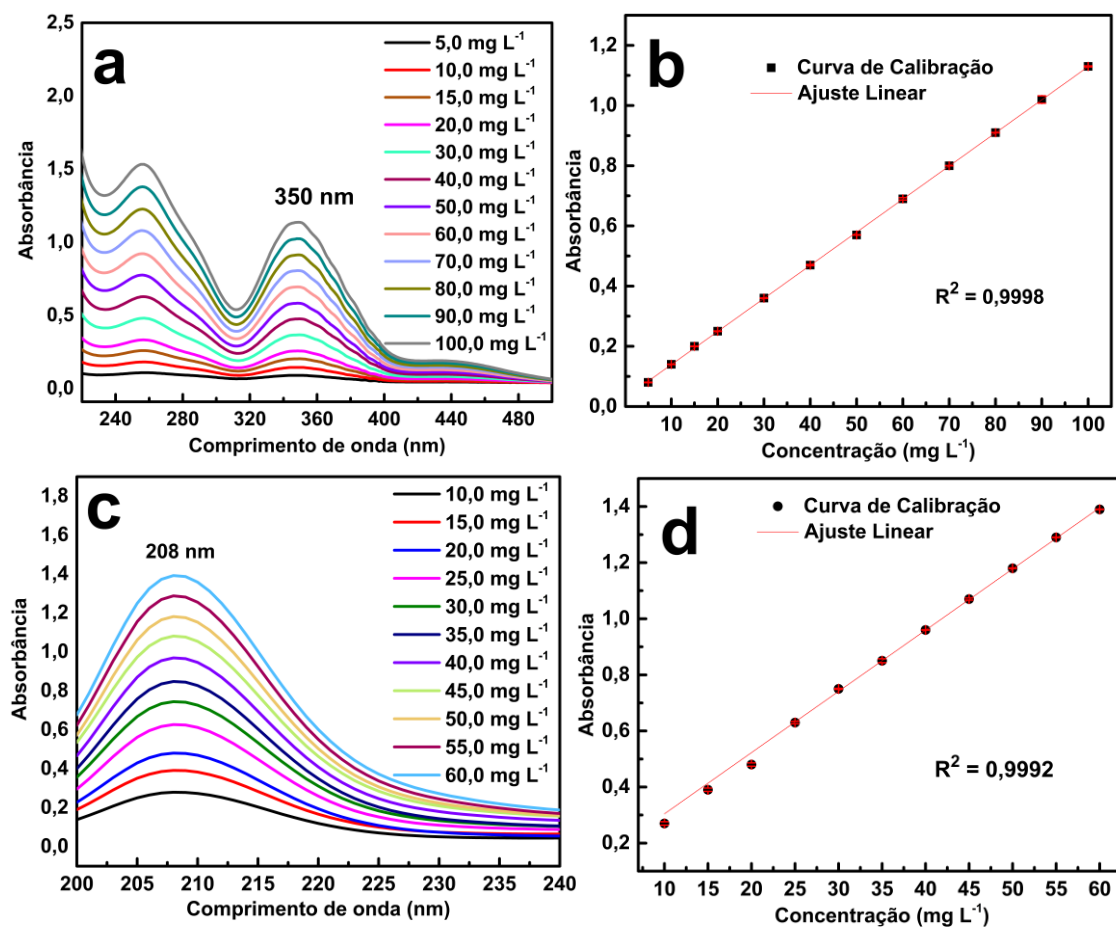
$$q_{e,t} = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (34)$$

$$e\% = 100\% \times \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (35)$$

Sendo, C_i = concentração inicial em mg L^{-1} ; C_e = concentração em equilíbrio mg L^{-1} ; C_f = concentração final em mg L^{-1} ; m = massa de adsorvente em g; V = volume de solução em L.

A Figura 12b ilustra a região linear de faixa de concentração de íons Cr(VI) utilizada para a curva, variando de 0,0 a 100,0 mg L^{-1} , enquanto a Figura 12d apresenta a faixa de concentração de íons Pb(II) de 0,0 a 60,0 mg L^{-1} . As expressões das equações de regressão linear dos íons Cr(VI) e Pb(II) foram estabelecidas como $y = 0,011x + 0,02918$ e $y = 0,02183x + 0,08617$, respectivamente. A partir dessas equações, foi possível determinar as capacidades de adsorção (q_e) dos adsorventes BMIG e BMIGA, nos testes de dosagem, tamanho de partícula, cinética, isoterma de adsorção e coluna de leito fixo. Para concentrações acima da curva de calibração, foram realizadas diluições e a concentração final foi determinada com o fator de diluição.

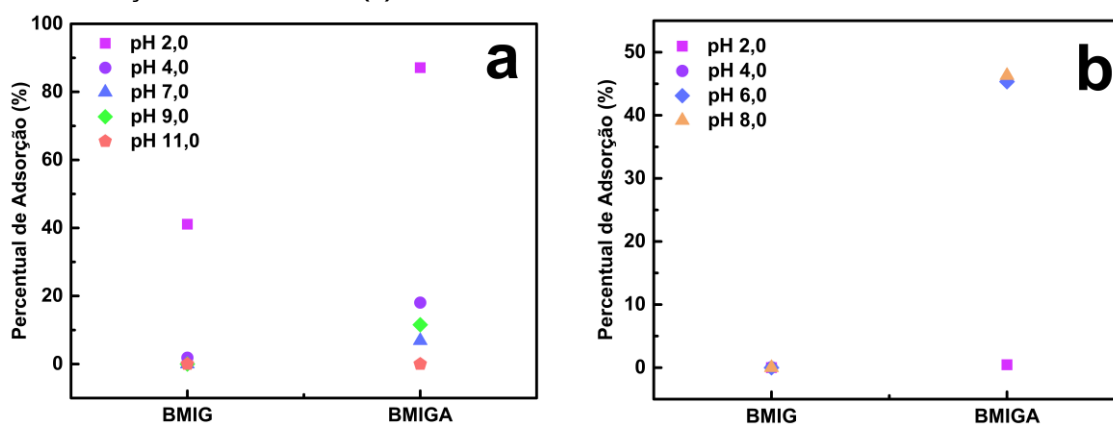
Figura 12 – Espectros de absorvância em diferentes concentrações íons Cr(VI) (a); e íons Pb(II) (c); as curvas de calibração de íons Cr(VI) em solvente água com pH 2,0 (b); e íons Pb(II) em solvente água com pH 6,0 (d).



4.2.2. Realização de ensaios de adsorção sob condições de diferentes valores de pH

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a remoção de poluentes, como metais pesados. Outros fatores, incluindo pH, concentração inicial dos poluentes, tamanho de partículas, dosagem de adsorventes, tempo de contato e temperatura, afetam diretamente a capacidade de adsorção do adsorvente [175]. Os estudos de adsorção variando o pH estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Resultados das adsorções com variação de pH utilizando dosagens de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de BMIG e BMIGA em 24 h de contato com 150 rpm e $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de íons metálicos. (a) Percentual de adsorção dos íons Cr(VI) e (b) Percentuais de adsorção dos íons Pb(II).

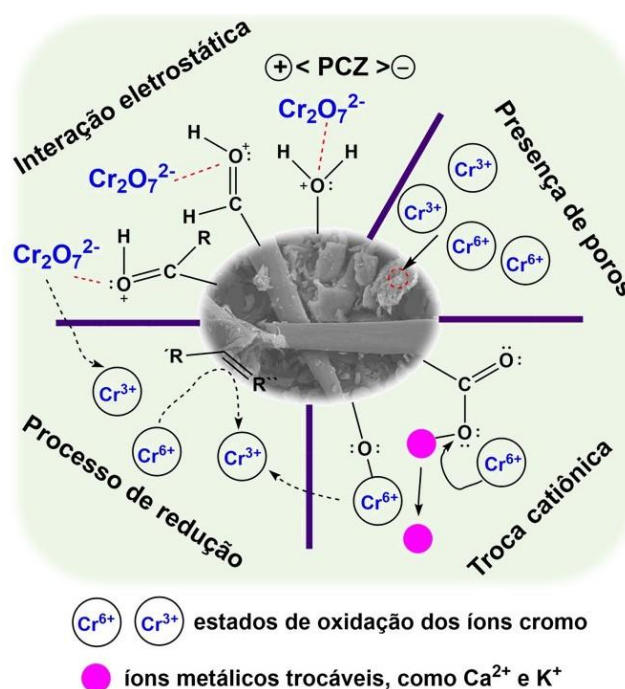


A Figura 13a mostra que o percentual de remoção de íons Cr(VI) foi maior em pH 2,0 para ambos os adsorventes BMIG e BMIGA, alcançando 41,1% e 87,1%, respectivamente. De acordo com o trabalho de Paranjape e colaboradores [176], a adsorção de íons metálicos é fortemente governada pelo pH. Os íons metálicos tendem a ser mais adsorvidos em meio ácido por causa da diferença de cargas entre a superfície do adsorvente e os íons de metais pesados. Outro fator é devido à presença de íons hidroxila, que com o aumento do pH gera compostos menos solúveis na forma de hidróxidos.

A presença de grupos funcionais superficiais oxigenados e compostos aromáticos, como apresentados no item 4.1.5, sugere que um dos processos de adsorção seja atribuído às interações entre esses grupos funcionais e os íons de Cr(VI) [177]. Como o ponto de carga zero (item 4.1.10) para os adsorventes BMIG e BMIGA foram de 5,58 e 2,65, respectivamente, a superfície dos adsorventes possui carga positiva (grupos funcionais protonados) abaixo desses valores, contribuindo para a remoção da espécie dos íons Cr(VI) que está nas formas de HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [178]. No trabalho de Mpatani e colaboradores [179], foram realizados estudos de adsorção de íons Cr(VI) utilizando um adsorvente derivado do bagaço de cana-de-açúcar modificado com cetilpiridínio. O estudo de pH mostrou que as espécies químicas HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ apresentaram diminuição do percentual de adsorção à medida que o pH aumentou de 2,0 para 7,0. Essa diminuição foi atribuída à desprotonação de grupos N-H presentes na superfície do material.

O aumento do percentual de adsorção de íons Cr(VI) pela amostra de BMIGA, em comparação com o seu precursor, pode ter origem na presença de um maior número de grupos funcionais, devido ao tratamento químico empregado. Além disso, a presença de grupos aromáticos também pode ser responsável por esse aumento, que contribui em processos de redução dos íons Cr(VI) para íons Cr(III) como discutido em estudos como o de Xia e colaboradores [180]. Nesse estudo, o mecanismo de adsorção na superfície envolve interações entre os grupos superficiais oxigenados, resultando na redução de Cr(VI) para Cr(III) por meio de grupos como cetonas, aldeídos e compostos aromáticos. A Figura 14 ilustra graficamente alguns dos possíveis mecanismos de adsorção dos íons Cr(VI).

Figura 14 – Resumo dos possíveis mecanismos de adsorção dos íons Cr(VI).



Fonte: O autor.

A Figura 14 também ilustra diferentes mecanismos de adsorção, incluindo a troca catiônica, que acontece devido à presença de outros íons no adsorvente, conforme identificado no item 4.1.9. A existência de poros e uma área superficial ampla desempenham um papel crucial na adsorção. Nesse contexto, o material adsorvente BMIGA apresenta área superficial maior (conforme detalhado no item 4.1.3) em comparação ao seu precursor. Essa característica desempenha papel

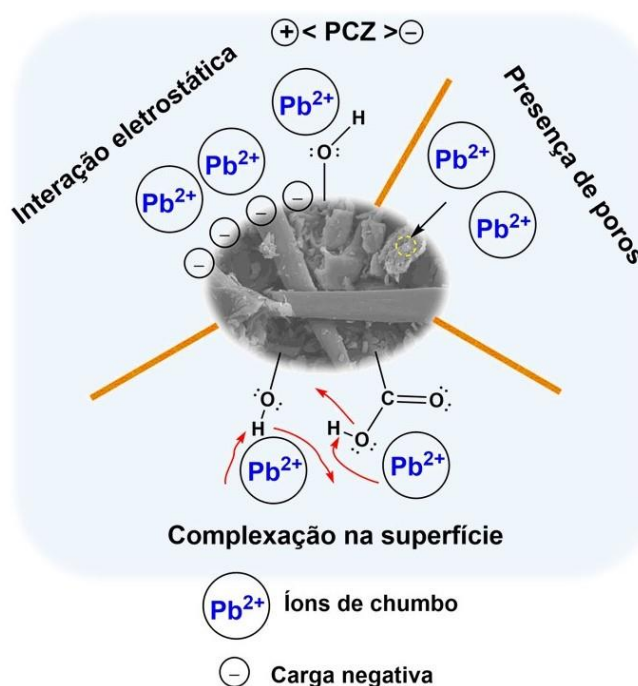
significativo no incremento da capacidade de adsorção de íons de metais pesados. O estudo realizado por Garg e seus colaboradores [181] empregou cascas de nozes (*Juglans regia*), tanto em sua forma natural quanto modificada, para os processos de adsorção de íons de Cr(VI). Os resultados revelaram que a área superficial das amostras tratadas com hidróxido de sódio e ácido cítrico apresentou um aumento em comparação com o precursor, o que também resultou em um aumento na capacidade de adsorção. Os valores das áreas superficiais foram de $423,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o precursor, $567,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após o tratamento com hidróxido de sódio e $602,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com o tratamento com ácido.

A Figura 13b apresenta o percentual de remoção dos íons Pb(II) para BMIG e BMIGA na faixa de pH 2,0 até 8,0. Com aumento do pH acima de 8,0, ocorre a precipitação dos íons Pb(II) na forma de hidróxidos, o que limita o processo de adsorção em uma faixa de pH maior [182]. A biomassa (BMIG) não apresentou percentual significativo de adsorção dos íons Pb(II) na faixa de pH entre 2,0 e 8,0, o que pode estar correlacionado ao elevado teor de cinzas, que corresponde a cerca de 19,7% de sua composição, conforme descrito no item 4.1.8. As cinzas contêm elementos inorgânicos, como sódio, potássio, fósforo, cálcio, enxofre e ferro, os quais podem estar presentes em biomassas de origem animal ou vegetal. Esses elementos podem se encontrar na forma de óxidos, sais ou complexados por grupos funcionais. Alguns dos elementos detectados na amostra BMIG estão listados no item 4.1.9. Com a presença de íons Pb(II), a competição de adsorção entre esses elementos e os íons de Pb(II) em solução depende do caráter de troca iônica, já que os elementos inorgânicos presentes na amostra tendem a possuir cargas positivas, e o chumbo também é positivo, podendo tornar a troca iônica desfavorável.

A Figura 13b mostra que o adsorvente BMIGA apresentou um percentual de adsorção de 45,3% no pH 6,0 e 46,3% em pH 8,0 dos íons Pb(II). Após o processo de ativação com ácido, o teor de cinzas diminuiu de 19,75 para 4,1%, favorecendo o processo de remoção dos íons Pb(II) pelos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do adsorvente BMIGA. Outro fator é o aumento da área superficial apresentado no item 4.1.3, que proporciona maior superfície de contato entre os íons de Pb(II) e os grupos funcionais [183]. O PCZ do adsorvente BMIGA também corrobora a informação de que, para pH acima de 2,6, a superfície do adsorvente está com cargas negativas, favorecendo a

adsorção de íons Pb(II) [182]. O trabalho de Thompson e colaboradores [184] realizou a investigação da adsorção de íons Pb(II) utilizando biomassas de cascas de amendoim, inhame e mandioca, submetidas a tratamento térmico e ativação química. O estudo do pH mostrou que o melhor percentual de adsorção ocorre na faixa de pH 6,0 a 7,6 para os adsorventes em estudo, devido a repulsão eletrostática em $\text{pH} < 6,0$ e a ocorrência de precipitação dos íons Pb(II) na forma de hidróxidos em $\text{pH} > 7,6$. A Figura 15 apresenta um resumo de alguns mecanismos de adsorção dos íons Pb(II) em contato com o adsorvente BMIGA.

Figura 15 – Resumo dos possíveis mecanismos de adsorção dos íons Pb(II) .



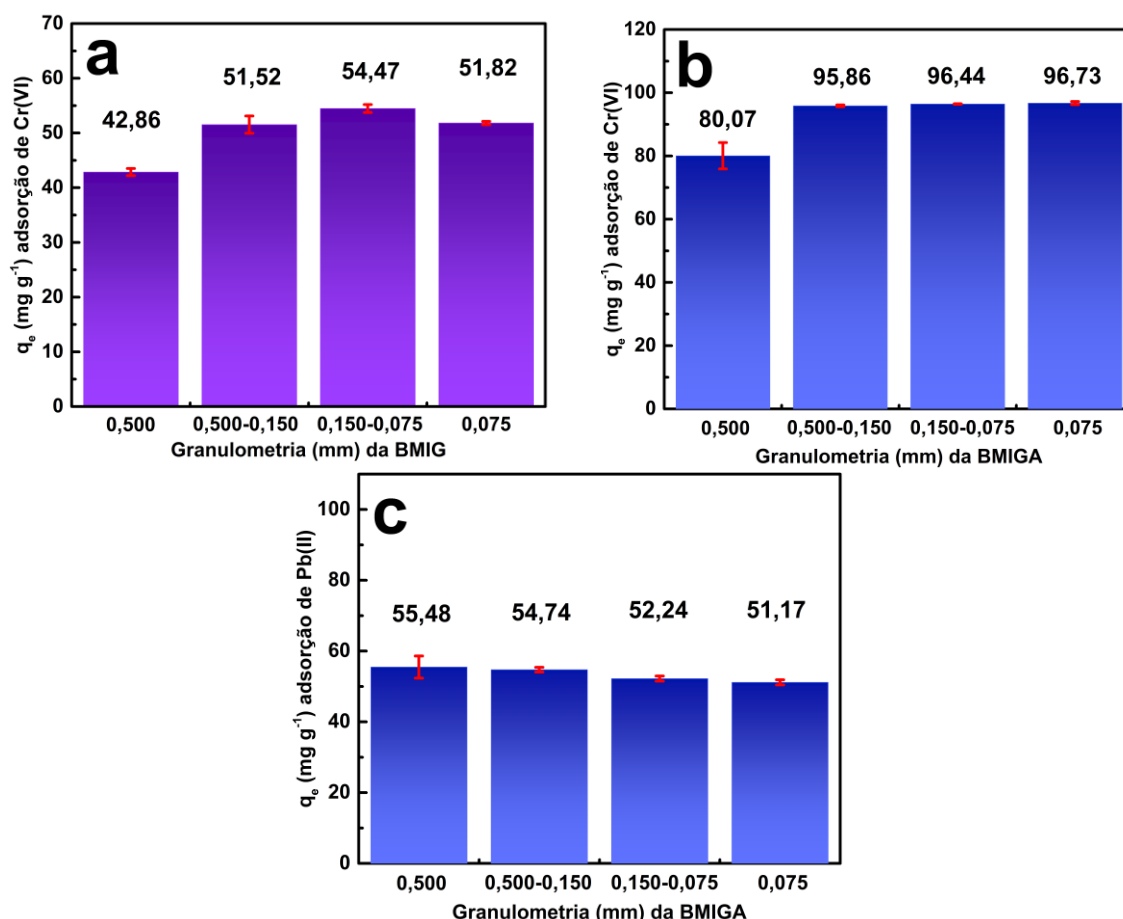
Fonte: O autor.

A otimização do processo de remoção dos íons Cr(VI) e Pb(II) , variando o pH, revelou que o melhor pH para a remoção de íons Cr(VI) foi de 2,0, enquanto para íons Pb(II) foi de 6,0, com um tempo de contato de 24 h e agitação a 150 rpm. A amostra de BMIGA demonstrou uma eficiência superior na remoção dos íons em comparação com seu precursor, BMIG.

4.2.3. Estudo da correlação entre o tamanho de partícula e a capacidade de adsorção

As granulometrias dos materiais adsorventes foram determinadas por peneiras granulométricas convertidas de *Mesh* para mm, resultando na obtenção de quatro frações dos materiais adsorventes BMIG e BMIGA, na faixa de 0,500 a 0,075 mm. A Figura 16 ilustra a influência do tamanho de partícula na capacidade de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II).

Figura 16 – Influência do tamanho de partículas dos materiais adsorventes de BMIG e BMIGA sob condições de (a-b) pH 2,0, concentração de íons Cr(VI) 200,0 mg L⁻¹; (c) pH 6,0, concentração de íons Pb(II) 200,0 mg L⁻¹. (Tempo de contato de 24 h a 150 rpm sob 25 °C)



As Figuras 16a e 16b mostram que os processos de adsorção na presença de íons Cr(VI) em pH 2,0 para as amostras de BMIG e BMIGA não apresentaram mudanças consideráveis em diferentes tamanhos de partículas, com exceção da partícula de 0,500 mm que apresentou menor capacidade de

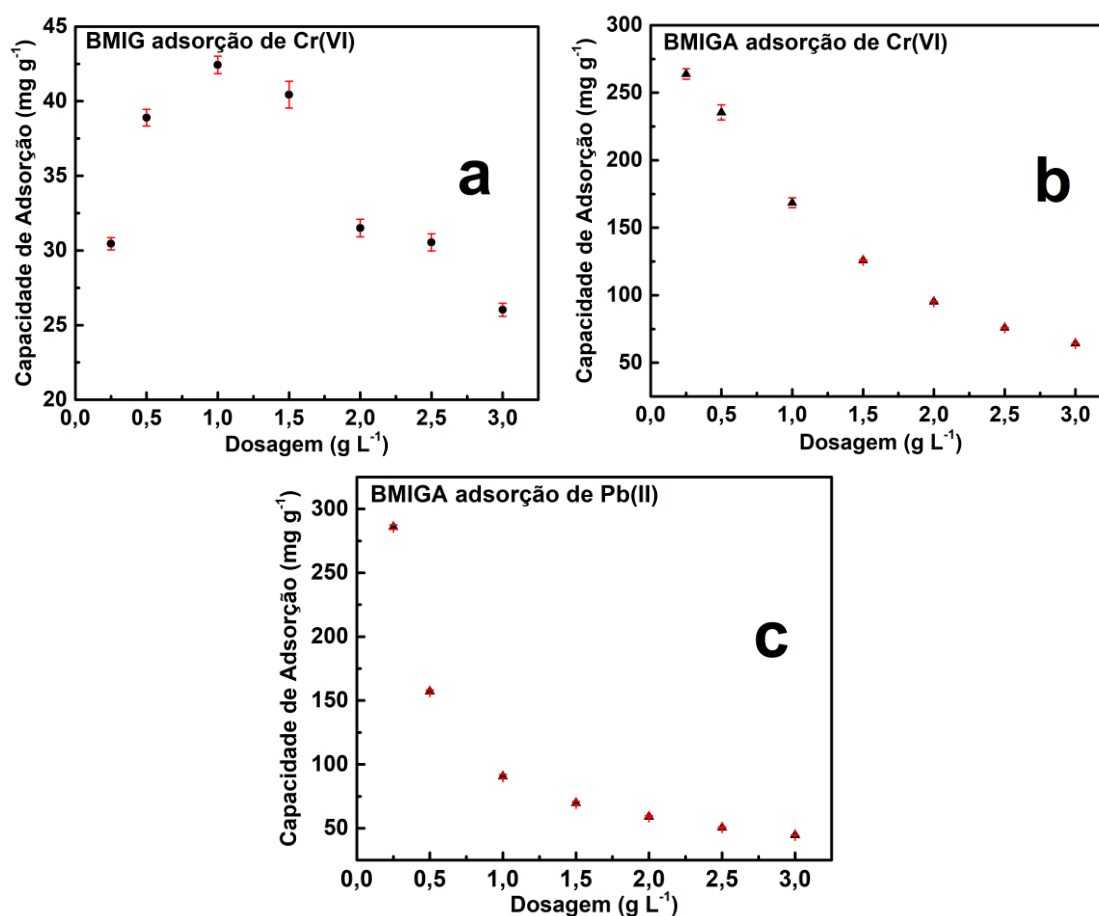
adsorção em ambas as amostras de BMIG e BMIGA, que pode estar correlacionado com a sua área, pois tamanho de partículas maiores possuem menores áreas superficiais, influenciando na capacidade de adsorção, como também possíveis aglomerações de partículas [185]. A pesquisa de Mishra e colaboradores [186] utilizou biomassas de casca de eucalipto, manga e abacaxi para adsorção de íons $Zn(II)$. A capacidade de adsorção dos íons de zinco diminuiu com o aumento do tamanho da partícula. A pesquisa associa essa diminuição à área superficial, que se mostrou menor nas partículas maiores dos adsorventes.

A Figura 16c apresenta resultado apenas para adsorção de $Pb(II)$ utilizando o adsorvente BMIGA, pois o adsorvente precursor não apresentou adsorção em nenhuma faixa de pH, para o chumbo (item 4.2.2). Em ambos os casos nas Figuras 16a-c, a capacidade de adsorção diminuiu com partículas menores. Isso está relacionado com o fenômeno de agregação/aglomeração, levando a redução da área superficial e acessibilidade aos sítios ativos responsáveis pela adsorção [187]. Contudo, para os testes seguintes, dosagem do adsorvente, equilíbrio, cinética de adsorção e coluna de adsorção de leito fixo não foram utilizados fração granulométrica específica dos adsorventes e sim a mistura de todas as frações.

4.2.4. Determinação das dosagens ótimas dos adsorventes BMIG e BMIGA

A quantidade de adsorvente desempenha um papel crucial nas investigações de adsorção, uma vez que esse parâmetro tem o potencial de influenciar o equilíbrio entre adsorvente e adsorbato no sistema. As Figuras 17a-c apresentam os resultados da dosagem dos materiais adsorventes BMIG e BMIGA, fornecendo a capacidade e percentual de adsorção dos íons $Cr(VI)$ e $Pb(II)$.

Figura 17 – Resultados das capacidades de adsorção para diferentes dosagens de BMIG e BMIGA sob diferentes condições; (a-b) pH 2,0, concentração de íons Cr(VI) 200,0 mg L⁻¹ e (c) pH 6,0, concentração de íons Pb(II) 200,0 mg L⁻¹ (tempo de contato de 24 h a 150 rpm).



As Figuras 17a-c mostram que com aumento da dosagem, a capacidade de adsorção diminui, para as amostras de BMIG a capacidade de adsorção de íons Cr(VI) foi de 42,4 mg g⁻¹ em uma dosagem de 1,0 g L⁻¹. Na amostra BMIGA, a capacidade de adsorção aumentou em quase quatro vezes para 169,4 mg g⁻¹ na mesma dosagem, mostrando que a ativação química favoreceu nas propriedades físico-química, como grupos funcionais oxigenados apresentados por *FTIR* (item 4.1.4) e aumento da área superficial (item 4.1.3) corroborando o aumento da capacidade de adsorção. Para os íons de Pb(II), a amostra de BMIGA mostrou ser capaz de adsorver cerca de 285,8 mg g⁻¹ em uma dosagem de 0,2 g L⁻¹. Esse valor alto de capacidade de adsorção e dosagem baixa mostra o quanto as propriedades modificadas favoreceram a adsorção dos íons, pois o seu precursor BMIG não apresentou nenhuma capacidade de adsorção, que

pode estar relacionado a fatores como alto teor de outros íons na amostra (item 4.1.9) que não favoreceu a troca iônica com os íons Pb(II).

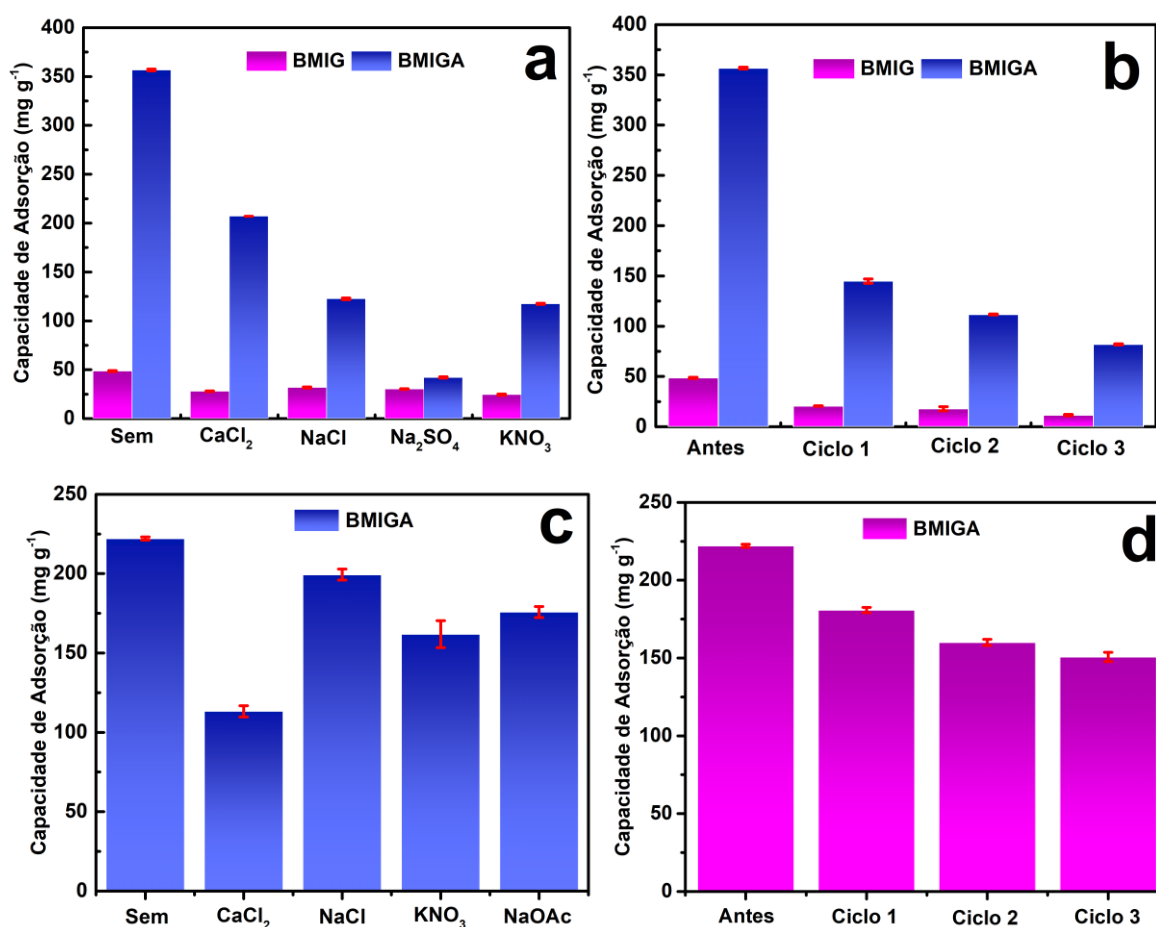
A pesquisa de Nure e colaboradores [188] apresentou que a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da dosagem ocorre porque, em dosagens mais baixas, os sítios ativos permanecem totalmente expostos e, portanto, são ocupados pelo excesso de íons Cr(VI) e Pb(II) presentes em solução, resultando na saturação da superfície e no aumento da capacidade de adsorção. Com o aumento da dosagem, a área superficial das amostras de BMIG e BMIGA pode diminuir, o que resulta em um menor número de íons ocupando os sítios ativos e, conseqüentemente, na redução da capacidade de adsorção.

4.2.5. Estudos de regeneração do adsorvente e adsorção com concomitantes

Os resultados dos testes de regeneração para os materiais adsorventes BMIG e BMIGA mostraram que o tratamento com ácido nítrico resultou em dessorção máxima de 57,6% e 59,4%, respectivamente para íons Cr(VI) (Figura 18b) e uma dessorção máxima de 81,6% para Pb(II) (Figura 18d). Uma redução na adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) também foram observados após dois ciclos adicionais. Essas reduções podem ser atribuídas à diminuição do número de sítios ativos disponíveis para a adsorção dos íons metálicos [189]. A literatura sugere que, após múltiplos ciclos de adsorção e regeneração, a capacidade de adsorção dos adsorventes diminui devido à ocupação irreversível de alguns sítios ativos por íons, por compostos que não podem ser facilmente removidos ou também pelo processo de lixiviação deste sítios ativos [190,191].

A análise XPS das amostras BMIG e BMIGA (item 4.3) mostrou uma redução na quantidade de grupos funcionais oxigenados após a adsorção, destacando a importância desses grupos na capacidade máxima de adsorção, principalmente após adsorção dos íons Cr(VI) que pode ser relacionada com a redução a íons Cr(III). Assim, o uso contínuo dos adsorventes BMIG e BMIGA em ciclos longos pode diminuir a capacidade máxima de adsorção devido à redução dos grupos funcionais responsáveis pelas interações entre os íons de cromo e chumbo.

Figura 18 – Resultados das adsorções na presença de outros íons e dos testes de regeneração: íons Cr(VI) (a–b) e íons Pb(II) (c–d) ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Cr(VI) e Pb(II), em pH 2,0 e 6,0, com dosagem de BMIG e BMIGA de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $0,25 \text{ g L}^{-1}$, em 150 rpm, por 18 h de agitação).

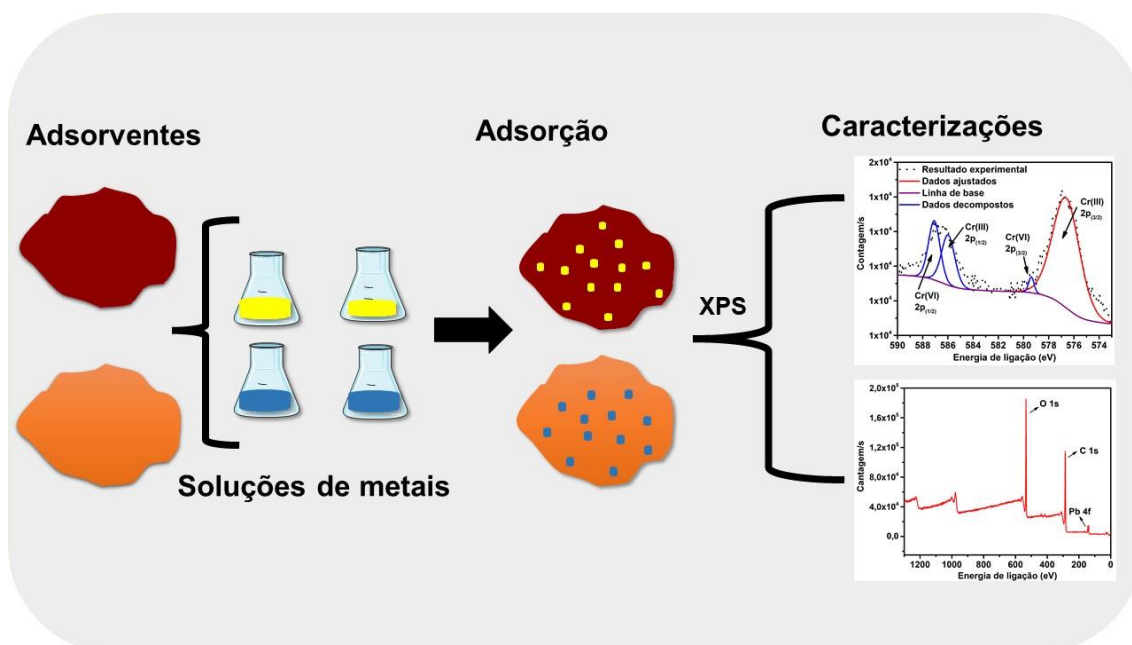


O efeito de íons coexistentes na capacidade de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) foi estudado adicionando-se soluções de concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 , NaCl, Na_2SO_4 e KNO_3 e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 , NaCl, KNO_3 e NaOAc a soluções contendo $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Cr(VI) e Pb(II). Esses sais foram utilizados para simular condições reais de contaminação, onde outros íons podem competir por sítios de adsorção no adsorvente [11]. Como mostrado na Figura 18a e 18c, as capacidades de adsorção de BMIG e BMIGA diminuíram na presença desses íons. No entanto, a presença de ânions como fonte de SO_4^{2-} e NO_3^- causou uma redução mais acentuada na capacidade de adsorção, especialmente para a amostra BMIGA (Figura 18a). Esta amostra apresentava uma maior quantidade de cargas positivas na superfície em pH 2,0, resultando na competição de SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- com os íons Cr(VI) nas formas HCrO_4^- e H_2CrO_4 pelos sítios ativos de adsorção [192]. Esse mesmo comportamento foi

observado em estudos com materiais adsorventes derivados de nanofibras óxido de zircônio e polivinilpirrolidona [193–195]. Em outro trabalho foi relatado que a redução da adsorção na presença de íons SO_4^{2-} poderia ser explicada pela semelhança com o CrO_4^{2-} , como geometria tetraédrica e propriedades químicas parecidas, resultando em interações eletrostáticas favoráveis e ligações de hidrogênio [195].

A seletividade no processo de adsorção para os íons Pb(II) apresentada na Figura 18c mostra que a capacidade de adsorção diminui de 222,14 para 113,12 mg g^{-1} , aproximadamente 49,0% na presença de íons Ca^{2+} e Cl^- . Essa diminuição está relacionada com a presença de íons Ca^{2+} que competem com os íons Pb^{2+} e aos sítios ativos do material adsorvente devido a carga semelhante $\text{Ca}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ [196,197]. Outros íons como Na^+ , K^+ , NO_3^- e $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ provocam um efeito menor na capacidade de adsorção, obtendo valores de 199,52, 162,19 e 176,18 mg g^{-1} , respectivamente. Esse efeito é devido ao menor potencial competitivo desses íons, tanto por apresentarem cargas unitárias, quanto por seu menor caráter de complexação com os grupos ativos presentes no adsorvente. Além disso, a menor densidade de carga dos íons monovalentes reduz sua afinidade eletrostática, contribuindo para uma interferência menos significativa no processo de adsorção seletiva de Pb^{2+} [198].

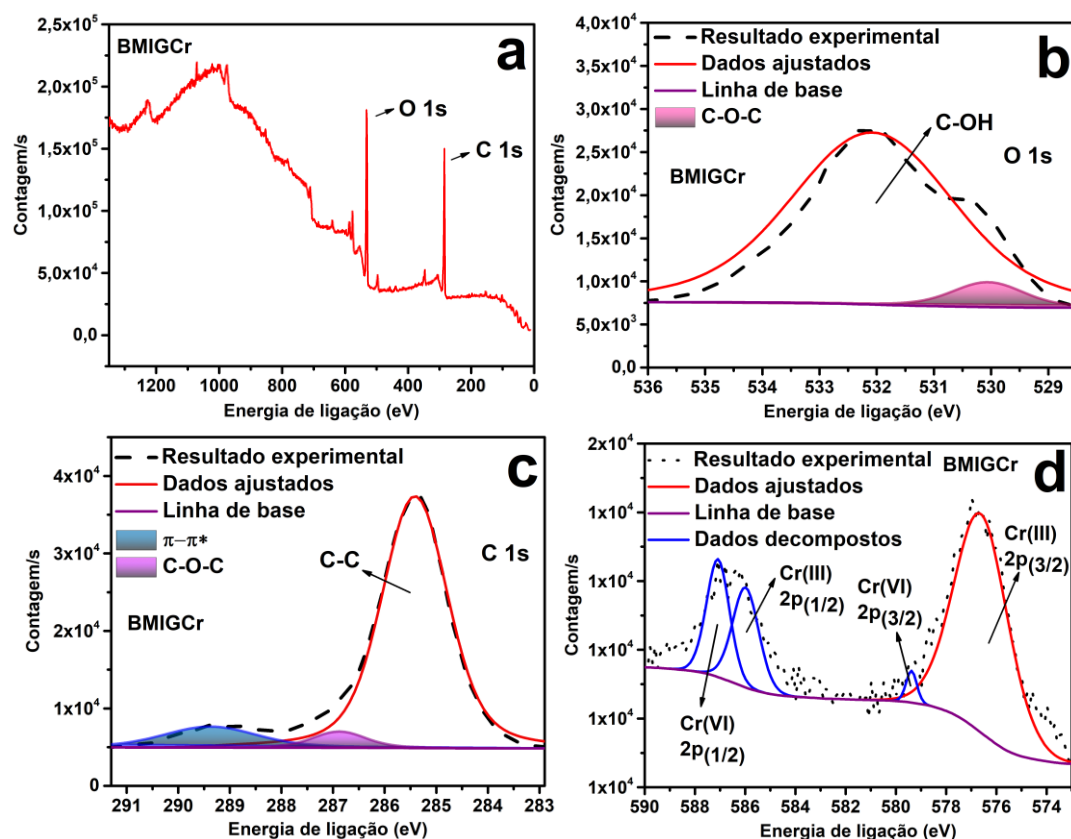
4.3. Caracterizações das amostras após os processos de adsorção com íons metálicos Cr(VI) e Pb(II)



4.3.1. Espectrômetro fotoelêtron excitado por raios X (XPS) após adsorção

O processo de adsorção de íons metálicos pode envolver interações intermoleculares e mecanismos de oxidação e redução. A técnica de XPS permite a investigação das possíveis mudanças nos grupos funcionais depois da adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) [199]. As Figuras 19a-d apresentam os espectros de XPS após adsorção dos íons Cr(VI) com a BMIG.

Figura 19 – Espectros de XPS da BMIG com adsorção de íons Cr(VI) em condições de remoção de pH 2,0 com concentração de 200,0 mg L⁻¹ sob agitação de 150 rpm em 18h; a) espectro total de XPS; b) deconvoluções do pico de O 1s; c) deconvoluções do pico de C 1s e d) deconvoluções do pico de Cr 2p.



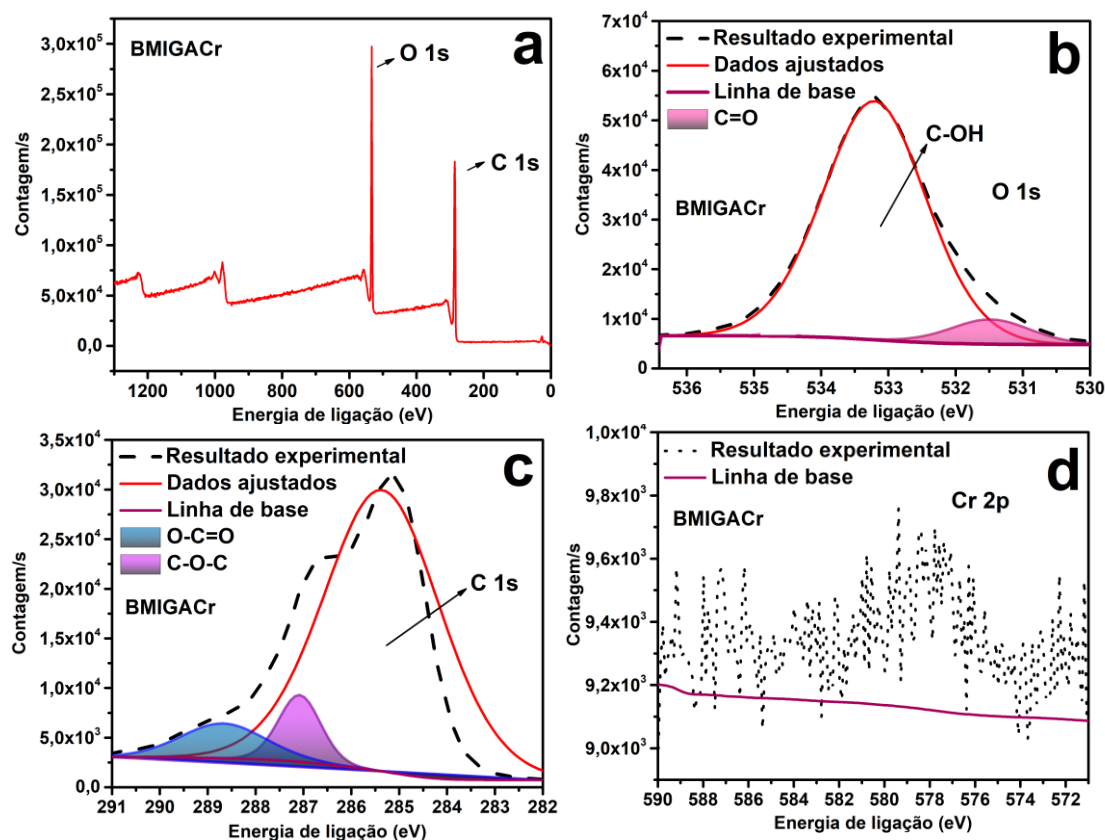
A Figura 19a mostra o espectro total após a adsorção de íons Cr(VI) com a biomassa BMIG, sendo possível analisar a presença predominante dos picos de oxigênio e carbono. O espectro de oxigênio na Figura 19b apresenta picos de grupos oxigenados que estavam presentes no seu precursor (item 4.1.5). Após

o processo de adsorção, os picos apresentaram reduções devido às reações redox entre C-OH, C-O-C e os íons Cr(VI), formando íons de Cr(III) que foram encontrados nos picos divididos de Cr 2p na Figura 19d [200]. Os percentuais dos picos de C-OH e C-O-C na Figura 18b apresentaram valores de 28,9% e 0,2%, respectivamente, que foram menores em relação ao precursor BMIG sem adsorção (item 4.1.5).

Os picos de π - π^* e C-O-C presentes na Figura 19c também apresentaram reduções em seus percentuais em comparação com seu precursor. Após a adsorção, os valores de cada pico diminuíram de 0,7% para 0,5% e de 0,7% para 0,6%, respectivamente, o que pode ser atribuído a reações de redução das duplas ligações e grupos funcionais como éter [201]. O pico presente de C-C apresentou um aumento no percentual de 53,6% para 59,6%, o que pode ser um indício da redução das duplas ligações através do processo de redução dos íons Cr(VI) para Cr(III) [202].

Essas evidências dos mecanismos de adsorção com íons Cr(VI) também foram apresentadas no trabalho de Wang e colaboradores [203], que realizaram adsorção de íons Cr(VI) com carvões ativados por madeira. As deconvoluções dos picos de Cr 2p apresentaram os picos de Cr(III) e Cr(VI), sendo o pico de Cr(III) em maior percentual. A notação 2p(1/2) e 2p(3/2) representa os orbitais da camada 2p do átomo de cromo com seus respectivos momentos de *spin* 1/2 e 3/2. As Figuras 19a-d apresentam os resultados dos XPS após a adsorção de íons Cr(VI) com a BMIGA.

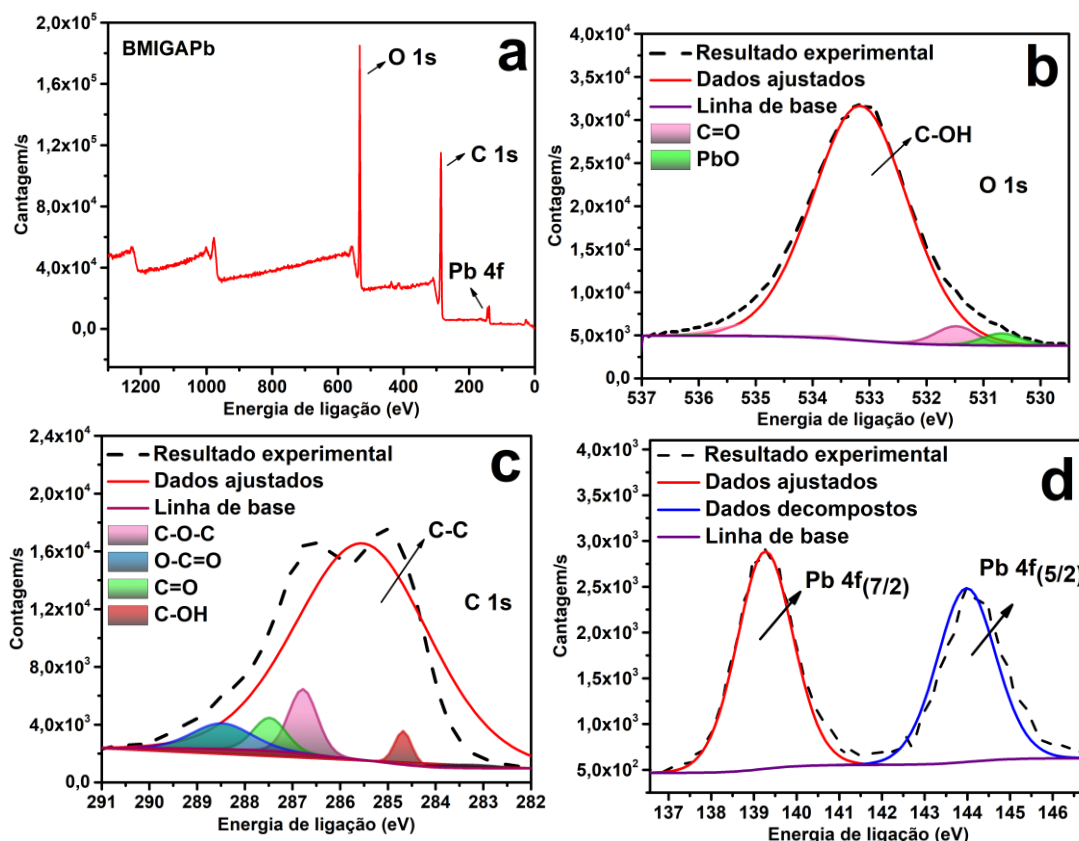
Figura 20 – Espectros de XPS da biomassa ativada BMIGA com adsorção de íons Cr(VI) em condições de remoção de pH 2,0 com concentração de 200,0 mg L⁻¹ sob agitação de 150 rpm em 18h; a) espectro total; b) deconvoluções do pico de O 1s; c) deconvoluções do pico de C 1s e d) deconvoluções do pico de Cr 2p.



Os resultados apresentados na Figura 20a mostram os picos característicos de C 1s e O 1s. Após o processo de adsorção, a Figura 20b apresenta os picos da deconvolução do O 1s em C-OH (533,21 eV) e C=O (531,43 eV) [204]. O mecanismo de adsorção promoveu o aumento do grupo funcional C=O presente no precursor BMIGA após os íons Cr(VI) entrarem em contato. Outras evidências das reações redox foram analisadas na Figura 20c, que apresentou a ausência do pico de C-OH (285,08 eV), a diminuição da intensidade do pico de C-O-C (287,08 eV) e o aumento na intensidade do pico de O-C=O (288,68 eV) em relação ao seu precursor BMIGA sem adsorção, obtidos da deconvolução de C 1s (item 4.1.5). A oxidação dos grupos C-OH para C=O, pode evidenciar a presença dos íons Cr(VI) reduzidos para íons Cr(III). A

Figura 20d expressa a região de energia que apresentou resultados inconclusivos sobre a presença de Cr(VI) ou Cr(III). A caracterização será realizada novamente para obter informações definitivas sobre os íons cromo. As Figuras 21a-d apresentam os espectros de XPS após adsorção dos íons Pb(II).

Figura 21 – Espectros de XPS da biomassa ativada com adsorção de íons Pb(II) em condições de remoção de pH 6,0 com concentração de 200,0 mg L⁻¹ sob agitação de 150 rpm em 3h; ; a) espectro total; b) deconvoluções do pico de O 1s; c) deconvoluções do pico de C 1s e d) deconvoluções do pico de Pb 4f.

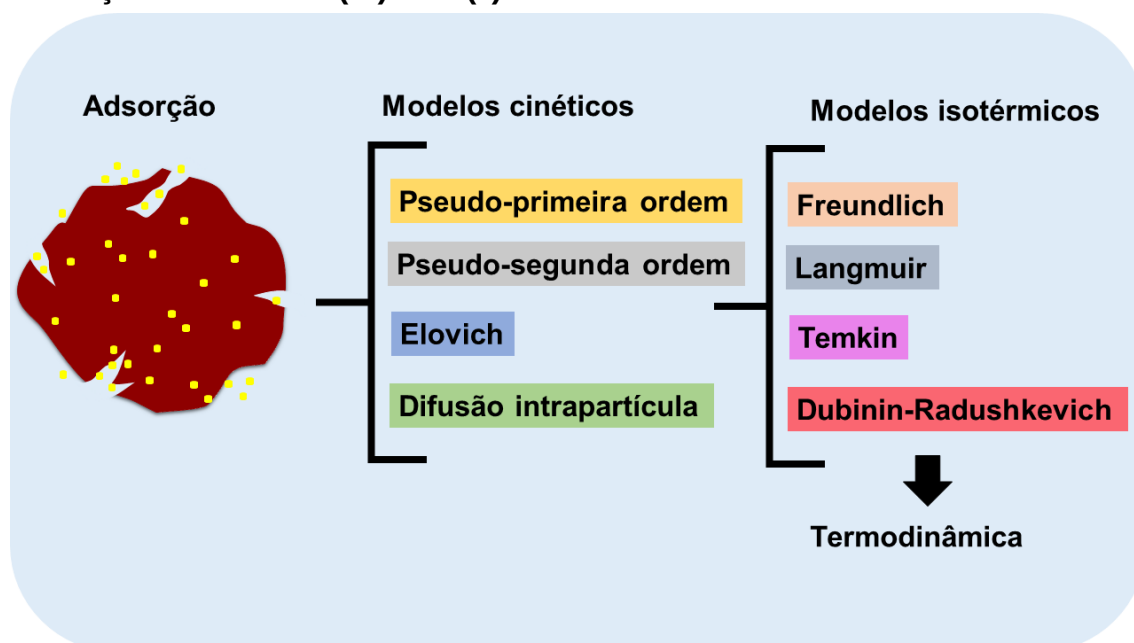


A Figura 21a apresenta o resultado do espectro total após a adsorção dos íons Pb(II), mostrando os picos característicos de O 1s, C 1s e Pb 4f [205]. A Figura 21b mostra as deconvoluções do pico O 1s, que apresentou picos referentes aos grupos C=O (531,48 eV), PbO (530,68 eV) e C-OH (533,18 eV) [206,207]. Nas deconvoluções do pico C 1s (Figura 21c), foram apresentadas algumas mudanças em relação ao seu precursor BMIGA. Os picos referentes a C-O-C (286,78 eV), O-C=O (288,58 eV), C=O (287,48 eV) e C-OH (284,68 eV) foram detectados. Após o processo de adsorção, ocorreram mudanças nas energias dos picos dos grupos C-OH e C-O-C, que passaram de 285,05 eV e 286,88 eV para 284,68 eV e 286,78 eV, respectivamente [206]. Essas mudanças

podem estar associadas à interação dos íons Pb(II) com esses grupos funcionais, formando complexos estáveis [205]. Outra mudança foi o aparecimento do pico em 287,48 eV, que corresponde ao grupo C=O, devido à possível entrada do íon acetato. O pico é apresentado após a adsorção.

Na Figura 21d, a deconvolução do pico Pb 4f_(7/2) forneceu outro pico referente a Pb 4f_(5/2) em 143,98 eV, indicando a presença de íons Pb na superfície do material após a adsorção [208]. A pesquisa de Wang e colaboradores [209] também analisou mudanças nos grupos funcionais oxigenados após o processo de adsorção de íons Pb(II) utilizando biocarvão derivado do mel natural. Os picos atribuídos aos grupos C=O e C-OH apresentaram mudanças em suas energias de ligação, que foram inferidos como os principais sítios de ligação dos íons Pb(II).

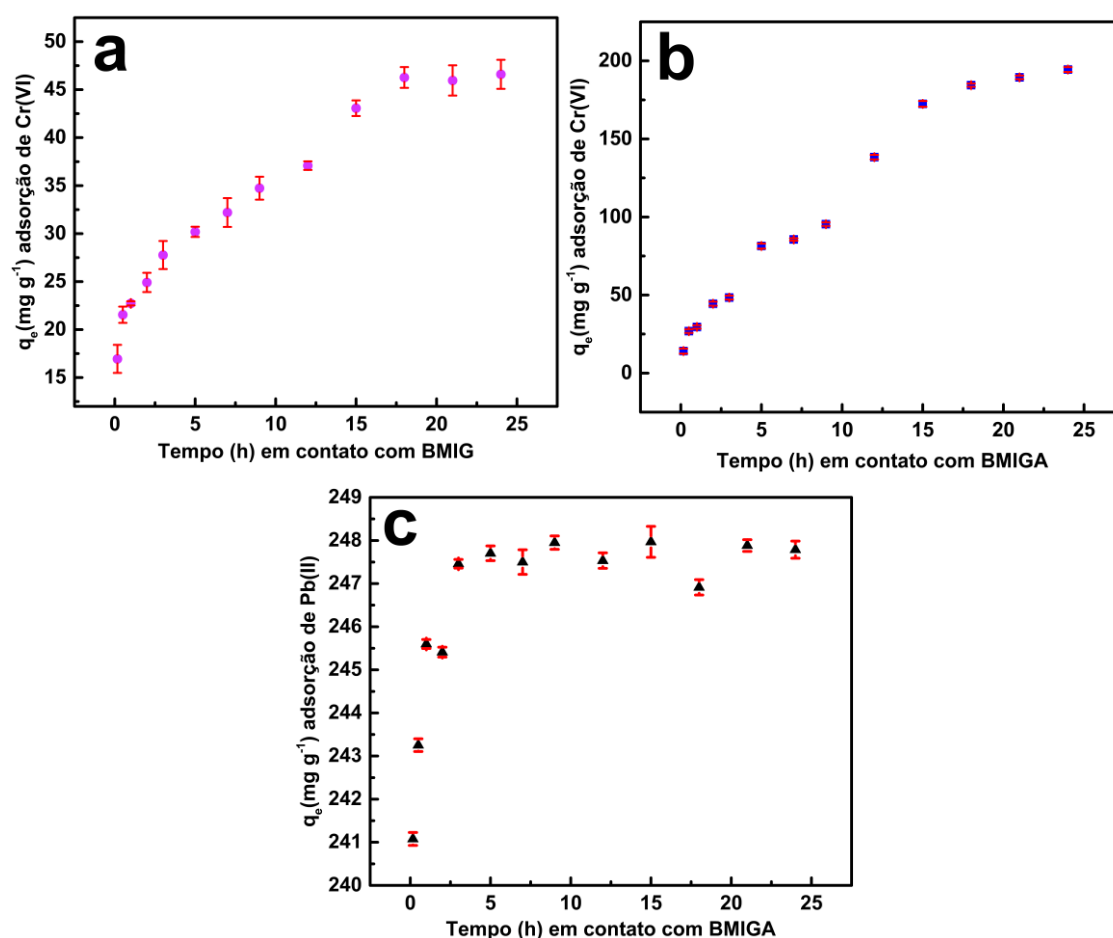
4.4. Estudos dos modelos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II)



4.4.1. Análise cinética dos adsorventes BMIG e BMIGA

A cinética da adsorção constitui um dos parâmetros fundamentais para a compreensão da taxa de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II), possibilitando a obtenção de informações como o tempo necessário para um analito atingir o equilíbrio na superfície de um adsorvente e adquirir informações dos mecanismos de transferência de massa [67]. Conforme evidenciado nas Figuras 22a e 22b, observa-se que o processo de adsorção persiste para tempos de contato superiores a 3 h, estendendo-se até atingir o estado de equilíbrio cinético.

Figura 22 – Resultados das cinéticas de adsorção: (a-b) adsorventes BMIG e BMIGA sob condições de pH 2,0, concentração de íons Cr(VI) de 200,0 mg L⁻¹ com dosagem de 1,0 g L⁻¹ e 0,2 g L⁻¹ respectivamente e (c) adsorvente BMIGA sob condição de pH 6,0, concentração de íons Pb(II) de 200,0 mg L⁻¹ com dosagem de 0,2 g L⁻¹ (velocidade de 150 rpm em 25 °C).



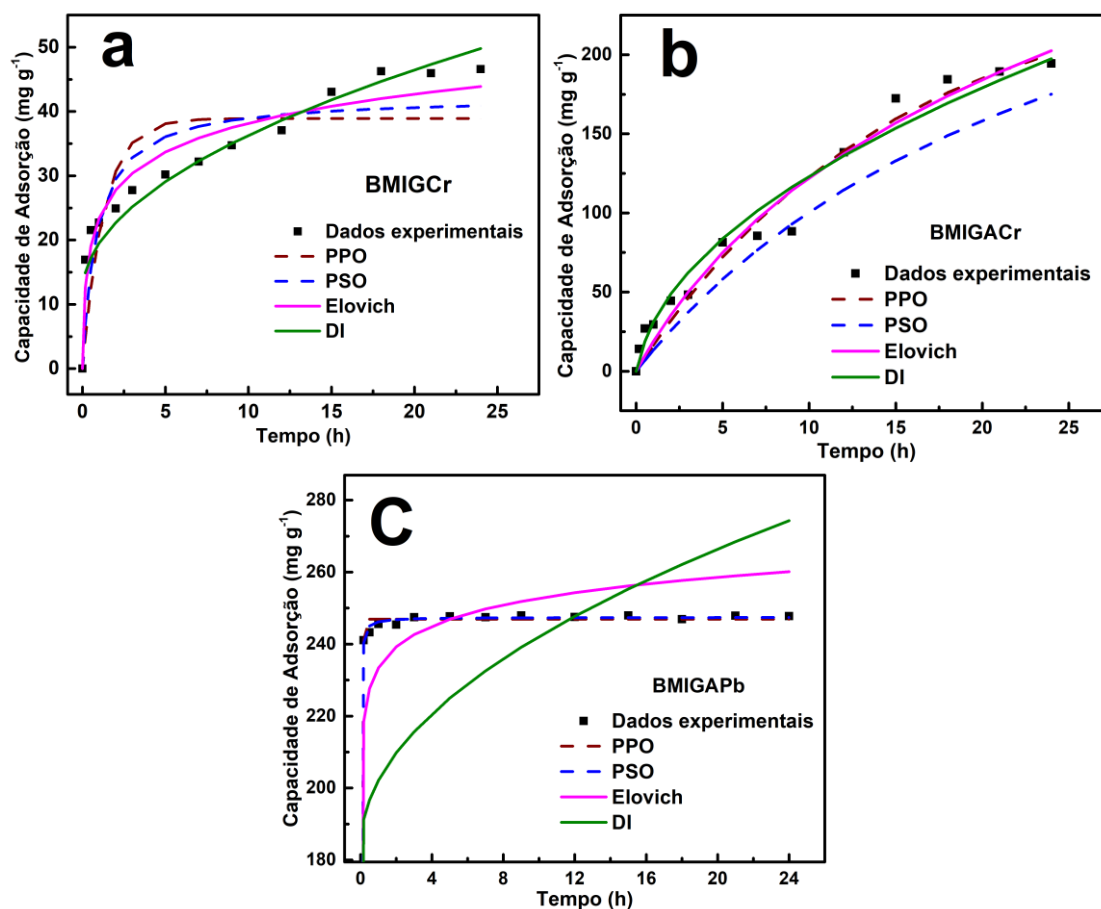
A Figura 22a demonstra que a taxa de adsorção do material adsorvente BMIG atingiu o equilíbrio cinético em 18 h. Esse comportamento também foi observado na amostra BMIGA, que alcançou a taxa máxima de adsorção de íons Cr(VI) em 18 h. Embora as amostras tivessem taxas de adsorção iniciais semelhantes, a capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio em 18 h (q_t) diferiu significativamente, totalizando $46,2 \text{ mg g}^{-1}$ para BMIG e $184,4 \text{ mg g}^{-1}$ para BMIGA. Esse comportamento de cinética de adsorção similar pode estar relacionado às estruturas de poros semelhantes entre os adsorventes. No item 4.1.3, o volume de poro apresenta valores de $0,102 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,170 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para os adsorventes BMIG e BMIGA, respectivamente. Essas propriedades podem justificar os tempos de cinética de adsorção semelhantes, mesmo com capacidades de adsorção distintas. Isso se deve à modificação dos sítios ativos durante a ativação química, que alterou a composição elementar dos materiais adsorventes, conforme apresentado no item 4.1.8. O trabalho de Bhattacharya e colaboradores [210] utilizou diferentes adsorventes para a remoção de íons Zn(II) e demonstrou que alguns materiais, como a alumina ativada e a casca de neem, apresentaram a mesma taxa cinética, atingindo o equilíbrio químico após 4 h de contato.

A adsorção dos íons Pb(II) de acordo com a Figura 22c apresentou equilíbrio cinético no tempo de 3 h com capacidade de adsorção de $247,4 \text{ mg g}^{-1}$, sendo um processo mais rápido em relação à adsorção dos íons Cr(VI). Essas diferenças nas taxas de adsorção podem sugerir diferenciados mecanismos de adsorção para cada íon. Xia e colaboradores [211] observaram que o tempo de equilíbrio cinético foi mais rápido para os íons Pb(II) em menos de 2 minutos e mais de 12 h para os íons Cr(VI), apresentando também maior capacidade de adsorção para os íons Pb(II). Esse resultado foi associado a processos de complexação para íons Cr(VI) e íons Pb(II). Porém, para compreender os fatores envolvidos na cinética química é preciso aplicar os modelos matemáticos presentes na literatura [67].

4.4.2. Utilização de modelos matemáticos na análise dos resultados cinéticos

A literatura descreve alguns modelos de cinética química, como de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich, Difusão Intrapartícula (ID). No presente trabalho foi abordado o uso do tratamento não linear usando o programa Matlab®, que fornece também as funções soma dos erros quadráticos (SSE), quadráticos médios (RMSE) e coeficiente de correlação (R^2). Para obter os dados linear, foi utilizada a regressão dos dados experimentais que estão presentes nos Apêndices 9.2, 9.3 e 9.4. As Figuras 23a-23c mostram os dados experimentais ajustados aos modelos não linearizados aplicados para os adsorventes de BMIG e BMIGA, BMIGA com os íons de Cr(VI) e Pb(II).

Figura 23 – Ajustes não linearizados dos modelos de cinética de adsorção; a) BMIG com íons Cr(VI); b) BMIGA com íons Cr(VI) e c) BMIGA com íons Pb(II).



Os parâmetros dos modelos cinéticos e as funções erros obtidos dos ajustes não linear e linear dos dados experimentais de cinética de adsorção das amostras dos analitos nos adsorventes BMIG e BMIGA estão apresentados nas Tabelas 12 e 13. Em todos os modelos, as funções de erros, coeficiente de R^2 , qui-quadrado (χ^2), SSE e RMSE foram calculados com a finalidade de avaliar o ajuste dos parâmetros dos modelos. As equações das funções erros estão apresentadas no Anexo 8.1.

Os resultados presentes nas Tabelas 12 e 13 mostram os ajustes realizados para os dados de cinética de adsorção utilizando a biomassa de origem da ingá BMIG com íons Cr(VI). De acordo com os dados obtidos, os dados experimentais se ajustaram ao modelo de *Elovich* com ajuste não linear apresentando um valor de $R^2 = 0,9428$, o ajuste não linear de Elovich também apresentou valores consideráveis de χ^2 , SSE e RMSE comparados com os demais modelos utilizados. O modelo de Elovich é utilizado quando o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e a taxa de adsorção diminui com o tempo de contato (Figura 23a) o que é comum quando a adsorção depende da difusão intraporosa [70]. O modelo apresenta os parâmetros α que é a constante inicial de adsorção e β que prevê a taxa de dessorção [212]. Algumas pesquisas com adsorção de metais obtiveram o modelo de Elovich como melhor ajuste dos dados experimentais. Por exemplo, Zhang e colaboradores [213] desenvolveram materiais adsorventes à base de cálcio e utilizaram para remoção de íons Cr(VI). Os dados experimentais de cinética de adsorção foram ajustados ao modelo de Elovich, o que corroborou para concluir a natureza química ou quimiossorção de adsorção.

Tabela 12. Resultados dos modelos de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) não linear e linear da amostra de BMIG.

Modelos	Parâmetros	
	Não linear	Linear
Pseudo-primeira ordem	$q_1 = 38,9 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,7761 \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,6995$ $\chi^2 = 48,80$ $SSE = 627,28$ $RMSE = 7,23$	$q_1 = 11,3 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0096 \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,1634$ $\chi^2 = 42950,24$ $SSE = 14497,58$ $RMSE = 1035,54$
Pseudo-segunda ordem	$q_2 = 42,3 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0270 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,8196$ $\chi^2 = 23,96$ $SSE = 376,53$ $RMSE = 5,60$	$q_2 = 47,9 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0126 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,9779$ $\chi^2 = 51,33$ $SSE = 446,08$ $RMSE = 31,86$
Elovich	$\alpha = 29,94 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $\beta = 0,1537 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,9428$ $\chi^2 = 4,41$ $SSE = 119,29$ $RMSE = 3,15$	$\alpha = 43,83 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $\beta = 0,1374 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,8523$ $\chi^2 = 9812,90$ $SSE = 1252,87$ $RMSE = 9,81$

Tabela 13. Resultado do modelo de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) de Difusão Intrapartícula não linear e linear da amostra de BMIG.

Modelos	Parâmetros	
	Não linear	
Difusão Intrapartícula	$C_{ID} = 11,7 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 7,77 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,9031$ $\chi^2 = 2,83$ $SSE = 202,22$ $RMSE = 4,10$	
	Linear Ajuste linear 1 $C_{ID} = 14,9 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 7,44 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,8538$ $\chi^2 = 1112,77$ $SSE = 2231,25$ $RMSE = 19,28$	
	Ajuste linear 2 $C_{ID} = 18,1 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 5,46 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,9937$ $\chi^2 = 117,95$ $SSE = 520,38$ $RMSE = 13,17$	
	Ajuste linear 3 $C_{ID} = 31,9 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 3,06 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,5399$ $\chi^2 = 20,54$ $SSE = 607,82$ $RMSE = 12,32$	

As Tabelas 14 e 15 apresentam os ajustes para o adsorvente com ativação química BMIGA, os dados experimentais apresentou melhor ajuste ao modelo de *Elovich* que corrobora com mecanismo de adsorção com íons Cr(VI),

mesmo depois da ativação química, continua como sendo um processo de quimissorção, mostrando que a quantidade de oxigênio promove maiores capacidade de adsorção. Porém, os parâmetros α e β apresentaram valores diferentes da adsorção com o adsorvente BMIG. Na Tabela 12, os valores para o adsorvente BMIG mostrou ser maiores em relação aos apresentados na Tabela 14 para o adsorvente BMIGA.

O parâmetro α é a taxa inicial de adsorção, indicando a quantidade adsorvida nas primeiras unidades de tempo. Um valor alto de α indica uma adsorção rápida no início do processo, o que pode ser característico de quimissorção com sítios ativos de alta energia. O parâmetro β está relacionado à energia de ativação do processo de adsorção e à heterogeneidade da superfície do adsorvente [214]. Um valor alto de β indica uma superfície mais heterogênea e um processo de adsorção com maior energia de ativação, características frequentes em sistemas de quimissorção [213]. Assim, o adsorvente BMIGA apresenta uma adsorção mais rápida no início do contato com íons Cr(VI) como é apresentado na Figura 23b e uma menor heterogeneidade da superfície, pois o valor de α e de β quando comparado com os valores na Tabela 12 do adsorvente BMIG é maior e menor, respectivamente.

Tabela 14. Resultados dos modelos de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) não linear e linear da amostra de BMIGA.

Modelos	Parâmetros	
	Não linear	Linear
Pseudo-primeira ordem	$q_1 = 248,0 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0687 \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,9675$ $\chi^2 = 111,15$ $SSE = 1,92$ $RMSE = 12,66$	$q_1 = 2,4 \times 10^{44} \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,6707 \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,2944$ $\chi^2 = 2,13 \times 10^{45}$ $SSE = 3,99 \times 10^{88}$ $RMSE = 2,85 \times 10^{88}$
Pseudo-segunda ordem	$q_2 = 371,5 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0001 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,9680$ $\chi^2 = 199,96$ $SSE = 1,89$ $RMSE = 12,55$	$q_2 = 250,0 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0006 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,8043$ $\chi^2 = 51,33$ $SSE = 874,50$ $RMSE = 24,99$
Elovich	$\alpha = 240,34 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $\beta = 0,0077 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,9689$ $\chi^2 = 82,88$ $SSE = 1,84$ $RMSE = 12,38$	$\alpha = 247,53 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $\beta = 0,0243 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,8169$ $\chi^2 = 1382,31$ $SSE = 26431,51$ $RMSE = 43,45$

Tabela 15. Resultado do modelo de cinética química da adsorção de íons Cr(VI) de Difusão Intrapartícula não linear e linear da amostra de BMIGA.

Modelos	Parâmetros	
	Não linear	
Difusão Intrapartícula	$C_{ID} = -11,4 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 42,63 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,9638$ $\chi^2 = 31,57$ $SSE = 2,14$ $RMSE = 13,37$	
	Linear Ajuste linear 1 $C_{ID} = 240,1 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 4,01 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,7444$ $\chi^2 = 243,46$ $SSE = 655,20$ $RMSE = 12,79$	
	Ajuste linear 2 $C_{ID} = 247,4 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 0,05 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = -0,9132$ $\chi^2 = 8,19$ $SSE = 2707,28$ $RMSE = 30,04$	
	Ajuste linear 3 $C_{ID} = 247,9 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = -0,07 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = -0,2257$ $\chi^2 = -144,60$ $SSE = 18104,08$ $RMSE = 54,93$	

Os resultados da cinética de adsorção dos íons de Pb(II) apresentados nas Tabelas 16 e 17 mostram que a biomassa ativada BMIGA foi melhor ajustada no modelo de *pseudo-segunda ordem*. As funções de erros como χ^2 , SSE e

RMSE apresentaram menores valores, o valor de $R^2 = 0,9998$ foi o melhor dos ajustes não linearizados. A mudança do ajuste do modelo em relação ao de adsorção de íons Cr(VI) é devido às mudanças das propriedades físico-químicas de adsorção envolvendo os íons de Pb(II) e o adsorvente BMIGA. Fodil e colaboradores, utilizaram um adsorvente de resíduos de azeitonas para adsorção de íons Pb(II), e os dados experimentais se ajustaram melhor ao *modelo de pseudo-segunda ordem* [215].

O modelo de pseudo-segunda ordem foi aplicado pela primeira vez para descrever a taxa de adsorção de íons Pb(II) em adsorvente de turfa originado de materiais vegetais [216]. Em geral, o modelo de pseudo-segunda ordem contribui com a descrição que o material adsorvente é abundante em sítios ativos. Portanto, a cinética de adsorção com íons Pb(II) e o adsorvente BMIGA é regida pela interação dos sítios ativos. Essa observação foi analisada na pesquisa de Shi e colaboradores que desenvolveram um material adsorvente à base de celulose modificado com ácido sulfâmico para adsorção de íons Pb(II) e corante azul de metileno. A adsorção de íons Pb(II) atingiu o equilíbrio em um tempo de 50 minutos com capacidade de adsorção de $112,1 \text{ mg g}^{-1}$. Os dados experimentais foram melhor ajustados ao *modelo de pseudo-segunda ordem*, assumindo um processo químico pela interação entre os cátions (Pb(II)) e a parte aniônica presente no material adsorvente [217].

A pesquisa de Pujari e colaboradores também utilizou íons Pb(II) para serem adsorvidos com materiais adsorventes de origem de geopolímeros e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo de adsorção também pode ocorrer por sítios ativos que envolvem interações entre os íons de Pb(II) e o adsorvente. O tempo de equilíbrio químico foi de 120 minutos com capacidade de adsorção de $68,4 \text{ mg g}^{-1}$ [218]. No presente trabalho, o tempo de equilíbrio de adsorção foi de 180 minutos, porém o material desenvolvido apresentou capacidade superior de adsorção de $247,4 \text{ mg g}^{-1}$ quando comparado com outros trabalhos utilizando biomassas ou materiais adsorventes sintetizados [215,219,220].

Tabela 16. Resultados dos modelos de cinética química da adsorção de íons Pb(II) não linear e linear da amostra de BMIGA.

Modelos	Parâmetros	
	Não linear	Linear
Pseudo-primeira ordem	$q_1 = 246,9 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 22,46 \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,9996$ $\chi^2 = 0,0927$ $SSE = 22,90$ $RMSE = 1,38$	$q_1 = 0,95 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0717 \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,2253$ $\chi^2 = 4,36 \times 10^6$ $SSE = 7,87 \times 10^5$ $RMSE = 5,62 \times 10^4$
Pseudo-segunda ordem	$q_2 = 247,4 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,8165 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,9998$ $\chi^2 = 0,0327$ $SSE = 8,04$ $RMSE = 0,81$	$q_2 = 250,0 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,5333 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $R^2 = 0,9999$ $\chi^2 = 0,3009$ $SSE = 74,81$ $RMSE = 5,34$
Elovich	$\alpha = 1,02 \times 10^{13} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $\beta = 0,1192 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,9714$ $\chi^2 = 3,11 \times 10^{18}$ $SSE = 1,49$ $RMSE = 11,14$	$\alpha = 73,19 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $\beta = 0,0823 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,0045$ $\chi^2 = 1202096,40$ $SSE = 558054,8$ $RMSE = 207,18$

Tabela 17. Resultado do modelo de cinética química da adsorção de íons Pb(II) de Difusão Intrapartícula não linear e linear da amostra de BMIGA.

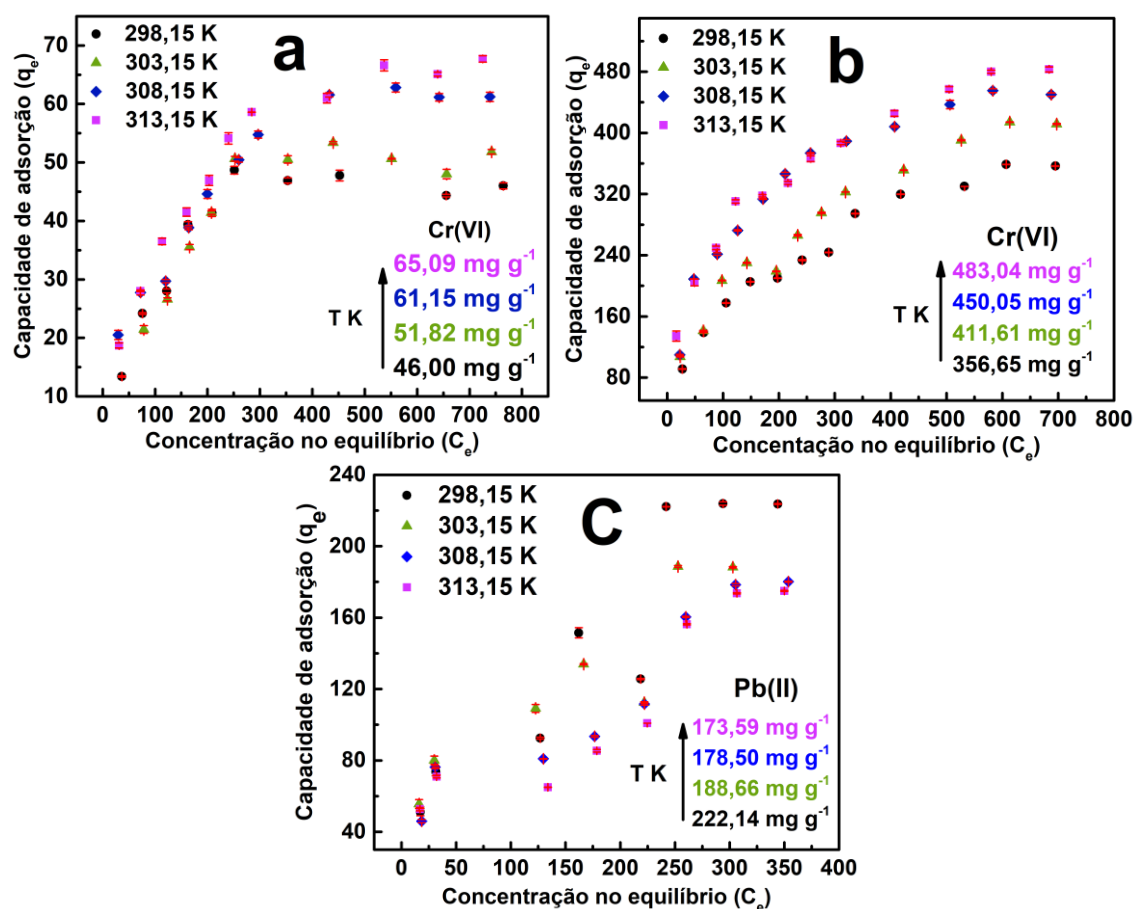
Modelos	Parâmetros	
	Não linear	
Difusão Intrapartícula	$C_{ID} = 183,6 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 18,51 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,1410$ $\chi^2 = 52,93$ $SSE = 4,47$ $RMSE = 61,07$	
	Linear Ajuste linear 1 $C_{ID} = 2,5 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 28,11 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,9756$ $\chi^2 = 196,03$ $SSE = 2482,87$ $RMSE = 20,34$	
	Ajuste linear 2 $C_{ID} = 61,0 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 9,16 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,9948$ $\chi^2 = 66,22$ $SSE = 5017,73$ $RMSE = 40,89$	
	Ajuste linear 3 $C_{ID} = 20,8 \text{ mg g}^{-1}$ $K_{ID} = 36,79 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $R^2 = 0,8597$ $\chi^2 = 612,68$ $SSE = 13965,96$ $RMSE = 59,08$	

A obtenção de outras informações como a capacidade máxima de adsorção foi determinada pelas isotermas de adsorção no item 4.4.3.

4.4.3. Estudo da Isoterma de Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície no qual os analitos são transferidos do meio fluido para a superfície do adsorvente através de interação física ou química. A isoterma de adsorção [221] é amplamente utilizada para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente. Além disso, permite obter informações sobre os mecanismos de adsorção, em conjunto com os dados cinéticos e termodinâmicos, como a adsorção química associada à formação de ligações químicas e a adsorção física relacionada às forças de van der Waals e os processos de troca iônica [66]. As Figuras 24a-c apresentam as isotermas das amostras de BMIG e BMIGA com os íons Cr(VI) e Pb(II).

Figura 24 – Resultados da influência da temperatura e concentração na capacidade de adsorção das amostras de BMIG e BMIGA com íons Cr(VI) e Pb(II); a) isotermas de íons Cr(VI) com BMIG; b) isotermas de íons Cr(VI) com BMIGA; c) isotermas de íons Pb(II) com BMIGA.



As Figuras 24a e 24b mostram o comportamento da isoterma com o aumento da temperatura de 298,15 K a 313,15 K. O aumento da concavidade da isoterma que é traduzido no aumento da capacidade de adsorção de íons Cr(VI) com os adsorventes BMIG e BMIGA. Outro fator que pode ser analisado é a elevada capacidade de adsorção de íons Cr(VI) com o adsorvente BMIGA, apresentando uma capacidade máxima de adsorção em 298,15 K de 356,6 mg g⁻¹, oito vezes a capacidade máxima com o adsorvente BMIG, que apresentou 46,0 mg g⁻¹. Esse aumento está relacionado com a natureza endotérmica ($\Delta H > 0$) do processo de adsorção entre os íons Cr(VI) e o adsorvente BMIGA apresentados no item 4.5.

O comportamento de aumento da capacidade de adsorção com a temperatura foi observado no trabalho de Li e colaboradores [222], utilizando biomassa funcionalizada com solventes eutéticos. A capacidade máxima de adsorção dos íons Cr(VI) foi de 5,5 mg g⁻¹, avaliada em temperaturas de adsorção variando de 298,15 a 553,15 K. Além disso, foram obtidas informações sobre os mecanismos de adsorção por meio da aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich.

Attia e colaboradores [223] realizaram testes de adsorção com biomassa de caroço de azeitona ativada quimicamente com ácido sulfúrico para adsorção de íons Cr(VI). A análise revelou que a adsorção da biomassa ativada foi superior ao carvão comercial ativado com ácido sulfúrico, aumentando de 25,6 para 71,4 mg g⁻¹ que corrobora a potencialidade de aplicação de materiais de origem de materiais adsorventes obtidos a partir de biomassas para remoção de íons Cr(VI) em efluentes.

A influência da temperatura no processo de adsorção também foi evidenciada na adsorção de íons Pb(II). Na Figura 24c, o processo de adsorção diminuiu com aumento da temperatura, obtendo em 298,15 K a capacidade máxima de adsorção de 222,1 mg g⁻¹. Esse comportamento foi observado na pesquisa de Al-Hamaiedh e colaboradores quando utilizaram adsorvente de origem de lama do mar morto para remoção de íons Pb(II) [224]. A capacidade máxima de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura de 298,15 K até 323,15 K. A pesquisa associou essa diminuição com a mudança das propriedades físico-químicas como movimentação das partículas dos adsorventes e alteração de pH. Khosravani e colaboradores [225] usaram um

adsorvente com estrutura orgânica covalente sulfonada denominada como TFPOTDB-SO₃H. Igualmente observaram uma diminuição da capacidade de adsorção de íons Pb(II) com aumento da temperatura. A capacidade máxima de adsorção apresentou diminuição de 500,0 mg g⁻¹ para 51,2 mg g⁻¹ com aumento da temperatura de 298,15 K até 323,15 K, ocasionando pela diminuição das interações entre metal e adsorvente.

No presente trabalho de pesquisa, para obtenção de mais informações sobre a capacidade máxima de adsorção e o mecanismo de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II), os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram aplicados nos dados experimentais.

4.4.4. Aplicação de Modelos Matemáticos na Análise dos Resultados de Isoterma de Adsorção

Os modelos de isoterma de adsorção de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Dubinin-Radushkevich, são alguns dos modelos presentes na literatura e foram empregados com o objetivo de obter o melhor ajuste aos dados experimentais. Consequentemente, fornece informações sobre o processo de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II). O tratamento não linear foi realizado utilizando o programa Matlab®, que também fornece as funções erro SSE, RMSE e R². Para obter a linearização dos dados experimentais, foi realizada a regressão dos dados experimentais presentes no Apêndice 9.5, 9.6 e 9.7. Os parâmetros obtidos através dos ajustes linear e não linear dos dados experimentais de adsorção aplicados aos modelos de isoterma de equilíbrio para os sistemas de adsorção BMIG-Cr(VI), BMIGA-Cr(VI) e BMIGA-Pb(II) estão apresentados nas Tabelas 19-24. Todos os modelos também foram avaliados usando as mesmas funções erro utilizadas na cinética de adsorção. A Figura 25 mostra os ajustes para a adsorção de íons Cr(VI) com o adsorvente BMIG. A Figura 26 apresenta os ajustes para a adsorção de íons Cr(VI) com o adsorvente BMIGA. A Figura 27 demonstra a adsorção de íons Pb(II) usando o adsorvente BMIGA.

Figura 25 – Resultados dos ajustes não lineares dos modelos de isoterma de equilíbrio da adsorção de íons Cr(VI) com o adsorvente BMIG, em diferentes temperaturas.

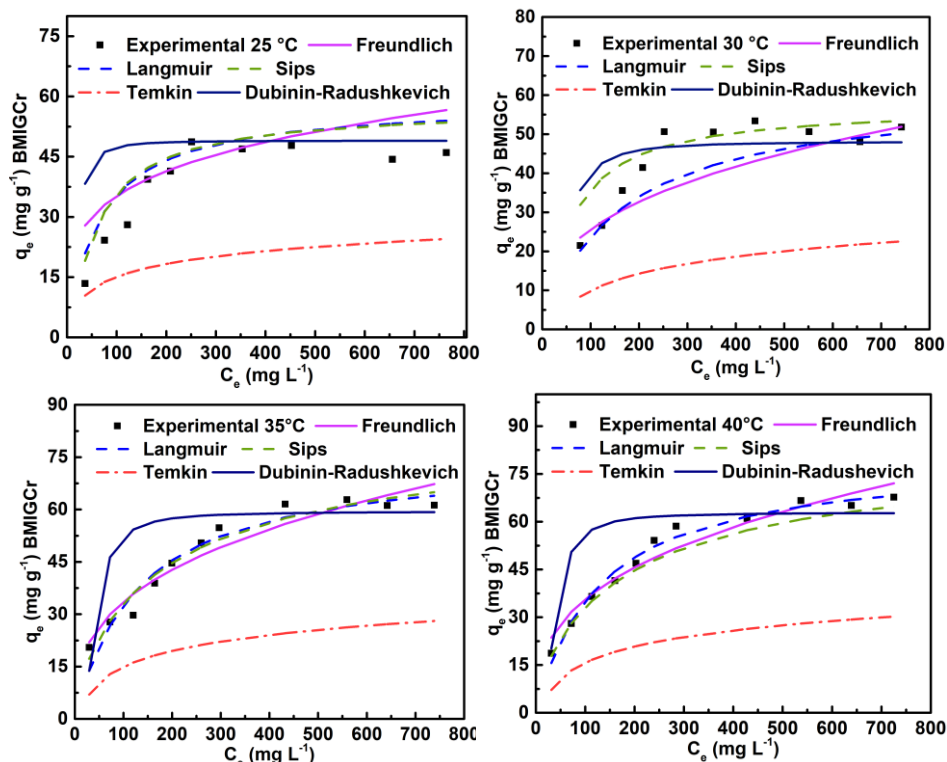


Figura 26 – Resultados dos ajustes não lineares dos modelos de isoterma de equilíbrio da adsorção de íons Cr(VI) com o adsorvente BMIGA, em diferentes temperaturas.

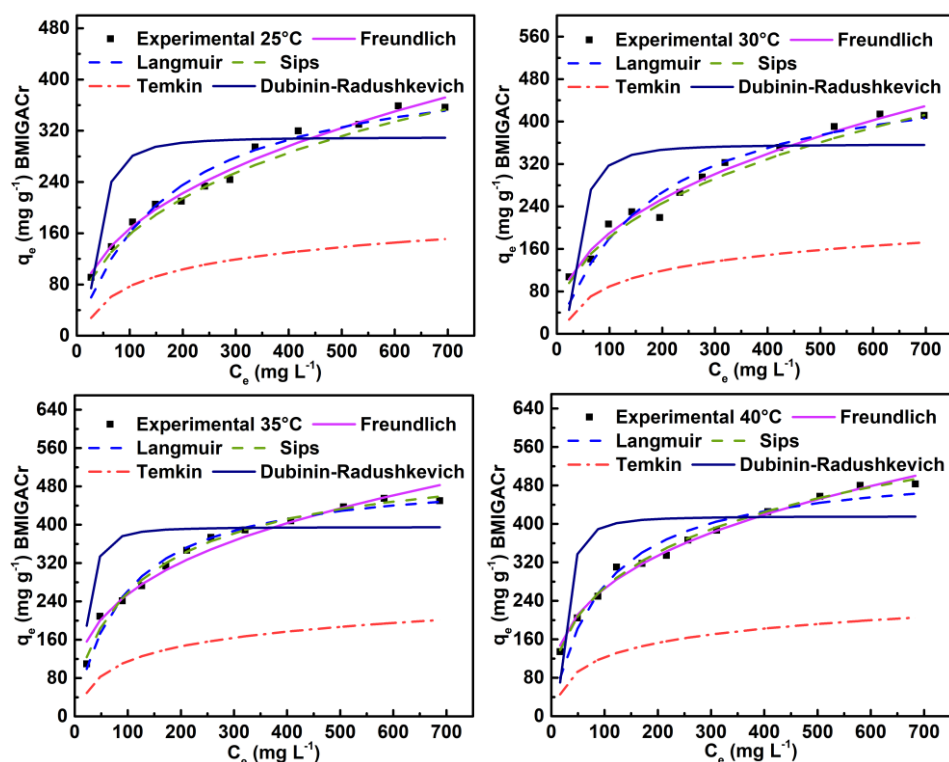
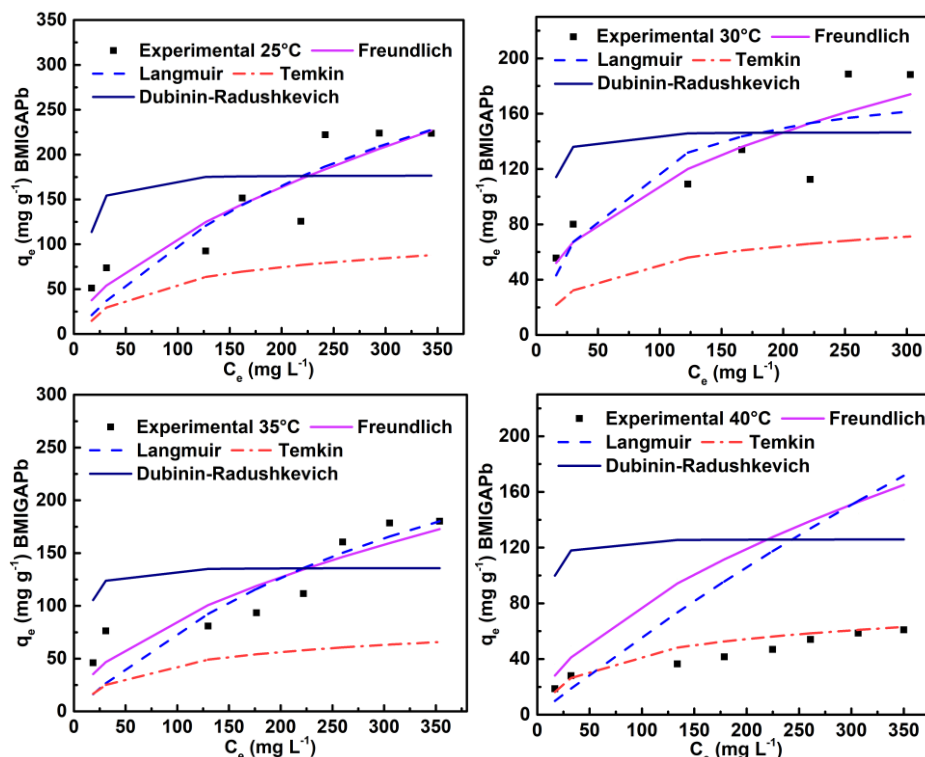


Figura 27 – Resultados dos ajustes não lineares dos modelos de isoterma de equilíbrio da adsorção de íons Pb(II) com o adsorvente BMIGA, em diferentes temperaturas.

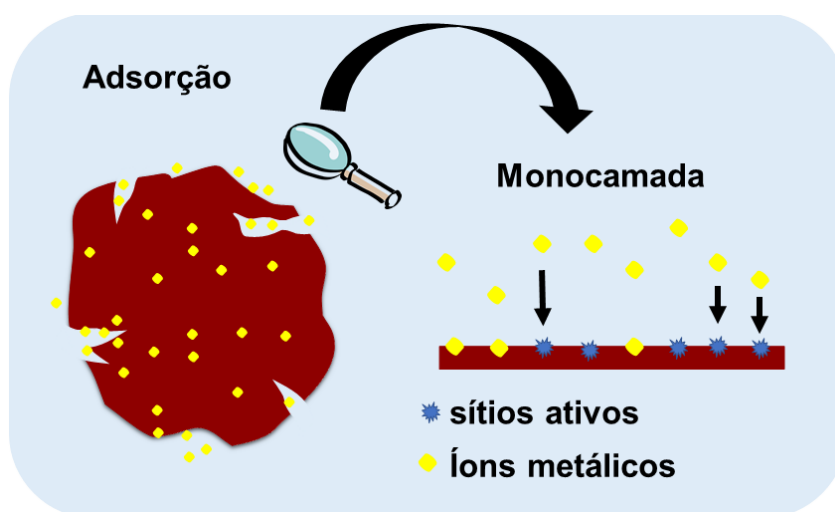


Os resultados apresentados nas Tabelas 19-20 apresentam os ajustes dos dados experimentais da adsorção de íons Cr(VI) com a biomassa BMIG. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de *Langmuir* apresentando melhores funções χ^2 , SSE e RMSE para os ajustes não linear e linear. Contudo, o ajuste não linear do modelo de *Langmuir* descreveu melhor os dados experimentais, o que reforça a não utilização de ajustes por regressão linear. Fazendo uma análise dos dados ajustados para os outros modelos, é possível verificar que os ajustes lineares apresentam elevados valores das funções erros em relação aos ajustes não lineares. A pesquisa de Guo e Wang [226] mostrou que o método de linearização do modelo de *Langmuir* pode resultar em erros de até 40,0%, levando a medições imprecisas e corroboram a utilização do método não linear.

O modelo de isoterma de adsorção de *Langmuir* considera a adsorção monocamada em superfície homogênea, em que todos os sítios de adsorção são energeticamente iguais. As interações entre as moléculas que estão sendo

adsorvidas são insignificantes [227]. A pesquisa de Aravindhan e colaboradores aborda que, após a adsorção em locais homogêneos específicos do adsorvente, o íon de cromo ocupa apenas um único local, e nenhuma adsorção adicional pode ocorrer no mesmo local [79]. Para exemplificar e compreender melhor o processo de adsorção de íons cromo na superfície do adsorvente através do modelo de Langmuir, a Figura 28 apresenta um esquema representativo do mecanismo de adsorção.

Figura 28 – Mecanismo de adsorção através do modelo isoterma de Langmuir.



Fonte: O autor.

Na Figura 28, é possível analisar que apenas um sítio ativo é ocupado por um íon de Cr(VI) e que a superfície não forma camadas de adsorção. O modelo assume que as interações entre os analitos são insignificantes para o processo de adsorção. Na literatura [228], alguns estudos sobre adsorção de íons Cr(VI) se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir. O trabalho de Al-Dalahmeh e colaboradores [229] investigou a adsorção de íons Cr(VI) utilizando biocarvão e seu precursor, a vagem de *Ceratonia siliqua*, também conhecida como alfarroba. Os dados experimentais de adsorção se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Langmuir, com coeficientes de determinação (R^2) de 0,9969 e 0,9876 para o precursor e o biocarvão obtido a 400 °C, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção foi de 90,9 e 131,5 mg g⁻¹, respectivamente. Em outro estudo sobre adsorção de íons Cr(VI), Kukic e colaboradores [230]

utilizaram a biomassa lignocelulósica de cana-de-framboesa para remoção de íons Cr(VI) em soluções aquosas. O modelo apresentou ajuste com $R^2 = 0,9960$ e capacidade de adsorção máxima de aproximadamente $37,0 \text{ mg g}^{-1}$. O trabalho de Kukic também investigou o fator de separação adimensional, R_L do modelo de Langmuir, que para os adsorventes os valores ficaram no intervalo de $0 < R_L < 1$, sendo um processo de adsorção favorável.

No presente trabalho, o valor de R_L foi obtido para interpretação do processo de adsorção, desfavorável, linear e favorável, utilizando a Equação 19. A Tabela 18 apresenta o valor de R_L do modelo de Langmuir através dos dados experimentais da adsorção com a biomassa BMIG e íons Cr(VI).

Tabela 18. Fatores de separação R_L obtidos das isotermas de Langmuir em diferentes temperaturas de adsorção para o sistema BMIG-Cr.

$R_L/25^\circ\text{C}$	$R_L/30^\circ\text{C}$	$R_L/35^\circ\text{C}$	$R_L/40^\circ\text{C}$
0,5681	0,6134	0,7246	0,7220
0,3968	0,5141	0,5681	0,5649
0,3048	0,4424	0,4672	0,4640
0,2475	0,3883	0,3968	0,3937
0,2083	0,3460	0,3448	0,3418
0,1798	0,2840	0,3048	0,3021
0,1412	0,2409	0,2732	0,2706
0,1162	0,2092	0,2083	0,2061
0,0859	0,1848	0,1782	0,1779
0,0759	0,1655	0,1582	0,1564

A Tabela 18 mostra que os valores de R_L em ambas as temperaturas foram menores que 1, que corrobora os processos de adsorção favoráveis. Yazid e colaboradores [231] realizaram adsorção de íons Cr(VI) em carvão ativado preparado a partir de cascas de nozes. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, com fator de R_L entre 0 a 1, indicando condições de adsorção favoráveis. Porém, a probabilidade de ocorrer um fator de separação adimensional com $R_L = 0$ pode ocorrer. Rohman e

colaboradores [232] obtiveram um biocarvão derivado da biomassa de algas da espécie *Chlorella pyrenoidosa* para remoção de íons Pb(II). Concluíram que o modelo de isoterma de Langmuir foi o melhor ajuste dos dados experimentais, porém, o fator de R_L foi muito próximo de 0, indicando um processo de adsorção irreversível, inviabilizando a reutilização do adsorvente.

A Tabela 19 mostra que o valor da capacidade máxima de adsorção e de R^2 aumentou com a temperatura de adsorção no modelo de Langmuir. Com o aumento da temperatura pode ocorrer a elevação da energia cinética dos íons de Cr(VI), facilitando a superação da barreira de energia para a adsorção nos sítios ativos da superfície [233]. Essa maior afinidade leva a uma distribuição mais uniforme dos íons na superfície, favorecendo a adsorção em monocamada, como previsto pelo modelo de Langmuir [66,227]. Consequentemente, o modelo se ajusta melhor aos dados experimentais, resultando no aumento da capacidade de adsorção e um R^2 mais elevado.

Tabela 19. Ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips de isoterma de adsorção da amostra de BMIG com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.

Modelos	Não linear/Parâmetros			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Freundlich	$q_{mF} = 56,5$ $K_F = 12,02$ $n_F = 4,28$ $1/n_F = 0,23$ $R^2 = 0,6968$ $\chi^2 = 16,57$ $SSE = 316,74$ $RMSE = 6,29$	$q_{mF} = 51,8$ $K_F = 5,04$ $n_F = 2,83$ $1/n_F = 0,35$ $R^2 = 0,6983$ $\chi^2 = 15,24$ $SSE = 349,06$ $RMSE = 6,60$	$q_{mF} = 61,2$ $K_F = 6,76$ $n_F = 2,87$ $1/n_F = 0,35$ $R^2 = 0,9178$ $\chi^2 = 3,67$ $SSE = 175,95$ $RMSE = 4,42$	$q_{mF} = 67,7$ $K_F = 6,95$ $n_F = 2,81$ $1/n_F = 0,36$ $R^2 = 0,9370$ $\chi^2 = 3,59$ $SSE = 156,12$ $RMSE = 4,16$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{mF} = 57,9$ $K_F = 4,44$ $n_F = 2,5851$ $1/n_F = 0,39$ $R^2 = 0,7820$ $\chi^2 = 12,03$ $SSE = 501,51$ $RMSE = 45,99$	$q_{mF} = 59,1$ $K_F = 4,93$ $n_F = 2,6595$ $1/n_F = 0,38$ $R^2 = 0,7860$ $\chi^2 = 8,44$ $SSE = 367,30$ $RMSE = 5,59$	$q_{mF} = 68,8$ $K_F = 5,61$ $n_F = 2,6335$ $1/n_F = 0,38$ $R^2 = 0,9494$ $\chi^2 = 3,62$ $SSE = 190,12$ $RMSE = 4,76$	$q_{mF} = 75,6$ $K_F = 4,96$ $n_F = 2,4168$ $1/n_F = 0,41$ $R^2 = 0,9588$ $\chi^2 = 3,70$ $SSE = 212,88$ $RMSE = 3,21$
Langmuir	Não Linear/Parâmetros			
	$q_{mL} = 58,5$ $K_L = 0,0152$ $R^2 = 0,8745$ $\chi^2 = 10,47$ $SSE = 131,13$ $RMSE = 4,04$	$q_{mL} = 60,9$ $K_L = 0,0063$ $R^2 = 0,8363$ $\chi^2 = 10,40$ $SSE = 189,44$ $RMSE = 4,86$	$q_{mL} = 75,3$ $K_L = 0,0076$ $R^2 = 0,9398$ $\chi^2 = 5,21$ $SSE = 128,72$ $RMSE = 3,78$	$q_{mL} = 80,4$ $K_L = 0,0077$ $R^2 = 0,9813$ $\chi^2 = 1,32$ $SSE = 46,33$ $RMSE = 2,26$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{mL} = 51,0$ $K_L = 0,0155$ $R^2 = 0,9817$ $\chi^2 = 5,29$ $SSE = 174,15$ $RMSE = 4,38$	$q_{mL} = 99,0$ $K_L = 0,0463$ $R^2 = 0,9986$ $\chi^2 = 257,61$ $SSE = 22912,88$ $RMSE = 48,23$	$q_{mL} = 73,2$ $K_L = 0,0083$ $R^2 = 0,9845$ $\chi^2 = 4,80$ $SSE = 129,27$ $RMSE = 3,79$	$q_{mL} = 79,3$ $K_L = 0,0080$ $R^2 = 0,9949$ $\chi^2 = 1,28$ $SSE = 45,85$ $RMSE = 2,25$
Sips	Não linear/Parâmetros			
	$q_{ms} = 57,2$ $n_s = 2,02$ $K_s = 0,0380$ $R^2 = 0,8641$ $\chi^2 = 9,53$ $SSE = 124,18$ $RMSE = 4,21$	$q_{ms} = 61,0$ $n_s = 17,02$ $K_s = 0,1452$ $R^2 = 0,8767$ $\chi^2 = 9,57$ $SSE = 142,68$ $RMSE = 4,22$	$q_{ms} = 81,5$ $n_s = 0,62$ $K_s = 0,0031$ $R^2 = 0,9443$ $\chi^2 = 2,72$ $SSE = 105,83$ $RMSE = 3,63$	$q_{ms} = 82,7$ $n_s = 0,81$ $K_s = 0,0053$ $R^2 = 0,9806$ $\chi^2 = 3,25$ $SSE = 42,71$ $RMSE = 2,31$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{ms} = 57,2$ $n_s = 1,51$ $K_s = -5,5901$ $R^2 = 0,9647$ $\chi^2 = 86,76$ $SSE = 4949,12$ $RMSE = 21,95$	$q_{ms} = 61,0$ $n_s = 1,68$ $K_s = -6,6144$ $R^2 = 0,9531$ $\chi^2 = 72,24$ $SSE = 4458,93$ $RMSE = 21,83$	$q_{ms} = 81,5$ $n_s = 1,42$ $K_s = -5,7703$ $R^2 = 0,9903$ $\chi^2 = 191,62$ $SSE = 14743,35$ $RMSE = 40,47$	$q_{ms} = 82,7$ $n_s = 1,50$ $K_s = -6,1063$ $R^2 = 0,9930$ $\chi^2 = 178,58$ $SSE = 14187,14$ $RMSE = 39,70$

Unidades: q_{mF} mg g⁻¹; k_F (mg g⁻¹)(mg⁻¹ L⁻¹)^{n_F}; q_{mL} mg g⁻¹; k_L mg L⁻¹; q_{ms} mg g⁻¹

Tabela 20. Ajustes dos modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich de isoterma de adsorção da amostra de BMIG com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.

Modelos	Não linear/Parâmetros			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Temkin	$k_T = 0,2602$	$A = 0,0481$	$A = 0,0983$	$A = 0,0859$
	$B = 10,6637$	$B = 14,5221$	$B = 15,0750$	$B = 16,8321$
	$b_T = 232,53$	$b_T = 173,58$	$b_T = 170,00$	$b_T = 154,69$
	$R^2 = 0,7781$	$R^2 = 0,7959$	$R^2 = 0,9293$	$R^2 = 0,9719$
	$\chi^2 = 217,01$	$\chi^2 = 440,72$	$\chi^2 = 388,01$	$\chi^2 = 405,06$
	$SSE = 231,78$	$SSE = 236,12$	$SSE = 151,28$	$SSE = 69,64$
	$RMSE = 5,38$	$RMSE = 5,43$	$RMSE = 4,10$	$RMSE = 2,78$
	Linear/Parâmetros			
	$A = 0,13347$	$A = 0,08230$	$A = 0,09831$	$A = 0,09831$
	$B = 11,2920$	$B = 13,6354$	$B = 15,0750$	$B = 15,0750$
D-R	$b_T = 219,51$	$b_T = 184,84$	$b_T = 169,94$	$b_T = 172,70$
	$R^2 = 0,8126$	$R^2 = 0,7993$	$R^2 = 0,9363$	$R^2 = 0,9747$
	$\chi^2 = 295,08$	$\chi^2 = 329,99$	$\chi^2 = 387,97$	$\chi^2 = 475,18$
	$SSE = 5163,90$	$SSE = 6648,51$	$SSE = 6274,98$	$SSE = 7540,57$
	$RMSE = 7,37$	$RMSE = 8,68$	$RMSE = 11,33$	$RMSE = 12,66$
	Não Linear/Parâmetros			
	$q_{DR} = 48,9$	$q_{DR} = 48,0$	$q_{DR} = 59,3$	$q_{DR} = 62,8$
	$\beta = 2,06$	$\beta = 4,31$	$\beta = 20,26$	$\beta = 2,99$
	$E = 0,4924$	$E = 0,3403$	$E = 0,1570$	$E = 0,4088$
	$R^2 = 0,6202$	$R^2 = 0,9128$	$R^2 = 0,5464$	$R^2 = 0,6816$
D-R	$\chi^2 = 38,32$	$\chi^2 = 15,76$	$\chi^2 = 31,99$	$\chi^2 = 28,74$
	$SSE = 297,53$	$SSE = 75,66$	$SSE = 754,74$	$SSE = 613,59$
	$RMSE = 7,04$	$RMSE = 3,55$	$RMSE = 10,38$	$RMSE = 9,36$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{DR} = 42,7$	$q_{DR} = 50,1$	$q_{DR} = 49,4$	$q_{DR} = 53,6$
	$\beta = 2,79 \times 10^{-4}$	$\beta = 9,50 \times 10^{-4}$	$\beta = 1,34 \times 10^{-4}$	$\beta = 1,73 \times 10^{-4}$
	$E = 42,33$	$E = 22,95$	$E = 61,01$	$E = 53,69$
	$R^2 = 0,8491$	$R^2 = 0,8722$	$R^2 = 0,5666$	$R^2 = 0,6994$
	$\chi^2 = 23,70$	$\chi^2 = 23,27$	$\chi^2 = 41,72$	$\chi^2 = 44,55$
	$SSE = 872,99$	$SSE = 1045,57$	$SSE = 1679,68$	$SSE = 1888,81$
	$RMSE = 9,34$	$RMSE = 10,22$	$RMSE = 14,21$	$RMSE = 14,98$

Unidades: k_T L mol⁻¹; B mg g⁻¹; b_T J mol⁻¹; q_{DR} mg g⁻¹; β mol² kJ⁻²; E kJ mol⁻¹

As Tabelas 21 e 24 contêm as isotermas de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) com a biomassa ativada, BMIGA, respectivamente. O ajuste não linear do modelo de Freundlich foi melhor para ambos os processos de adsorção. Os valores de R^2 foram maiores que 0,9602 para a amostra com adsorção de íons Cr(VI) e maior que 0,8131 com adsorção de íons Pb(II) e também apresentou menores valores de funções de erros.

O modelo de Freundlich sugere o processo de adsorção com grau de heterogeneidade do adsorvente e que os íons adsorvidos formam multicamadas no processo de adsorção [78]. A mudança do ajuste de Langmuir para Freundlich da BMIG e BMIGA sugere mudanças em seu mecanismo de adsorção, o que

indica mudanças nas interações com os grupos funcionais e também na adsorção nos poros presentes na estrutura carbonácea. As caracterizações apontaram essas mudanças nos grupos funcionais (item 4.1.4.), no ponto de carga zero (item 4.1.10) e nas propriedades texturais (item 4.1.3) após o processo de ativação.

El-Nemr e colaboradores [25] obtiveram um adsorvente a partir das cascas de ervilha e ativado com ácido sulfúrico para adsorção de íons Cr(VI). O modelo de Freundlich foi o que apresentou o melhor ajuste, com capacidade máxima de adsorção de 158,7 mg g⁻¹. Outros parâmetros também são determinados no modelo de Freundlich para avaliar o processo de adsorção, como o valor de n_F e $1/n_F$ que apresentou valores acima de 1 e menor que 1 respectivamente, indicando que a adsorção de íons Cr(VI) foi favorável. Os valores de n_F e $1/n_F$ nas Tabelas 21 e 23 mostram que para ambos os processos de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II) foi favorável com o adsorvente BMIGA.

Tabela 21. Ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.

Modelos	Não linear/Parâmetros			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Freundlich	$q_{mF} = 371,8$ $K_F = 25,1158$ $n_F = 2,4281$ $1/n_F = 0,41$ $R^2 = 0,9795$ $\chi^2 = 5,93$ $SSE = 1,5 \times 10^3$ $RMSE = 12,43$	$q_{mF} = 428,7$ $K_F = 27,53$ $n_F = 2,3847$ $1/n_F = 0,42$ $R^2 = 0,9763$ $\chi^2 = 10,33$ $SSE = 2,4 \times 10^3$ $RMSE = 15,77$	$q_{mF} = 482,5$ $K_F = 55,58$ $n_F = 3,0296$ $1/n_F = 0,33$ $R^2 = 0,9602$ $\chi^2 = 20,30$ $SSE = 4,6 \times 10^3$ $RMSE = 21,49$	$q_{mF} = 500,0$ $K_F = 58,78$ $n_F = 3,0493$ $1/n_F = 0,33$ $R^2 = 0,9889$ $\chi^2 = 4,76$ $SSE = 1,3 \times 10^3$ $RMSE = 11,61$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{mF} = 375,6$ $K_F = 23,30$ $n_F = 2,3538$ $1/n_F = 0,42$ $R^2 = 0,9874$ $\chi^2 = 5,59$ $SSE = 1228,22$ $RMSE = 11,54$	$q_{mF} = 90,7$ $K_F = 27,64$ $n_F = 5,5047$ $1/n_F = 0,18$ $R^2 = 0,9751$ $\chi^2 = 7333,24$ $SSE = 387169,84$ $RMSE = 180,94$	$q_{mF} = 508,6$ $K_F = 40,80$ $n_F = 2,5894$ $1/n_F = 0,38$ $R^2 = 0,9468$ $\chi^2 = 23,09$ $SSE = 3975,23$ $RMSE = 7,70$	$q_{mF} = 508,2$ $K_F = 53,42$ $n_F = 2,8976$ $1/n_F = 0,34$ $R^2 = 0,9905$ $\chi^2 = 4,87$ $SSE = 992,52$ $RMSE = 13,95$
Langmuir	Não Linear/Parâmetros			
	$q_{mL} = 438,4$ $K_L = 0,0058$ $R^2 = 0,9481$ $\chi^2 = 29,29$ $SSE = 3,9 \times 10^3$ $RMSE = 19,80$	$q_{mL} = 513,8$ $K_L = 0,0054$ $R^2 = 0,9375$ $\chi^2 = 60,08$ $SSE = 6,5 \times 10^3$ $RMSE = 25,62$	$q_{mL} = 508,8$ $K_L = 0,0107$ $R^2 = 0,9775$ $\chi^2 = 12,45$ $SSE = 2,6 \times 10^3$ $RMSE = 16,17$	$q_{mL} = 525,5$ $K_L = 0,0108$ $R^2 = 0,9394$ $\chi^2 = 50,94$ $SSE = 7,3 \times 10^3$ $RMSE = 27,15$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{mL} = 434,7$ $K_L = 0,006$ $R^2 = 0,9735$ $\chi^2 = 27,64$ $SSE = 3610,59$ $RMSE = 18,99$	$q_{mL} = 505,0$ $K_L = 0,005$ $R^2 = 0,9652$ $\chi^2 = 81,45$ $SSE = 7140,05$ $RMSE = 25,57$	$q_{mL} = 515,4$ $K_L = 0,010$ $R^2 = 0,9962$ $\chi^2 = 15,15$ $SSE = 2460,81$ $RMSE = 16,53$	$q_{mL} = 540,5$ $K_L = 0,010$ $R^2 = 0,9872$ $\chi^2 = 57,42$ $SSE = 7086,93$ $RMSE = 28,06$
Sips	Não linear/Parâmetros			
	$q_{ms} = 715,3$ $n_s = 0,4631$ $K_s = 0,0004$ $R^2 = 0,9789$ $\chi^2 = 11,63$ $SSE = 1,4 \times 10^3$ $RMSE = 12,61$	$q_{ms} = 1,0 \times 10^3$ $n_s = 0,4453$ $K_s = 0,0002$ $R^2 = 0,9741$ $\chi^2 = 16,70$ $SSE = 2,4 \times 10^3$ $RMSE = 16,48$	$q_{ms} = 557,7$ $n_s = 0,5872$ $K_s = 0,0037$ $R^2 = 0,9870$ $\chi^2 = 6,65$ $SSE = 1,3 \times 10^3$ $RMSE = 12,29$	$q_{ms} = 757,9$ $n_s = 0,3810$ $K_s = 0,0007$ $R^2 = 0,9908$ $\chi^2 = 3,25$ $SSE = 1,0 \times 10^3$ $RMSE = 10,57$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{ms} = 715,3$ $n_s = 1,1836$ $K_s = -7,1236$ $R^2 = 0,9979$ $\chi^2 = 3790,55$ $SSE = 2,45 \times 10^6$ $RMSE = 479,89$	$q_{ms} = 1,0 \times 10^3$ $n_s = 1,1260$ $K_s = -7,3143$ $R^2 = 0,9987$ $\chi^2 = 6439,50$ $SSE = 5,6 \times 10^6$ $RMSE = 725,03$	$q_{ms} = 557,7$ $n_s = 1,4470$ $K_s = -7,6632$ $R^2 = 0,9943$ $\chi^2 = 1298,36$ $SSE = 6,8 \times 10^5$ $RMSE = 275,88$	$q_{ms} = 757,9$ $n_s = 1,2323$ $K_s = -7,2067$ $R^2 = 0,9972$ $\chi^2 = 2851,34$ $SSE = 1,9 \times 10^6$ $RMSE = 460,90$

Unidades: q_{mF} mg g⁻¹; k_F (mg g⁻¹)(mg⁻¹ L⁻¹)^{n_F}; q_{mL} mg g⁻¹; k_L mg L⁻¹; q_{ms} mg g⁻¹

Tabela 22. Ajustes dos modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Cr(VI) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.

Modelos	Não linear/Parâmetros			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Temkin	A = 0,0766 B = 87,47 $b_T = 28,33$ $R^2 = 0,9496$ $\chi^2 = 2233,62$ $SSE = 3,8 \times 10^3$ RMSE = 19,50	A = 0,0812 B = 98,34 $b_T = 25,62$ $R^2 = 0,9273$ $\chi^2 = 2594,75$ $SSE = 7,6 \times 10^3$ RMSE = 27,62	A = 0,1328 B = 102,60 $b_T = 24,97$ $R^2 = 0,9885$ $\chi^2 = 2963,54$ $SSE = 1,3 \times 10^3$ RMSE = 11,54	A = 0,1763 B = 98,65 $b_T = 26,39$ $R^2 = 0,9723$ $\chi^2 = 3092,66$ $SSE = 3,3 \times 10^3$ RMSE = 18,34
	Linear/Parâmetros			
	A = 0,0766 B = 87,47 $b_T = 28,33$ $R^2 = 0,9541$ $\chi^2 = 2233,89$ $SSE = 1,75 \times 10^5$ RMSE = 59,82	A = 0,0812 B = 98,34 $b_T = 25,62$ $R^2 = 0,9339$ $\chi^2 = 2594,85$ $SSE = 2,1 \times 10^5$ RMSE = 72,75	A = 0,1328 B = 102,60 $b_T = 24,97$ $R^2 = 0,9895$ $\chi^2 = 2594,85$ $SSE = 2,7 \times 10^5$ RMSE = 83,20	A = 0,1762 B = 98,65 $b_T = 26,39$ $R^2 = 0,9748$ $\chi^2 = 3094,28$ $SSE = 2,78 \times 10^5$ RMSE = 83,31
	Não Linear/Parâmetros			
	$q_{DR} = 309,7$ $\beta = 81,12$ E = 0,0785 $R^2 = 0,5549$ $\chi^2 = 186,35$ $SSE = 2,6 \times 10^4$ RMSE = 57,97	$q_{DR} = 356,9$ $\beta = 4,12$ E = 0,3483 $R^2 = 0,5625$ $\chi^2 = 319,75$ $SSE = 3,6 \times 10^4$ RMSE = 67,78	$q_{DR} = 394,9$ $\beta = 3,38$ E = 0,3846 $R^2 = 0,6144$ $\chi^2 = 204,98$ $SSE = 3,5 \times 10^4$ RMSE = 66,92	$q_{DR} = 415,6$ $\beta = 1,49$ E = 0,5792 $R^2 = 0,5263$ $\chi^2 = 248,95$ $SSE = 4,6 \times 10^4$ RMSE = 75,91
	Linear/Parâmetros			
	$q_{DR} = 261,8$ $\beta = 1,4 \times 10^{-4}$ E = 58,70 $R^2 = 0,6333$ $\chi^2 = 275,67$ $SSE = 4,9 \times 10^4$ RMSE = 21,59	$q_{DR} = 291,4$ $\beta = 9,7 \times 10^{-5}$ E = 71,74 $R^2 = 0,5374$ $\chi^2 = 348,38$ $SSE = 6,7 \times 10^4$ RMSE = 31,34	$q_{DR} = 362,2$ $\beta = 1,0 \times 10^{-4}$ E = 69,38 $R^2 = 0,7822$ $\chi^2 = 342,64$ $SSE = 1,1 \times 10^5$ RMSE = 14,10	$q_{DR} = 313,1$ $\beta = 4,4 \times 10^{-5}$ E = 105,56 $R^2 = 0,6259$ $\chi^2 = 420,71$ $SSE = 5,0 \times 10^4$ RMSE = 48,04

Unidades: k_T L mol⁻¹; B mg g⁻¹; b_T J mol⁻¹; q_{DR} mg g⁻¹; β mol² kJ⁻²; E kJ mol⁻¹

Tabela 23. Ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Pb(II) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.

Modelos	Não linear/Parâmetros			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Freundlich	$q_{mF} = 226,8$ $K_F = 6,87$ $n_F = 1,6701$ $1/n_F = 0,59$ $R^2 = 0,8131$ $\chi^2 = 42,90$ $SSE = 5,6 \times 10^3$ $RMSE = 30,75$	$q_{mF} = 174,0$ $K_F = 16,62$ $n_F = 2,4326$ $1/n_F = 0,41$ $R^2 = 0,7742$ $\chi^2 = 20,22$ $SSE = 2,8 \times 10^3$ $RMSE = 24,05$	$q_{mF} = 172,6$ $K_F = 7,40$ $n_F = 1,8632$ $1/n_F = 0,54$ $R^2 = 0,7971$ $\chi^2 = 39,19$ $SSE = 3,1 \times 10^3$ $RMSE = 22,99$	$q_{mF} = 165,0$ $K_F = 5,46$ $n_F = 1,7184$ $1/n_F = 0,58$ $R^2 = 0,7027$ $\chi^2 = 313,55$ $SSE = 4,5 \times 10^3$ $RMSE = 27,59$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{mF} = 278,6$ $K_F = 23,30$ $n_F = 2,3538$ $1/n_F = 0,42$ $R^2 = 0,8470$ $\chi^2 = 138,27$ $SSE = 2,7 \times 10^4$ $RMSE = 58,80$	$q_{mF} = 78,0$ $K_F = 27,64$ $n_F = 5,5047$ $1/n_F = 0,18$ $R^2 = 0,84552$ $\chi^2 = 449,97$ $SSE = 3,3 \times 10^4$ $RMSE = 68,97$	$q_{mF} = 393,4$ $K_F = 40,80$ $n_F = 2,5894$ $1/n_F = 0,38$ $R^2 = 0,6422$ $\chi^2 = 824,01$ $SSE = 2,5 \times 10^5$ $RMSE = 178,79$	$q_{mF} = 403,3$ $K_F = 53,42$ $n_F = 2,8976$ $1/n_F = 0,34$ $R^2 = 0,7899$ $\chi^2 = 1785,91$ $SSE = 5,8 \times 10^5$ $RMSE = 271,24$
Langmuir	Não Linear/Parâmetros			
	$q_{mL} = 472,7$ $K_L = 0,0027$ $R^2 = 0,7675$ $\chi^2 = 108,29$ $SSE = 7,0 \times 10^3$ $RMSE = 34,30$	$q_{mL} = 191,3$ $K_L = 0,0181$ $R^2 = 0,6649$ $\chi^2 = 32,13$ $SSE = 4,2 \times 10^3$ $RMSE = 29,29$	$q_{mL} = 401,7$ $K_L = 0,0023$ $R^2 = 0,6919$ $\chi^2 = 157,68$ $SSE = 4,8 \times 10^3$ $RMSE = 28,32$	$q_{mL} = 988,7$ $K_L = 0,0006$ $R^2 = 0,6274$ $\chi^2 = 281,65$ $SSE = 5,7 \times 10^3$ $RMSE = 30,89$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{mL} = 434,7$ $K_L = 0,006$ $R^2 = 0,5820$ $\chi^2 = 160,80$ $SSE = 3,6 \times 10^4$ $RMSE = 67,77$	$q_{mL} = 505,0$ $K_L = 0,005$ $R^2 = 0,7525$ $\chi^2 = 250,65$ $SSE = 6,1 \times 10^4$ $RMSE = 94,22$	$q_{mL} = 515,4$ $K_L = 0,010$ $R^2 = 0,6539$ $\chi^2 = 875,59$ $SSE = 3 \times 10^5$ $RMSE = 193,78$	$q_{mL} = 540,5$ $K_L = 0,010$ $R^2 = 0,4867$ $\chi^2 = 1818$ $SSE = 6,5 \times 10^5$ $RMSE = 285,72$
Sips	Não linear/Parâmetros			
	$q_{ms} = 5,1 \times 10^3$ $n_s = 0,4903$ $K_s = 0,6160$ $R^2 = 0,7572$ $\chi^2 = 38047,79$ $SSE = 6,1 \times 10^3$ $RMSE = 35,06$	$q_{ms} = 2,0 \times 10^3$ $n_s = 0,3888$ $K_s = 5,6 \times 10^{-6}$ $R^2 = 0,7155$ $\chi^2 = 695,91$ $SSE = 2,9 \times 10^3$ $RMSE = 26,99$	$q_{ms} = 2,1 \times 10^3$ $n_s = 0,4862$ $K_s = 1,4 \times 10^{-5}$ $R^2 = 0,7512$ $\chi^2 = 39,11$ $SSE = 3,2 \times 10^3$ $RMSE = 25,45$	$q_{ms} = 4,4 \times 10^3$ $n_s = 0,4760$ $K_s = 2,5 \times 10^{-6}$ $R^2 = 0,6293$ $\chi^2 = 303,88$ $SSE = 4,7 \times 10^3$ $RMSE = 30,81$
	Linear/Parâmetros			
	$q_{ms} = 5,1 \times 10^3$ $n_s = 1,01$ $K_s = -8,580$ $R^2 = 0,9999$ $\chi^2 = 38440,8$ $SSE = 1,9 \times 10^8$ $RMSE = 4945,94$	$q_{ms} = 2,0 \times 10^3$ $n_s = 1,02$ $K_s = -7,65$ $R^2 = 0,9998$ $\chi^2 = 12293,47$ $SSE = 2,4 \times 10^7$ $RMSE = 1871,91$	$q_{ms} = 2,1 \times 10^3$ $n_s = 1,01$ $K_s = -7,72$ $R^2 = 0,9998$ $\chi^2 = 14973,85$ $SSE = 3,1 \times 10^7$ $RMSE = 1980,66$	$q_{ms} = 4,4 \times 10^3$ $n_s = 1,00$ $K_s = -8,422$ $R^2 = 0,9999$ $\chi^2 = 34451,68$ $SSE = 1,5 \times 10^8$ $RMSE = 4,3 \times 10^3$

Unidades: q_{mF} mg g⁻¹; k_F (mg g⁻¹)(mg⁻¹ L⁻¹)^{n_F}; q_{mL} mg g⁻¹; k_L mg L⁻¹; q_{ms} mg g⁻¹

Tabela 24. Ajustes dos modelos de Temkin e Dubinin-Radushkevich de isoterma de adsorção da amostra de BMIGA com íons Pb(II) e os parâmetros obtidos em diferentes temperaturas.

Modelos	Não linear/Parâmetros			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Temkin	A = 0,1063 B = 56,24 $b_T = 44,07$ $R^2 = 0,7084$ $\chi^2 = 995,79$ SSE = $8,8 \times 10^3$ RMSE = 38,42	A = 0,2267 B = 38,81 $b_T = 64,94$ $R^2 = 0,7148$ $\chi^2 = 696,71$ SSE = $3,6 \times 10^3$ RMSE = 27,02	A = 0,1465 B = 39,34 $b_T = 65,12$ $R^2 = 0,6709$ $\chi^2 = 828,41$ SSE = $5,1 \times 10^3$ RMSE = 29,27	A = 0,1727 B = 35,35 $b_T = 73,65$ $R^2 = 0,5433$ $\chi^2 = 7,63$ SSE = $7,0 \times 10^3$ RMSE = 34,20
	Linear/Parâmetros			
	A = 0,1063 B = 56,24 $b_T = 44,07$ $R^2 = 0,7083$ $\chi^2 = 995,79$ SSE = $7,1 \times 10^4$ RMSE = 94,60	A = $5,9 \times 10^{-20}$ B = 1,99 $b_T = 1264,19$ $R^2 = 0,8193$ $\chi^2 = -5625,22$ SSE = $1,9 \times 10^5$ RMSE = 164,80	A = $2,6 \times 10^{-15}$ B = 2,27 $b_T = 1127,86$ $R^2 = 0,8836$ $\chi^2 = -6618,59$ SSE = $1,8 \times 10^5$ RMSE = 151,66	A = 0,1726 B = 35,35 $b_T = 73,64$ $R^2 = 0,5433$ $\chi^2 = 7,62$ SSE = 382,22 RMSE = 6,91
D-R	Não Linear/Parâmetros			
	$q_{DR} = 176,6$ $\beta = 5,69$ E = 0,2964 $R^2 = 0,1675$ $\chi^2 = 170,76$ SSE = $1,6 \times 10^4$ RMSE = 64,91	$q_{DR} = 146,5$ $\beta = 1,94$ E = 0,5076 $R^2 = 0,1387$ $\chi^2 = 95,44$ SSE = $6,6 \times 10^3$ RMSE = 46,97	$q_{DR} = 135,8$ $\beta = 2,16$ E = 0,4811 $R^2 = 0,0921$ $\chi^2 = 123,22$ SSE = $9,4 \times 10^3$ RMSE = 48,62	$q_{DR} = 125,9$ $\beta = 2,26$ E = 0,4703 $R^2 = -0,1554$ $\chi^2 = 413,62$ SSE = $1,1 \times 10^4$ RMSE = 54,40
	Linear/Parâmetros			
	$q_{DR} = 158,9$ $\beta = 6,4 \times 10^{-5}$ E = 88,14 $R^2 = 0,6211$ $\chi^2 = 194,20$ SSE = $2,8 \times 10^4$ RMSE = 60,15	$q_{DR} = 138,5$ $\beta = 4,3 \times 10^{-5}$ E = 107,86 $R^2 = 0,6976$ $\chi^2 = 97,62$ SSE = $1,2 \times 10^4$ RMSE = 42,50	$q_{DR} = 127,5$ $\beta = 5,9 \times 10^{-5}$ E = 92,00 $R^2 = 0,6290$ $\chi^2 = 125,89$ SSE = $1,5 \times 10^4$ RMSE = 43,51	$q_{DR} = 115,1$ $\beta = 3,7 \times 10^{-5}$ E = 114,82 $R^2 = 0,4076$ $\chi^2 = 351,94$ SSE = 39103 RMSE = 69,91

Unidades: k_T L mol⁻¹; B mg g⁻¹; b_T J mol⁻¹; q_{DR} mg g⁻¹; β mol² kJ⁻²; E kJ mol⁻¹

Outros trabalhos utilizando diferentes adsorventes de origem lignocelulósica também apresentaram o modelo de Freundlich como melhor ajuste dos dados experimentais. Mukhtar e colaboradores [234] utilizaram a biomassa de micelial de *Aspergillus oryzae* para adsorção de íons Cr(VI) e os dados experimentais apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich. Outra pesquisa de adsorção de íons Cr(VI) realizada por Kant e colaboradores utilizaram cascas de sabugo e notaram também que os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Freundlich.

Alguns trabalhos também mostraram os resultados experimentais de isotermas de equilíbrio com melhor ajuste ao modelo de Freundlich depois da

adsorção de íons Pb(II) [232,235,236]. Senol e colaboradores [237] utilizaram adsorventes de biomassa de alho-poró da espécie *Allium scorodoprasum* L e adsorveram íons Pb(II), o modelo de Freundlich foi o melhor ajuste sem regressão linear aos dados experimentais com $R^2 = 1,000$. Subramanian e colaboradores [238] realizaram a pirólise em 400 °C da biomassa de *Prosopis juliflora*, em seguida obtiveram dois materiais com tratamento usando ácido fosfórico e ácido nítrico para remoção de íons Pb(II). O modelo de Freundlich foi o melhor no ajuste das isotermas como também o tratamento aumentou a capacidade de adsorção, partindo do precursor, 10,9 para 17,3 e 18,7 mg g⁻¹ para o material ativado com ácido fosfórico e nítrico.

A Tabela 25 apresenta uma análise comparativa da eficiência de adsorção dos materiais utilizados no processo de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II), a capacidade máxima de adsorção, o pH e o tempo de contato de alguns adsorventes presentes na literatura. É possível analisar que o material da *Inga edulis* possui vantagens em processos de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II).

Tabela 25. Capacidade máxima de adsorção, pH e tempo de contato de alguns adsorventes na remoção de íons Cr(VI) e Pb(II).

Adsorventes	Metal q_e (mg g ⁻¹)	pH	Tempo (min)	Referências
Biomassa e biocarvão de vagem da <i>Ceratonia siliqua</i>	Cr(VI) 90,9 e 131,5	2,00	300	[238]
Biomassa de cascas de laranja	Cr(VI) 4,9	2,00	90	[239]
Biomassa de Lignina	Cr(VI) 28,0	6,00	60	[240]
Biomassa de casca de banana	Cr(VI) 36,0	3,00	92	[241]
Biomassa de casca de ervilha ativada com ácido sulfúrico	Cr(VI) 159,0	2,00	60	[25]
Biomassa de girassol ativada com ácido sulfúrico	Cr(VI) 53,7 e 56,4	2,00	1200	[138]
Biomassa residual de <i>Spirulina platensis</i>	Cr(VI) 45,5	1,00	90	[242]
Biomassa de cascas de pistache	Cr(VI) 116,3	2,00	60	[243]
Biomassa de <i>Euphorbia rigida</i> tratada com ácido sulfúrico e pirolisada	Pb(II) 279,7	4,00	50	[244]
Biomassas de cascas de avelã e amêndoa	Pb(II) 28,1 e 8,0	6,00 e 7,00	1200	[245]
Biomassa mista de casas de batata e banana tratada com pirólise e TiO ₂	Pb(II) 7,8, 13,4 e 47,7	5,00	1200	[246]
Biomassa pirolisada em 900 °C	Pb(II) 91,8	5,00	180	[247]
Biomassa de junco ativada com ácido sulfúrico	Pb(II) 32,6 e 44,6	5,00	60	[26]
Biomassa das folhas de oliveira	Pb(II) 68,9	7,50	5	[215]
Biomassa de casca de abóbora com ácido sulfúrico	Pb(II) 178,6	5,00	120	[27]
Biomassa de <i>inga edulis</i> ativado com ácido sulfúrico	Cr(VI) 58,5 e 371,8	2,00	1080	Presente trabalho
	Pb(II) 226,8	6,00	180	

A Tabela 25 apresenta os estudos de adsorção que foram realizados em alguns trabalhos com o precursor e o material adsorvente modificado. Os valores de q_e (capacidade máxima de adsorção), pH e tempo de contato demonstram que a biomassa de *Inga edulis in natura* e ativada com ácido sulfúrico apresentam um excelente desempenho na remoção de íons Cr(VI) e Pb(II). Essa biomassa se destaca por ser rica em teor lignocelulósicos, por não ter sido ainda

utilizada em processos de adsorção e por ter apresentado alta capacidade de adsorção sem a necessidade de pirólise ou tratamentos químicos complexos.

4.5. Termodinâmica de adsorção

A regressão linear e a avaliação dos parâmetros termodinâmicos foram realizadas utilizando a constante (k) dos modelos que melhor se ajustaram à isoterma de adsorção (Apêndice 9.8). A Tabela 26 mostra as constantes de Langmuir para a biomassa de BMIG e a constante de Freundlich para a biomassa BMIGA em cada temperatura de adsorção.

Tabela 26. Resultados termodinâmicos obtidos dos parâmetros de adsorção isotérmica.

Adsorventes	MPs	Temperatura (K)	k	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
BMIG		298,15	0,0152	-13,66	-37,92	-81,75
		303,15	0,0063	-11,67		
		308,15	0,0076	-12,35		
		313,15	0,0077	-12,58		
	Cr(VI)					
BMIGA		298,15	25,11	-11,07	121,29	442,02
		303,15	27,53	-11,14		
		308,15	55,85	-16,32		
		313,15	58,78	-16,72		
	Pb(II)	298,15	6,87	-1,69	-273,97	-872,34
		303,15	16,62	-10,22		
		308,15	7,40	-3,71		
		313,15	5,46	-1,54		

Os valores de energia de Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) foram obtidos utilizando as Equações 27 e 28. De acordo com a Tabela 26, os valores negativos de ΔG^0 indicam que os materiais BMIG e BMIGA adsorveram espontaneamente os íons Cr(VI) e Pb(II). Porém, na adsorção com íons Cr(VI) e a BMIGA a entalpia e entropia apresentaram valores positivos, indicando um processo endotérmico e uma afinidade do adsorvente em relação aos íons Cr(VI), mas também sugere maior aleatoriedade na interface sólido/líquido apresentando algumas mudanças estruturais com adsorvente e o adsorbato [248]. Analisando a Tabela 26, a capacidade máxima de adsorção dos íons

Cr(VI) com a BMIGA aumenta com a temperatura, corroborando com o parâmetro termodinâmico de entalpia como sendo endotérmica. Quando a entalpia é encontrada na faixa de -10,00 a -40,00 kJ/mol pode-se dizer que existe uma fisissorção ocorrendo na remoção dos íons. Porém, se o sistema apresentar a faixa de entalpia de -40,00 a -400,00 kJ/mol é estimado uma quimissorção durante a adsorção [249].

O processo de adsorção com íons Pb(II) apresentou variação de entalpia e entropia negativa, mostrando ser um processo exotérmico de natureza química e uma ordem na interface sólido/líquido que aumenta durante o processo de adsorção [250]. Com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção máxima dos íons Pb(II) diminui de acordo com a Tabela 26, significando que a natureza do processo é exotérmica, pois o sistema está liberando energia.

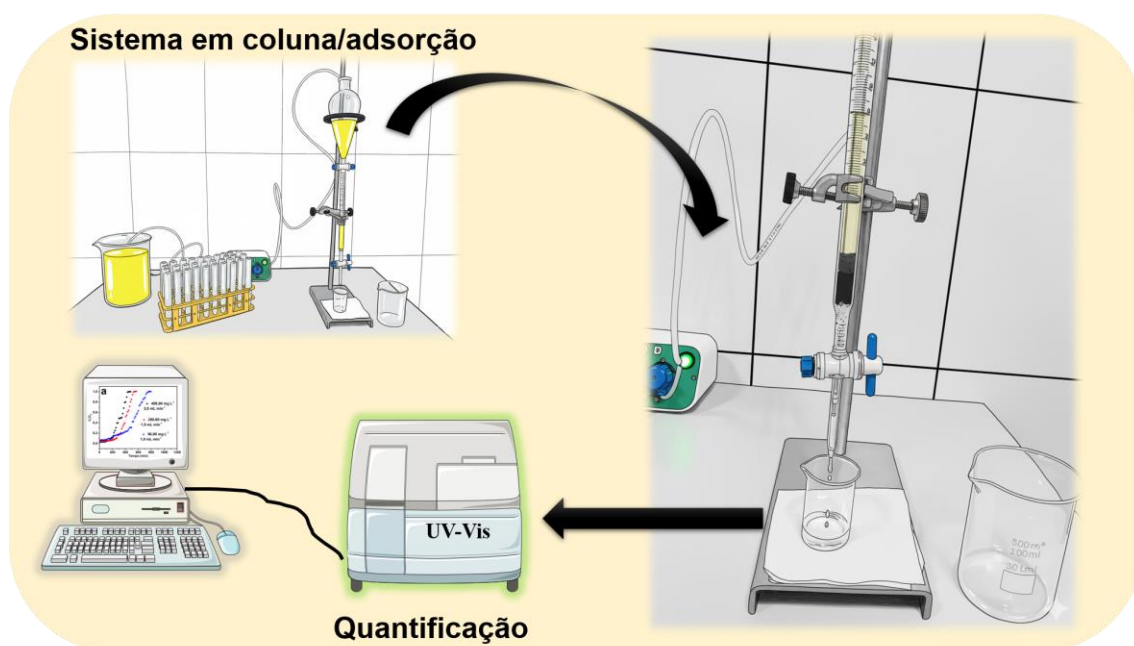
Algarni e colaboradores [251] apresentaram valores de energia de Gibbs negativo, entalpia e entropia positivas para a adsorção de íons Cr(VI) com o adsorvente sintetizado com quitosana, corroborando com processo espontâneo, endotérmico e com quimissorção. Outra pesquisa, desenvolvida por Romero-González e colaboradores [85], utilizando biomassa de *Agave lechuguilla*, apresentou aumento da capacidade de adsorção máxima com a temperatura, passando de 3,6 para 4,7 mol g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos contribuíram com os dados experimentais, obtendo uma energia de Gibbs negativa ΔG° (-), entalpia ΔH° (+) e entropia positivas ΔS° (+). Alguns processos de adsorção utilizando biomassas com e sem modificação para remoção de íons Cr(VI) também apresentaram ΔG° negativo e ΔS° positiva [24,252,253].

Na literatura, algumas pesquisas também apresentam adsorção de íons Pb(II), com biomassas sem e com modificação, que mostraram a variação de energia de Gibbs negativa assim como entalpia e entropia. A pesquisa de Yahuza e colaboradores obtiveram um adsorvente a partir da alga *Cystoseira stricta* [254] e realizaram o tratamento com ácido sulfúrico diluído para adsorção de íons Pb(II). Em todas as temperaturas de adsorção de 25 até 40 °C, a energia de Gibbs foi espontânea e a entalpia e entropia apresentou valores negativos, diminuindo a adsorção com aumento da temperatura. Menezes e colaboradores [215] utilizaram a biomassa de *Caryocar coriaceum* Wittm para adsorção de íons Pb(II) e constataram que o aumento da temperatura diminuiu a taxa de adsorção variando de 15,6 a 13,5 mg L⁻¹ nas temperaturas de 25 e 35 °C. Essa diminuição

é devido aos valores negativos de entalpia fornecidos pelas isotermas de adsorção. Os resultados das pesquisas de Patil e Maane [255] apresentaram adsorção de íons Pb(II) com materiais adsorventes de origem de biomassas e descreveram os processos como espontâneos e exotérmicos, com diminuição da eficiência de remoção com aumento da temperatura.

Após o processo de adsorção dos metais tóxicos e a determinação dos parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos, colunas de leito fixo foram construídas para obtenção de simulações em escala industrial.

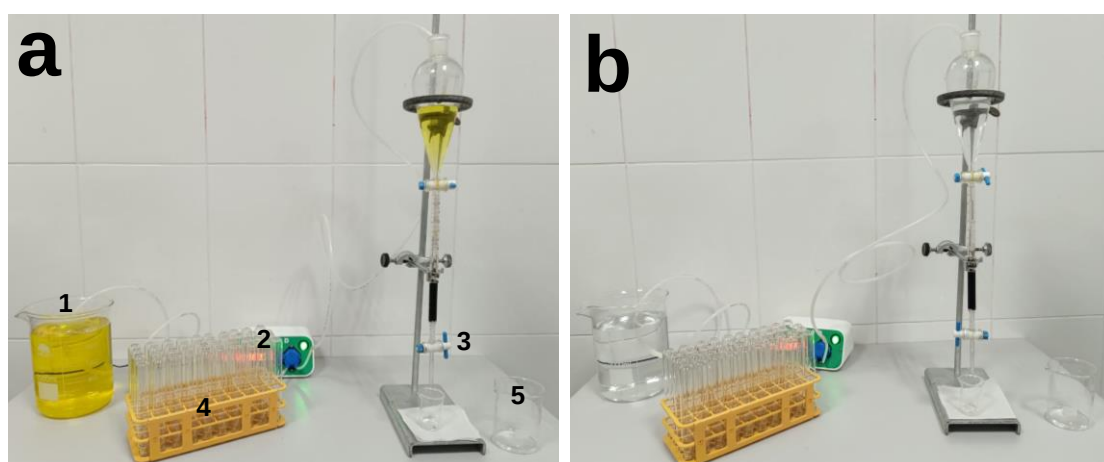
4.6. Estudos da adsorção em coluna de leito fixo



4.6.1. Adsorção em coluna de leito fixo dos íons de Cr(VI)

As Figuras 29a e 29b apresentam os resultados dos experimentos de adsorção em coluna de leito fixo, mostrando o sistema utilizado durante a adsorção e coleta de alíquotas.

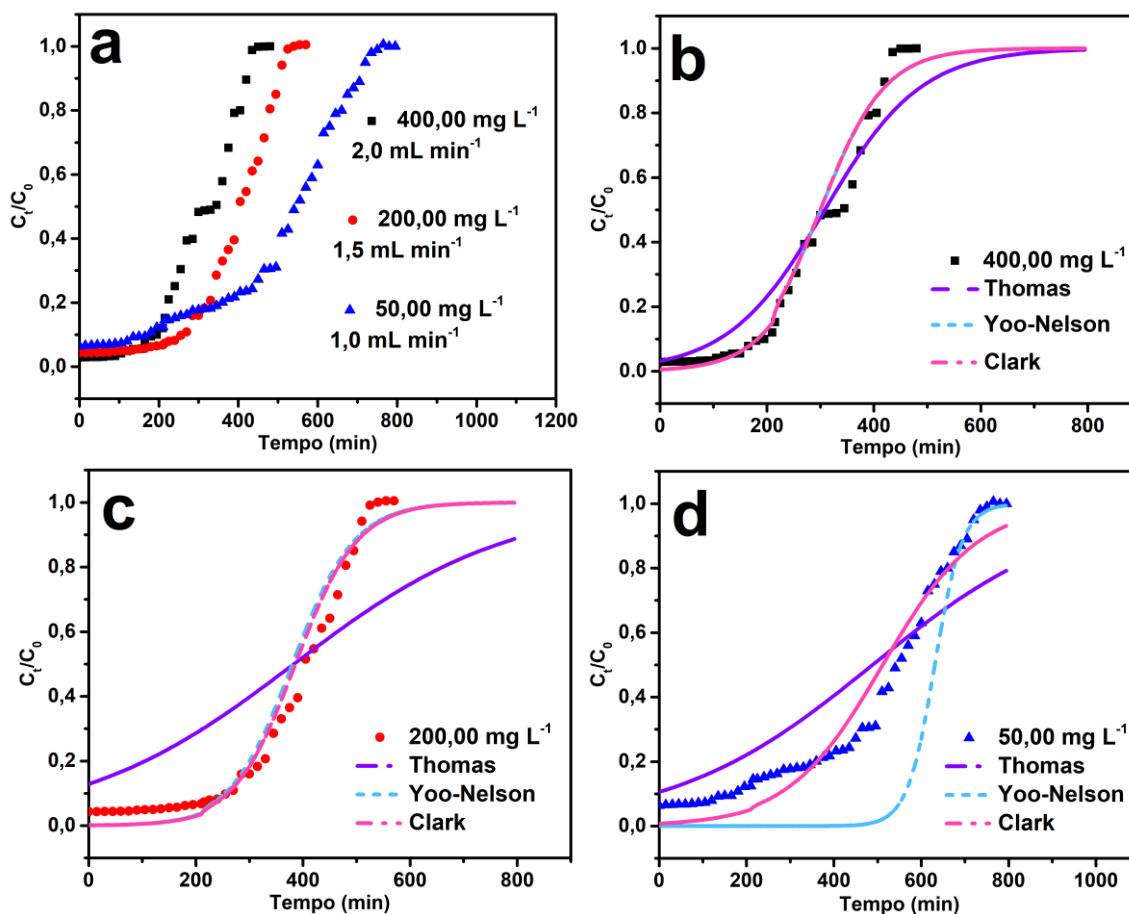
Figura 29 – Sistema de adsorção em coluna para remoção de metais: (a) adsorção dos íons Cr(VI) e (b) adsorção dos íons Pb(II). (1 – solução estoque de metais, 2 – bomba peristáltica, 3 – coluna de vidro e leito fixo de adsorvente, 4 – tubos de ensaios para coleta das alíquotas, 5 – estoque de efluente tratado).



Fonte: O autor.

A Figura 30a apresenta os resultados dos comportamentos da razão C_t/C_0 ao longo do tempo durante o processo de adsorção de íons Cr(VI) na coluna de leito fixo com o material adsorvente BMIG. Foram avaliadas três condições experimentais distintas, variando a concentração inicial da solução de cromo e a vazão de alimentação em 400,0, 200,0, 50,0 mg L⁻¹ e 2,0 mL min⁻¹, 1,5 mL min⁻¹, 1,0 mL min⁻¹, respectivamente.

Figura 30 – Resultados da adsorção em coluna com o material adsorvente BMIG: (a) influência da concentração inicial de íons Cr(VI) e da vazão em pH 2,0; (b–d) ajustes dos modelos de adsorção em coluna de leito fixo.



As análises dos outros parâmetros na Tabela 27 mostram que o aumento de C_0 de 50 para 400 mg L⁻¹ resultou em uma redução progressiva tanto no tempo de ruptura (t_r) quanto no tempo de saturação (t_s). Para a menor concentração (50 mg L⁻¹), a coluna apresentou t_r de 200,0 min e t_s de 713,6 min, indicando um longo período de operação antes da saturação do leito. Entretanto, com $C_0 = 400$ mg L⁻¹, esses tempos foram menores para t_r 180,9 min e t_s de 428,9 min, respectivamente, demonstrando que concentrações mais elevadas promovem uma saturação mais rápida do adsorvente devido ao maior gradiente de concentração e à maior taxa de transferência de massa [256].

Esse comportamento é consistente com sistemas controlados por difusão e competição por sítios ativos, nos quais maiores cargas de contaminantes aceleram o avanço da frente de adsorção [257]. Além disso, a Zona de Transferência de Massa (ZTM) também diminuiu com o aumento de C_0 , variando

de 13,674 min (50 mg L^{-1}) para 10,986 min (400 mg L^{-1}). Essa redução indica uma zona de transferência mais estreita em concentrações mais elevadas, sugerindo que a cinética de adsorção ocorre de forma mais rápida e com menor dispersão axial. Em conjunto, os resultados demonstram que maiores concentrações iniciais reduzem o tempo útil da coluna e promovem ruptura mais precoce, destacando a importância do controle operacional de C_0 no dimensionamento de sistemas contínuos. A literatura sugere que, em sistemas de adsorção em colunas de leito fixo, a manutenção da concentração constante acompanhada do aumento da vazão reduz o tempo de ruptura. Da mesma forma, quando a vazão é mantida constante, o aumento da concentração também resulta na diminuição do tempo de ruptura [92,95,98].

De modo geral, esses comportamentos também foram observados na adsorção em coluna com a amostra de BMIGA para os íons Cr(VI) e Pb(II) , conforme mostrado nas Figuras 31a e 32a. Os resultados obtidos indicam o potencial de aplicação dos sistemas de adsorção em leito fixo para a remoção de íons Cr(VI) e Pb(II) sob condições de menor concentração inicial e baixa vazão, nas quais os materiais adsorventes BMIG e BMIGA apresentam melhor desempenho, sugerindo a viabilidade de sua ampliação em escala industrial, mesmo ocorrendo em altas vazões.

No trabalho de Liu e colaboradores [258], a adsorção realizada em uma coluna de leito fixo, com o material adsorvente de biocarvão derivado da palha de arroz, apresentou diminuição da eficiência com o aumento da vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ para $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ de íons Cr(VI) . O processo de adsorção em coluna mostrou que, com o aumento das vazões do metal em estudo, o tempo de ruptura e o tempo total de saturação do leito reduziram-se significativamente. Isso ocorre porque os sítios ativos do adsorvente não foram eficientemente utilizados na remoção dos íons Cr(VI) . Outros fatores como granulometria do adsorvente, porosidade do leito, ocorrência de compactação do leito têm influência na redução do tempo de ruptura.

Seyda e colaboradores [102] também realizaram adsorção em coluna de leito fixo para a remoção de metais como chumbo, zinco e cobre, utilizando esferas de aerogel funcionalizadas à base de biopolímeros. A adsorção em coluna apresentou menor tempo de ruptura e saturação do leito que reduziram significativamente para todos os metais pesados, em menores vazões e

concentrações iniciais. Consequentemente, o volume total da solução a ser tratada antes da saturação também diminuiu. Quando a vazão do sistema é baixa, os íons metálicos têm tempo suficiente para interagir com os sítios ativos presentes no adsorvente. Além disso, em vazões menores, o tempo de residência favorece uma transferência de massa mais eficiente na estrutura porosa do material adsorvente.

O processo de adsorção em leito fixo pode ser analisado por meio de modelos matemáticos [259,260]. O comportamento dos modelos de ruptura é influenciado por fatores como transferência de massa externa, difusão intrapartícula e dispersão axial [261]. Esses modelos são fundamentais para prever o desempenho da coluna de leito fixo e otimizar os parâmetros de projeto necessários para uma operação eficiente [262]. Os parâmetros obtidos a partir dos modelos de ruptura são especialmente importantes para a ampliação do processo em aplicações industriais. Neste estudo, modelos matemáticos como os de Thomas (TH), Yoon-Nelson (YN) e Clark (CL) foram aplicados para descrever e obter informações das curvas de ruptura na adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) [263].

As curvas de ruptura apresentadas nas Figuras 30a, 31a e 32a foram analisadas e ajustadas aos modelos matemáticos. Os resultados apresentados nas Tabelas 27 a 32 fornecem informações sobre a dinâmica de adsorção obtidas por meio dos modelos matemáticos.

Tabela 27. Parâmetros dos dados experimentais da adsorção em coluna de leito fixo em diferentes concentrações iniciais e vazões de íons Cr(VI) com o material adsorvente BMIG.

Parâmetros				
C ₀	t _r	t _s	ZTM	q _e
50,0	200,0	713,6	13,674	3,7
200,0	198,2	511,2	11,633	15,1
400,0	180,9	428,9	10,986	35,3

Unidades: C₀ = mg L⁻¹; t_b = min; t_s = min; ZTM = cm; q_e = mg g⁻¹.

Tabela 28. Parâmetros não lineares dos dados da coluna de leito fixo dos modelos TH, YN e CL obtidos da adsorção em diferentes concentrações iniciais de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.

Íon metálico	Concentrações	Erros	TH	YN	CL
Cr(VI)	50,0 mg L ⁻¹	SSE	1,0340	0,0258	0,0159
		RMSE	0,1410	0,0653	0,0552
		R ²	0,8105	0,9594	0,9601
	200,0 mg L ⁻¹	SSE	1,5208	0,0721	0,0719
		RMSE	0,2027	0,0437	0,0435
		R ²	0,6540	0,9841	0,9845
	400,0 mg L ⁻¹	SSE	0,2467	0,0682	0,0781
		RMSE	0,0892	0,0394	0,0496
		R ²	0,9346	0,9799	0,9805
Parâmetros					
K _{TH}	K _{YN}	τ	r	A (x 10 ²)	
0,4751	0,0320	646,0	0,0092	1,27	
1,3142	0,0174	395,0	0,0174	0,10	
1,1565	0,0186	315,2	0,0186	1,86	

Unidades: Modelos de TH = Thomas, YN = Yoo-Nelson e CL = Clark; K_{TH} = mL/min mg; K_{YN} = L/min; τ = min; r = min.

A análise dos parâmetros de ajuste dos modelos não lineares (Thomas, Yoon–Nelson e Clark) na Tabela 28 evidencia que o modelo de Clark apresentou o melhor desempenho na descrição dos dados experimentais da adsorção de Cr(VI) em coluna de leito fixo utilizando o adsorvente BMIG. Em todas as concentrações avaliadas (50,0 200,0 e 400,0 mg L⁻¹), o modelo Clark exibiu consistentemente menores valores de SSE e RMSE, além dos maiores coeficientes de determinação (R²), indicando melhor aderência entre as curvas previstas e os dados experimentais. Esses resultados demonstram maior capacidade do modelo Clark em representar o comportamento dinâmico do processo de adsorção, consolidando como o mais adequado para a interpretação cinética e para previsões operacionais do sistema estudado.

Os valores dos parâmetros do modelo de Clark, incluindo r e A, são apresentados na Tabela 28. Geralmente os valores de A diminuem com o aumento da vazão, da profundidade do leito e da temperatura e podem aumentar com maiores concentrações iniciais [264]. Embora os resultados da Tabela 28 apresentem que a vazão diminua com o aumento da concentração inicial, o

parâmetro A do modelo de Clark aumenta, pois a concentração inicial exerce influência mais significativa sobre a forma da curva de ruptura. Concentrações mais elevadas proporcionam uma maior força motriz para a adsorção, resultando em maior capacidade efetiva do leito e em curvas de ruptura mais amplas. Esse efeito dominante supera o impacto da pequena redução de vazão, justificando o aumento de A com a elevação de C_0 . Os valores de r mostram uma tendência parecida, pois aumentam com o aumento da concentração inicial corroborando a informação de um processo de adsorção mais rápido [264,265].

A adsorção em coluna de leito fixo utilizando o material BMIGA para remoção de íons Cr(VI) apresentou melhor desempenho, conforme mostrado na Figura 31a. O tempo de ruptura foi superior em comparação ao material BMIG, corroborando os resultados obtidos nos experimentos em batelada. A eficiência da coluna preenchida com BMIGA foi ainda mais destacada pelo fato de a quantidade de adsorvente utilizada ser aproximadamente três vezes menor do que a empregada na coluna contendo o material BMIG. De acordo com a Tabela 29, o aumento de C_0 influencia diretamente o comportamento dinâmico da coluna, refletido principalmente nos tempos de ruptura (t_r) e de saturação (t_s). Para concentrações mais elevadas, a ruptura ocorre de forma antecipada, indicando que o gradiente de concentração mais acentuado intensifica a transferência de massa e acelera a ocupação dos sítios ativos do adsorvente [266].

Da mesma forma, o tempo total de saturação diminui com o aumento de C_0 , evidenciando que a coluna atinge sua capacidade máxima em menor intervalo de tempo quando submetida a soluções mais concentradas. A ZTM também apresenta variações relevantes entre as condições avaliadas, refletindo alterações na eficiência do processo de fixação dos íons de Cr(VI) ao longo do leito. Em concentrações menores, observa-se uma ZTM mais extensa, por causa de uma distribuição mais gradual do gradiente de concentração ao longo da coluna. Já em concentrações maiores, a ZTM tende a se compactar, característica associada ao avanço mais rápido de adsorção [267]. A capacidade de adsorção da coluna de leito fixo com o material adsorvente BMIGA foi de $284,0 \text{ mg g}^{-1}$ superior ao da biomassa BMIG com $35,3 \text{ mg g}^{-1}$, como apresentado na Tabela 29, corroborando os estudos em bateladas.

Figura 31 – Resultados da adsorção em coluna com o material adsorvente BMIGA: (a) influência da concentração inicial de íons Cr(VI) e da vazão em pH 2,0; (b–d) ajustes dos modelos de adsorção em coluna de leito fixo.

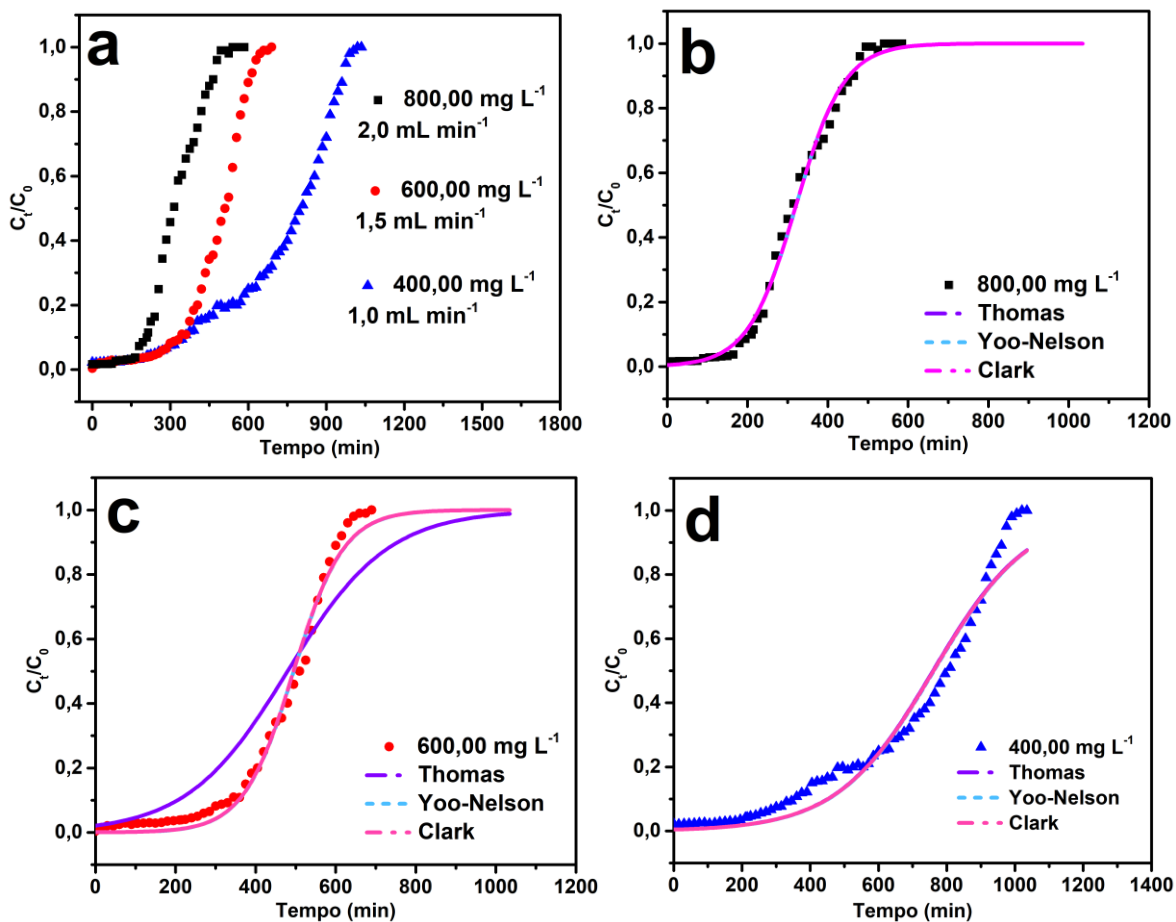


Tabela 29. Parâmetros da adsorção em coluna de leito fixo em diferentes concentrações iniciais e vazões de íons Cr(VI) com o material adsorvente BMIGA.

Parâmetros				
C_0	t_r	t_s	ZTM	q_e
400,0	281,7	970,0	4,967	82,9
600,0	272,4	627,7	3,962	126,0
800,0	186,0	476,8	4,269	284,0

Unidades: C_0 = mg L⁻¹; t_b = min; t_s = min; ZTM = cm; q_e = mg g⁻¹.

Tabela 30. Parâmetros não lineares dos dados da coluna de leito fixo dos modelos de TH, YN e CL obtidos da adsorção em diferentes concentrações iniciais de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.

Íon metálico	Concentrações	Erros	TH	YN	CL
Cr(VI)	400,0 mg L ⁻¹	SSE	0,2392	0,2385	0,2362
		RMSE	0,0589	0,0565	0,0545
		R ²	0,9614	0,9625	0,9720
	600,0 mg L ⁻¹	SSE	0,0568	0,0558	0,0418
		RMSE	0,1112	0,0354	0,0294
		R ²	0,8994	0,9899	0,9997
	800,0 mg L ⁻¹	SSE	0,0306	0,0301	0,0305
		RMSE	0,0283	0,0279	0,0280
		R ²	0,9948	0,9951	0,9950
Parâmetros					
K _{TH}	K _{YN}	τ	r	A (x 10 ²)	
0,8175	0,0071	762,5	0,0071	2,22	
0,5258	0,0160	495,2	0,0160	0,27	
0,1360	0,0167	321,0	0,0167	2,13	

Unidades: Modelos de TH = Thomas, YN = Yoo-Nelson e CL = Clark; K_{TH} = mL/min mg; K_{YN} = L/min; τ = min; r = min.

A Tabela 30 apresenta os parâmetros não lineares obtidos para os modelos de TH, YN e CL aplicados aos dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo para diferentes concentrações iniciais de íons Cr(VI) utilizando o adsorvente BMIGA. A avaliação do desempenho dos modelos foi realizada também com base nos índices estatísticos SSE, RMSE e no coeficiente de determinação (R²). Para a concentração inicial de 400,0 mg L⁻¹, os três modelos apresentaram ajustes satisfatórios, com valores de R² superiores a 0,96. Entre eles, o modelo de Clark exibiu o melhor desempenho estatístico, apresentando o menor valor de SSE (0,2362) e RMSE (0,0545), além do maior coeficiente de determinação (R² = 0,9720), indicando maior capacidade de representar o comportamento experimental da curva de ruptura nessa condição. Quando a concentração inicial foi elevada para 600,0 mg L⁻¹, observou-se novamente que todos os modelos descreveram adequadamente os dados experimentais, porém o modelo de Clark se destacou com o menor RMSE (0,0294) e o maior R² (0,9997), evidenciando melhor concordância entre valores experimentais e os preditos. O modelo Yoon–Nelson apresentou desempenho

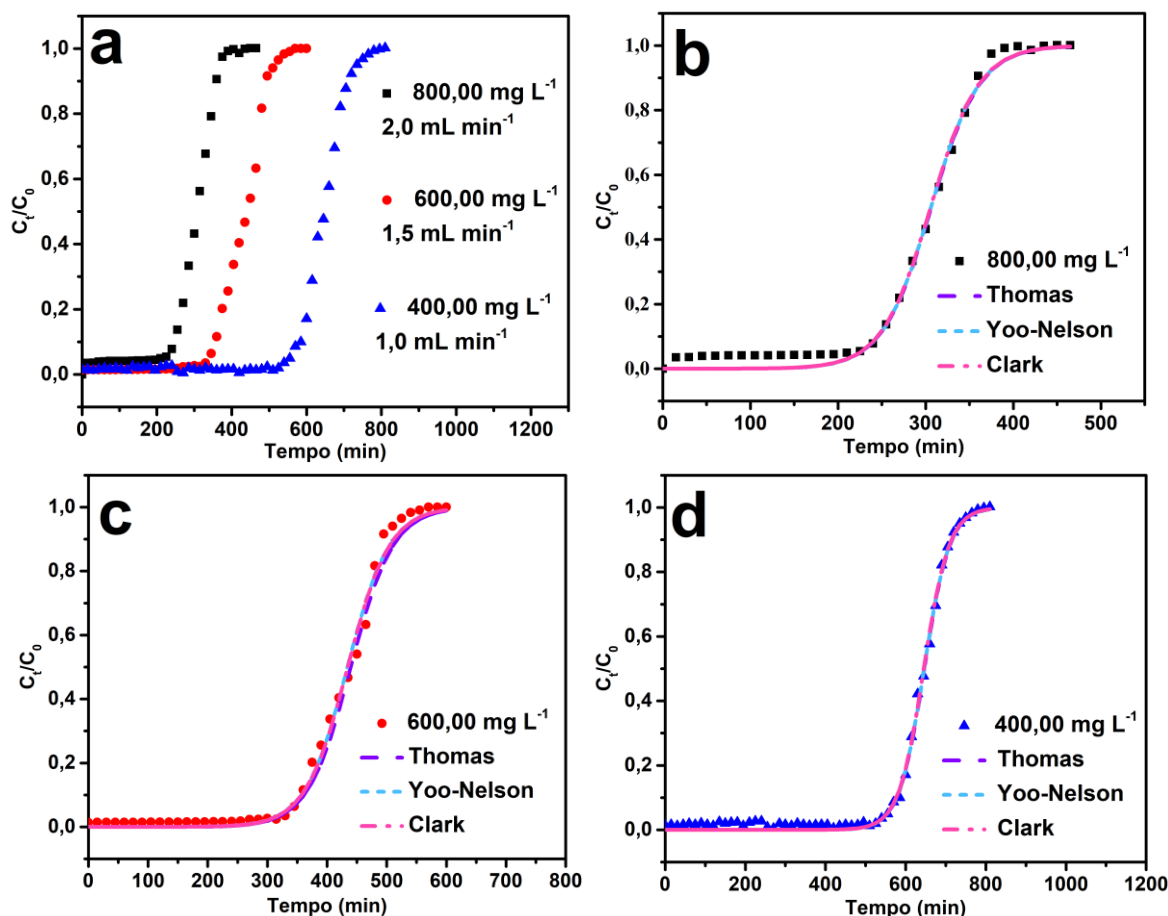
próximo, com $R^2 = 0,9899$, enquanto o modelo de Thomas obteve o menor ajuste relativo ($R^2 = 0,8994$). Na maior concentração avaliada, $800,0 \text{ mg L}^{-1}$, foi observado a elevada qualidade de ajuste para todos os modelos, com R^2 superiores a 0,99.

O modelo de Yoon–Nelson e o modelo de Clark mostraram desempenhos praticamente equivalentes, com valores de RMSE iguais a 0,0279 e 0,0280, respectivamente. Apesar disso, o modelo Yoon–Nelson apresentou o maior R^2 (0,9951), sugerindo leve superioridade na representação dos dados. Contudo, os resultados indicam que o modelo de Clark foi o que melhor representou os dados experimentais nas concentrações de $400,0$ e $600,0 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto nas condições de $800,0 \text{ mg L}^{-1}$ o modelo Yoon–Nelson apresentou o melhor ajuste estatístico. Essa tendência sugere que o comportamento da adsorção em coluna pode variar conforme a concentração inicial do adsorvente, influenciando a adequação dos modelos analisados. No trabalho de Chen e colaboradores [266], foi observado que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson apresentaram boa concordância com os dados experimentais do processo de adsorção de íons Cr(VI) , utilizando biomassa modificada de talos de milho. Verificou-se que o valor de τ do modelo de Yoon-Nelson diminuiu significativamente com o aumento da concentração de Cr(VI) na entrada, em razão da saturação mais rápida da coluna. Esse mesmo comportamento foi observado no presente estudo, conforme apresentado na Tabela 30.

4.6.2. Adsorção em coluna de leito fixo dos íons de Pb(II)

O processo de adsorção em coluna de leito fixo também foi investigado utilizando o material adsorvente BMIGA para a remoção de íons Pb(II) . A Figura 32a apresenta as curvas de ruptura obtidas para as concentrações de $800,0 \text{ mg L}^{-1}$, $600,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $400,0 \text{ mg L}^{-1}$, nas vazões de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente.

Figura 32 – Resultados da adsorção em coluna: (a) influência da concentração inicial de íons Pb(II) e da vazão em pH 6,0; (b–d) ajustes dos modelos de adsorção em coluna de leito fixo.



De acordo com a Tabela 31 é observado que o aumento da concentração inicial (C_0) reduziu significativamente os tempos de ruptura (t_r) e saturação (t_s), indicando menor tempo útil de operação da coluna, assim como observado para adsorção com os íons Cr(VI). A zona de transferência de massa (ZTM) aumentou com a concentração inicial C_0 , refletindo em menor eficiência de aproveitamento do leito. Em contrapartida, a capacidade adsortiva (q_e) foi favorecida, passando de 104,9 mg g⁻¹ para 180,5 mg g⁻¹, devido ao maior gradiente de concentração. Resultados semelhantes foram relatados por outros trabalhos [268–270].

A avaliação dos parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 32 (SSE, RMSE e R^2) indicou que os modelos de TH e YN apresentaram melhor desempenho no ajuste dos dados de adsorção em coluna de Pb(II), especialmente nas concentrações de 400,00 e 600,00 mg L⁻¹, com valores de R^2 próximos de 1 e baixos erros residuais. Nessas condições, ambos os modelos mostraram comportamento praticamente equivalente, destacando-se em relação

ao modelo de CL, que apresentou menor qualidade de ajuste. Para a maior concentração avaliada (800,00 mg L⁻¹; vazão 2,0 mL min⁻¹), observou a queda significativa nos valores de R² em todos os modelos, indicando menor representatividade dos ajustes. Contudo, o modelo de YN apresentou os menores valores de SSE e RMSE, evidenciando maior consistência no ajuste nessa condição. De modo geral, os modelos de TH e YN foram os que melhor representaram o processo. Os parâmetros apresentados na Tabela 32 mostram que k_{TH} do modelo de Thomas aumentou com o aumento da concentração inicial na coluna de adsorção e os valores de τ do modelo de YN, que representa o tempo necessário para que 50,0% do soluto tenha sido adsorvido, é maior na concentração de 400,00 mg L⁻¹ contribuindo para maior eficiência até atingir o tempo de ruptura [106,271].

No trabalho de Jacob e colaboradores [272], os modelos de TH e YN apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de Cr(VI) e Pb(II) em coluna de leito fixo, utilizando esferas de quitosana reticulada funcionalizadas com N,N,N-trietilamônio como material adsorvente. O tempo de saturação (τ) foi de 12,86 h para o cromo e 10,79 h para o chumbo, indicando que a adsorção de Cr(VI) é ligeiramente mais prolongada do que a de Pb(II). No presente estudo, observou-se comportamento semelhante: a adsorção de íons Cr(VI) também foi mais prolongada que a de íons Pb(II), com tempos de 762,5 min e 646,03 min, respectivamente, na concentração de 400,0 mg L⁻¹ e vazão de 1,0 mL min⁻¹, utilizando o material BMIGA.

Tabela 31. Parâmetros obtidos a partir da adsorção em coluna de leito fixo em diferentes concentrações iniciais e vazões de íons Pb(II) com o material adsorvente BMIGA.

Parâmetros				
C ₀	t _r	t _s	ZTM	q _e
400,0	554,8	730,0	1,679	104,9
600,0	341,6	511,4	2,324	126,4
800,0	226,9	370,1	2,708	180,5

Unidades: C₀ = mg L⁻¹; t_b = min; t_s = min; ZTM = cm; q_e = mg g⁻¹.

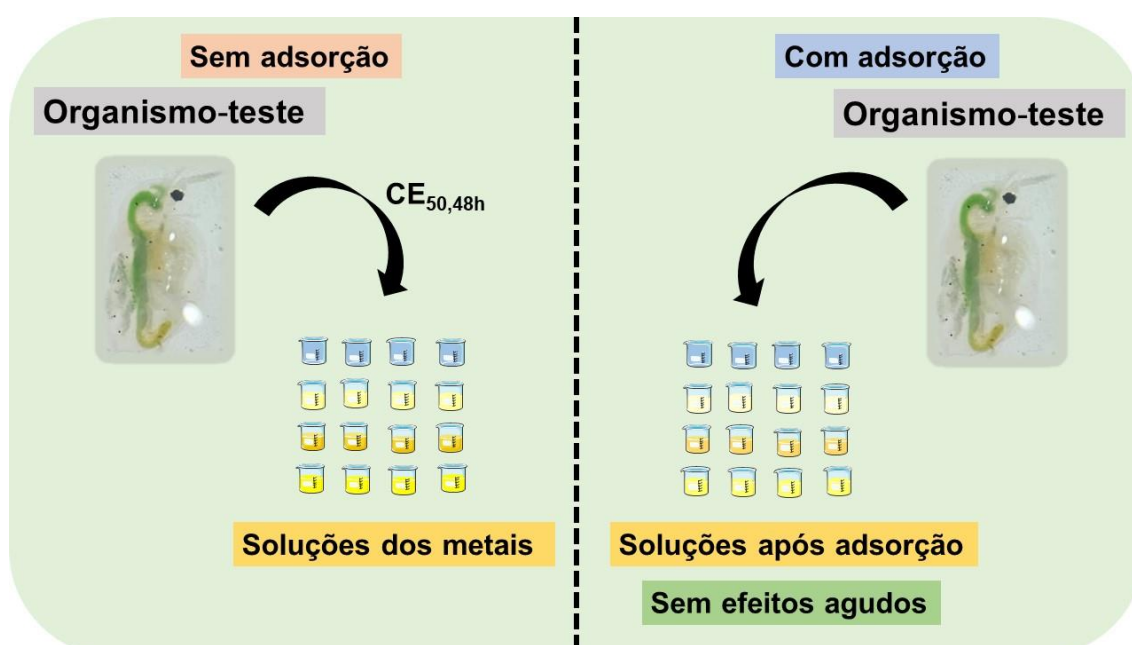
Tabela 32. Parâmetros não lineares dos dados da coluna de leito fixo dos modelos de TH, YN e CL obtidos da adsorção em diferentes concentrações iniciais de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.

Íon metálico	Concentrações	Erros	TH	YN	CL
Pb(VI)	400,0 mg L ⁻¹	SSE	0,0160	0,0150	0,0165
		RMSE	0,0176	0,0174	0,0178
		R ²	0,9976	0,9977	0,9972
	600,0 mg L ⁻¹	SSE	0,0315	0,0314	0,0410
		RMSE	0,0288	0,0284	0,0371
		R ²	0,9948	0,9947	0,9845
	800,0 mg L ⁻¹	SSE	1,9150	1,8100	2,150
		RMSE	0,2570	0,2327	0,2629
		R ²	0,6835	0,6730	0,6550
Parâmetros					
K _{TH}	K _{YN}	τ	r	A (x 10 ²)	
0,5323	0,0320	646,03	0,0320	9272,7	
0,9947	0,0285	434,10	0,0318	2,3869	
0,9893	0,0365	306,01	0,0365	0,6989	

Unidades: Modelos de TH = Thomas, YN = Yoo-Nelson e CL = Clark; K_{TH} = mL/min mg; K_{YN} = L/min; τ = min; r = min.

Após os estudos de adsorção, foram realizados ensaios ecotoxicológicos antes e após a remoção dos íons de cromo e chumbo, com o objetivo de avaliar a eficiência do processo, por meio do monitoramento de microrganismos aquáticos de água doce.

4.7. Avaliação toxicológica pré e pós-adsorção



4.7.1. Estudos toxicológicos empregando os organismos-testes *Daphnia similis*

Os ensaios ecotoxicológicos desempenham um papel fundamental na avaliação da eficiência de processos de descontaminação, pois permitem verificar não apenas a remoção química dos poluentes, mas, sobretudo, a redução de seus efeitos biológicos adversos. No presente estudo, os testes com *Daphnia similis* evidenciaram que tanto Cr(VI) quanto Pb(II) apresentam elevada toxicidade mesmo em concentrações relativamente baixas, refletindo o comportamento amplamente reconhecido na literatura para esses metais em ambientes aquáticos. As concentrações das soluções dos metais antes e após adsorção deixadas em contato com os microrganismos foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

Os resultados dos testes toxicológicos para íons Cr(VI) com *Daphnia similis* apresentaram uma média da $CE_{50,48h}$ de $4,34 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponde a $0,00434 \text{ mg L}^{-1}$. O coeficiente de variação foi de 4,5%, o desvio padrão de 0,19 e o R^2 de 0,9165. Os testes com íons Pb(II) mostraram uma média da $CE_{50,48h}$ de $13,60 \mu\text{g L}^{-1}$, correspondente ao valor de $0,0136 \text{ mg L}^{-1}$, com desvio padrão de 3,70, coeficiente de variação de 27,2% e R^2 de 0,9549. Os valores obtidos de $CE_{50,48h}$ para ambos íons Cr(VI) e Pb(II) mostram que são metais tóxicos mediante a presença da espécie *Daphnia similis*.

Comparando com estudos prévios, Jardim e colaboradores [116] reportaram uma $CE_{50,48h}$ de $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(VI) utilizando dicromato de potássio, diferença que pode estar associada às condições experimentais e às normas ABNT NBR 12713 (2003a). Na pesquisa de Araújo e colaboradores [273], foi avaliada a toxicidade do chumbo na espécie *Daphnia similis*, utilizando o sal de nitrato de chumbo(II) como fonte de íons Pb(II) nos testes. A espécie *Daphnia similis* apresentou $CL_{50,48h}$ de $340,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no teste agudo, sendo muito maior em comparação ao teste realizado no presente trabalho. Essa diferença pode estar associada ao tipo de sal de chumbo utilizado e às variáveis de exposição ao organismo-teste, como volume de solução, além das diretrizes aplicadas da OECD de 2004. Por sua vez, Rebolledo e colaboradores [274] relataram $CL_{50,24h}$ entre $250\text{--}713 \mu\text{g L}^{-1}$ em condições de meio salino e salobro, reforçando a influência das características do meio nos níveis de toxicidade.

Os resultados de $CE_{50,48h}$ para ambos os metais, Cr(VI) e Pb(II), corroboram para maiores preocupações com controle ambiental no lançamento desses íons em efluentes aquáticos. As pesquisas realizadas por Lunardelli e colaboradores [48] detectaram teores de íons Cr(VI) presentes em amostras de água coletadas em concentrações de $6,57 \mu\text{g L}^{-1}$, e Huang e colaboradores [59] detectaram a concentração de íons Pb(II) em teores de $227,20 \mu\text{g L}^{-1}$ na área de mineração de Nandan, na China, em amostras de rio.

4.7.2. Estudos toxicológicos após os processos de adsorção

Os bioensaios após o processo de adsorção foram realizados em quadruplicada para o valor de $CE_{50,48h}$ de cada íon metálico obtido no item 4.7.1. De acordo com a Tabela 33, os resultados mostraram que, após o processo de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) com a BMIG e BMIGA, não ocorreu efeito agudo e os neonatos sobreviveram em 48 h.

Tabela 33. Resultados dos estudos de bioensaios com 20 neonatos em cada solução teste antes e após o processo de adsorção de íons Cr(VI) e Pb(II).

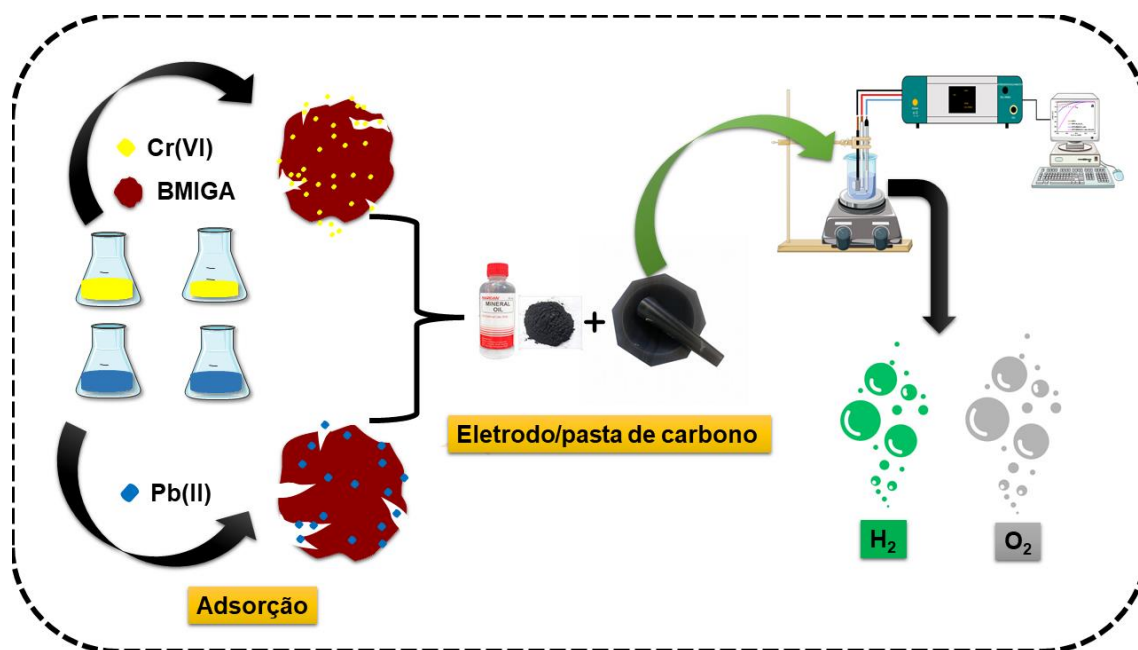
Amostras	pH	Organismos imóveis total
Controle*	7,3	0
Solução**	7,5	10
BMIGCr	7,4	0
BMIGACr	6,8	0
Controle*	7,3	0
Solução***	7,8	6
BMIGAPb	7,2	0

*Água de cultivo das *Daphnia similis*; **Solução teste dos íons Cr(VI); ***Solução teste dos íons Pb(II).

Os resultados apresentados na Tabela 33 podem ser correlacionados com a capacidade máxima de adsorção dos materiais adsorventes e com os valores de pH antes e após o processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção apresentada no item 4.4.3. mostra que ambos os materiais adsorventes removem os íons Cr(VI) e Pb(II) em concentrações baixas e altas. Na literatura, a pesquisa de Tomasella e colaboradores [275] conseguiu reduzir

o efeito agudo dos íons de Pb(II) após o processo de adsorção utilizando os adsorventes argila, turfa e carvão. Os valores de pH também foram monitorados durante o estudo, variando de 7,3 a 9,0, sendo que o aumento do pH pode estar associado ao sal de chumbo utilizado nos testes. Entre os adsorventes, o carvão apresentou remoção de 100% da concentração de $1,67 \text{ mg L}^{-1}$ de íons de Pb(II) e não causou imobilização dos organismos-teste *Daphnia similis*. Os resultados mostraram que a BMIG e BMIGA com íons Cr(VI) propiciaram um meio não tóxico para *Daphnia similis*, corroborando como material adsorvente. Os íons Pb(II) com a BMIGA também mostrou que o meio se tornou não tóxico para espécie *Daphnia similis*, contribuindo como material adsorvente para remoção de íons Pb(II). Após a avaliação ecotoxicológica, os materiais adsorventes, depois da adsorção, foram utilizados como modificadores na produção de gases, como hidrogênio e oxigênio, em reações catalíticas.

4.8. Geração de hidrogênio verde e oxigênio utilizando os materiais após a adsorção

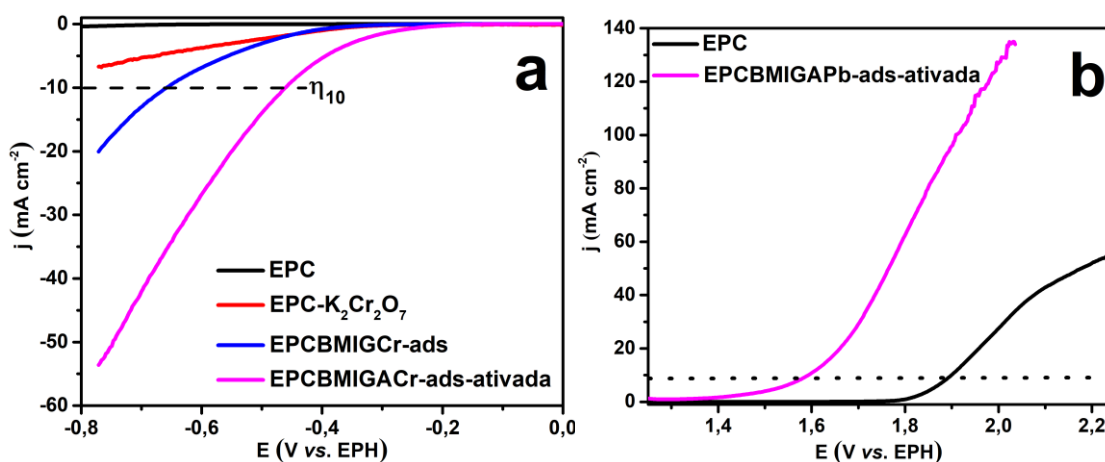


4.8.1. Reação de evolução de hidrogênio (HER) e Oxigênio (OER)

Com o objetivo de propor uma destinação adequada aos materiais adsorventes após os processos de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II), esses materiais foram utilizados como modificantes na obtenção de eletrodos e aplicados na geração de H₂ e O₂. Para esse fim, foram realizados estudos eletroquímicos, cujos resultados apresentados nas Figuras 33a–b evidenciam o potencial desses materiais para a produção de H₂ e O₂. Após a adsorção de íons Cr(VI) utilizando a biomassa ativada (BMIGA), observou-se que o eletrodo modificado com o material sólido denominado EPCBMIGACr-ads-ativado apresentou um aumento significativo na eficiência eletroquímica para a evolução de hidrogênio verde (Figura 33a). A presença de íons metálicos, como cálcio, potássio e cromo, na superfície do eletrodo pode intensificar as interações entre eletrodo e as espécies presentes em solução, aumentando a reatividade e influenciando a seletividade do sistema eletrodo/espécie/solução [276,277].

Como apresentado na Figura 33a, o eletrodo modificado demonstrou a maior densidade de corrente (j) e o menor sobrepotencial (η) em comparação aos demais eletrodos avaliados. A análise dos valores de η possibilitou comparar a capacidade catalítica dos materiais na reação de evolução de hidrogênio, evidenciando o desempenho superior do material após o processo de adsorção [278]. Esses resultados reforçam o potencial desse material para aplicações em geração de energia renovável, especialmente em sistemas eletroquímicos voltados à produção de hidrogênio verde.

Figura 33 – Resultados eletroquímicos utilizando os materiais adsorventes BMIG e BMIGA após adsorção dos íons Cr(VI) (a) e íons Pb(II) (b).



O desempenho superior do eletrodo EPCBMIGACr-ads-ativada, em comparação ao EPCBMIGCr-ads, pode ser atribuído à sua elevada área superficial e à composição elementar, conforme demonstrado pelas análises de EDX e XPS (itens 4.1.5 e 4.1.9). Esses resultados evidenciaram a presença de compostos inorgânicos capazes de atuar como coadjuvantes na HER. A estrutura carbonácea porosa do material, caracterizada por cavidades e canais interconectados, conferiu uma elevada área superficial específica e a presença de abundantes sítios ativos, como confirmado pelas análises de adsorção–dessorção de N₂ e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) [279,280].

Os mesoporos presentes no material funcionam como sítios eficientes para adsorção de carga, enquanto as cavidades de maior dimensão favorecem o transporte iônico, comportamento semelhante ao observado por Monteiro e colaboradores [126] em estudos com biocarvões derivados de esterco bovino. Dessa forma, a composição química e a arquitetura estrutural do material forneceram vantagens sinérgicas para sua aplicação na HER, conferindo ao adsorvente reutilizado uma nova função tecnológica após o processo de remoção de íons Cr(VI).

Os resultados obtidos para o material adsorvente BMIGA na presença de íons Pb(II) indicam seu potencial para atuar como eletrocatalisador na reação de evolução de oxigênio (OER). A OER, no entanto, é reconhecida por sua elevada complexidade e pela cinética lenta, exigindo, em geral, altos sobrepotenciais para sua ocorrência, conforme ilustrado na Figura 33b. Esses resultados sugerem que os íons Pb(II) adsorvidos na superfície do material conferem atividade favorável à geração de oxigênio gasoso [281]. De acordo com os voltamogramas de varredura linear (VL) apresentados na Figura 33b, o eletrodo modificado com a amostra EPCBMIGAPb-ads exibiu atividade eletrocatalítica superior à do eletrodo não modificado. Essa melhoria é evidenciada pelo menor potencial necessário para atingir a densidade de corrente de 10 mA cm⁻² (1,59 V vs. EPH), em comparação com o eletrodo sem modificação (EPC), que requer 1,90 V vs. EPH.

A atividade aprimorada pode ser atribuída à presença de grupos funcionais no material carbonáceo, confirmada pelas análises de FTIR e XPS (itens 4.1.4 e 4.1.5), bem como à incorporação de chumbo na estrutura do carbono. A presença desses sítios ativos favorece a transferência eletrônica

durante a OER, diminuindo a energia de ativação da reação e, consequentemente, reduzindo o sobrepotencial necessário para sua ocorrência. Nesse contexto, o material resultante do processo de adsorção demonstra viabilidade como eletrocatalisador para a OER, constituindo uma alternativa de reaproveitamento ambientalmente segura e evitando a geração de resíduos tóxicos típicos de métodos convencionais de descarte, como incineração ou aterro sanitário [282,283].

O desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para a OER tem se concentrado justamente na busca por materiais capazes de reduzir a energia necessária para o início da reação, aumentando a densidade de corrente e diminuindo o sobrepotencial [284]. Entre esses materiais, catalisadores à base de metais de transição, como o chumbo, têm recebido atenção devido ao seu desempenho catalítico expressivo [285]. Além de seu uso consolidado em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias Pb–C e baterias de chumbo-ácido, diversos compostos contendo chumbo têm sido aplicados em processos eletroquímicos, incluindo a produção de ozônio, a redução eletroquímica de CO₂ e, mais recentemente, a própria OER [286,287].

A produção eletroquímica de oxigênio possui ampla relevância industrial, ambiental e energética, sendo fundamental em operações como o tratamento de efluentes, a oxigenação de ambientes aquáticos e a conversão de energia em sistemas eletroquímicos [288,289]. Dessa forma, o reaproveitamento dos materiais adsorventes na HER e OER não apenas agrega valor funcional e econômico, mas também contribui para uma abordagem mais sustentável e alinhada aos princípios da economia circular, ao transformar resíduos potencialmente contaminados em materiais de elevada aplicabilidade tecnológica.

5. CONCLUSÕES

Esta tese demonstrou o elevado potencial da biomassa de Ingá-cipó (*Inga edulis*) como precursor de materiais adsorventes eficientes para a remoção de metais tóxicos em sistemas aquosos. A caracterização morfológica, estrutural e química das biomassas in natura (BMIG) e ativada (BMIGA) evidenciou a presença de grupos funcionais oxigenados e estruturas aromáticas capazes de promover interações favoráveis com íons metálicos, sendo a ativação química determinante para o aprimoramento das propriedades físico-químicas do material.

Os estudos de adsorção revelaram que as condições ótimas de pH foram 2,0 para Cr(VI) e 6,0 para Pb(II), com tempos de equilíbrio distintos, refletindo diferenças nos mecanismos de interação entre os íons e os adsorventes. A BMIGA apresentou desempenho superior em relação à BMIG, alcançando capacidades máximas de adsorção de 356,6 mg g⁻¹ para Cr(VI) e 222,1 mg g⁻¹ para Pb(II). Os dados experimentais foram bem descritos pelos modelos cinéticos e isotérmicos, indicando que os processos de adsorção envolvem mecanismos físicos e químicos, com formação de monocamadas e multicamadas, a depender do sistema avaliado.

A análise termodinâmica confirmou que os processos são espontâneos, com caráter endotérmico ou exotérmico conforme o material e o metal estudado. A aplicação dos adsorventes em sistemas dinâmicos de coluna de leito fixo evidenciou a viabilidade dos materiais em condições contínuas, aproximando-se de cenários reais de tratamento de efluentes. A BMIGA apresentou maior tempo de ruptura e estabilidade operacional frente a variações de concentração e vazão. Os ajustes aos modelos de Thomas, Yoon–Nelson e Clark forneceram parâmetros relevantes para o dimensionamento futuro de sistemas em maior escala, reforçando o potencial de aplicação industrial dos materiais desenvolvidos.

A avaliação ecotoxicológica por meio de bioensaios com *Daphnia similis* mostrou-se fundamental para a validação ambiental do processo. As soluções contendo Cr(VI) e Pb(II) apresentaram elevada toxicidade antes do tratamento, enquanto, após a adsorção, não foram observados efeitos agudos sobre os organismos-teste. Esses resultados confirmam que os adsorventes não apenas removem os metais em termos analíticos, mas promovem efetiva redução da toxicidade do meio aquático.

Adicionalmente, a proposta de reaproveitamento dos adsorventes saturados em aplicações eletroquímicas para a produção de hidrogênio verde conferiu caráter inovador e sustentável ao estudo. Os resultados iniciais indicaram atividade eletrocatalítica promissora, associada à presença dos metais adsorvidos e à matriz carbonácea do material, abrindo perspectivas para o uso circular desses adsorventes. Assim, os resultados obtidos evidenciam que a biomassa de *Inga edulis* constitui uma alternativa sustentável, eficiente e multifuncional para a remediação de ambientes aquáticos contaminados por metais pesados, com potencial adicional de integração a tecnologias energéticas limpas, contribuindo para o avanço científico e tecnológico na área ambiental.

6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Expansão para outros contaminantes emergentes

Aplicar BMIG/BMIGA na remoção de fármacos, pesticidas, corantes outros metais (Cd, Ni, Co, Hg).

2. Uso em sistemas reais de tratamento

Testar os adsorventes em efluentes industriais, águas de mineração e águas superficiais contaminadas.

3. Avaliação de custo-benefício

Comparar BMIGA com carvão ativado comercial.

Demonstrar vantagens econômicas para pequenas empresas e municípios.

4. Desenvolvimento de eletrocatalisadores sustentáveis

Aperfeiçoar a etapa eletroquímica para produção de H₂ verde.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Bankole, A. O.; Ogunkeyede, A. O.; Adewale, A. T.; Udeochu, U.; Agboro, H.; Isukuru, E. J., BANKOLE, Adedoyin Olubunmi et al. Assessment of heavy metal exposure in soils of Ihwrekreka communities, Delta State, Nigeria. *Journal of Geoscience and Environment Protection*. **2024**, 12, p 279-303.
- [2] Forruque, S.; Kumar, P. S.; Rodela, M.; Tasnim, A.; Nuzhat, S.; Rafa, N.; Mahlia, T. M. I., Environmental Technology & Innovation Heavy Metal Toxicity, Sources, and Remediation Techniques for Contaminated Water and Soil. *Environmental Technology & Innovation* **2022**, 25, p 102114.
- [3] Carvalho, S. S. De; Raquel, G.; Aguiar, C.; Reis, A.; Luiz, F.; Fonseca, A., Acute toxicity assays with the *Artemia salina* model: Assessment of variables. *Alternatives to Laboratory Animals*. **2024**, 52, p. 142-148.
- [4] Adesina, K.; Ololade, O.; Okon-akan, O. A.; Rhoda, O.; Biodun, A.; Aderemi, O.; Olagoke, H.; Wendy, N.; Solomon, O., Current Research in Green and Sustainable Chemistry Sawdust-Biomass Based Materials for Sequestration of Organic and Inorganic Pollutants and Potential for Engineering Applications. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. **2022**, 5, p 100274.
- [5] Najafi, Z.; Golchin, A.; Alamdari, P., Comparison of the Efficiency of Different Chitosan Composites in Immobilisation of Chromium in Contaminated Soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*. **2021**, 00, p 1–14.
- [6] Simón, D.; Palet, C.; Costas, A.; Cristóbal, A., Agro-Industrial Waste as Potential Heavy Metal Adsorbents and Subsequent Safe Disposal of Spent Adsorbents. *Water (Switzerland)*. **2022**, 14, p 3298.
- [7] Gupta, V. K.; Nayak, A.; Bhushan, B.; Agarwal, S., A Critical Analysis on the A critical analysis on the efficiency of activated carbons from low-cost precursors for heavy metals remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2015**, 45, p 613-668.
- [8] Varma, R. S., Biomass-derived renewable carbonaceous materials for sustainable chemical and environmental applications. *ACS sustainable chemistry & engineering*. **2019**, 7, p 6458-6470.
- [9] Lima, L. dos S.; Fernandes, E. P.; Novelli, A.; Costa, L. P. da; Monteiro, M. D. S.; dos Santos, M. V. Q.; Freitas, J. A.; Sussuchi, E. M., Adsorption and Ecotoxicology Studies with Aqueous Solution of Cr(VI) Ions Using Adsorbent Materials Derived from *Inga Edulis*. *Chemosphere*. **2025**, 378, p 144378.
- [10] Xu, C.; Zhang, X.; Hussein, Z.; Wang, P.; Chen, R.; Yuan, Q.; Gao, Y., Science of the Total Environment In FI Uence of the Structure and Properties of Lignocellulose on the Physicochemical Characteristics of Lignocellulose-Based Residues Used as an Environmentally Friendly Substrate. *Science of the Total Environment*. **2021**, 790, p 148089.
- [11] Kumar, P.; Nashath, S.; M, M. R.; Saravanan, P.; Rajeshkannan, R.; Rajasimman, M.; Kumar, V.; Kamyab, H.; Kumar, V.; Vasseghian, Y., Exploring the Role of Activated Charcoal from Lignocellulosic Biomass Wastes for Sustainable Water Treatment. *Journal of the Energy Institute*. **2024**, 114, p 101626.
- [12] Silva, E. M.; Pompeu, D. R.; Larondelle, Y.; Rogez, H., Optimisation of the Adsorption of Polyphenols from *Inga edulis* Leaves on Macroporous Resins Using an Experimental Design Methodology. *Separation and Purification Technology*. **2007**, 53, p 274–280.

- [13] Rodrigues, F. A. M.; Chaves, P. O. B.; Ricardo, N. M. P. S., Polysaccharide from Inga Edulis Pods: Emulsifying Potential and Evaluation of the Extraction Conditions Using Taguchi Approach. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2024**, 35, p 1–9.
- [14] Abdelnaeim, M. Y.; El, I. Y.; Attia, A. A.; Fathy, N. A.; El-shahat, M. F., Impact Ofchemical Activation on the Adsorption Performance Ofcommon Reed towards Cu(II) and Cd(II). *International Journal of Mineral Processing*. **2016**, 157, p 80–88.
- [15] Yaashikaa, P. R.; Palanivelu, J.; Hemavathy, R. V, Sustainable Approaches for Removing Toxic Heavy Metal from Contaminated Water: A Comprehensive Review of Bioremediation and Biosorption Techniques. *Chemosphere*. **2024**, 357, p 141933.
- [16] Tiwari, V. K. D. P., Removal of Heavy Metal (Cu, Cr, and Ni) Ions from Aqueous Solution Using Derived Activated Carbon from Water Hyacinth. Biomass Conversion and Biorefinery. **2024**, p 5075–5083.
- [17] Radenkovi, M.; Petrovi, J., Chemosphere Waste Biomass Derived Highly-Porous Carbon Material for Toxic Metal Removal: Optimisation, Mechanisms and Environmental Implications. *Chemosphere*. **2024**, 347, p 140684.
- [18] Staszak, K.; Regel-rosocka, M., Removing Heavy Metals: Cutting-Edge Strategies and Advancements in Biosorption Technology. *Materials*. **2024**, 17, p 1155.
- [19] Farnane, M.; Machrouhi, A.; Abdennouri, M.; Tounsadi, H.; Rais, Z.; Qourzal, S.; Barka, N., Optimization of Carob Shells Biomass Activation by Nitric Acid for Heavy Metals Sequestration from Contaminated Water. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. **2022**, 12, p 5941–5952.
- [20] Herath, A.; Layne, C. A.; Perez, F.; Hassan, E. B.; Pittman, C. U.; Mlsna, T. E., KOH-Activated High Surface Area Douglas Fir Biocharfor Adsorbing Aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II). *Chemosphere*. **2021**, 269, p 128409.
- [21] Ga, L., The Hard and Soft Acids and Bases Principle. **1997**, 101, p 20–22.
- [22] Lu, X.; Guo, Y., Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by Sulfur-Functionalized Walnut Shell. *Environmental Science and Pollution Research*. **2019**, 26, p 12776–12787.
- [23] Bilgiç, A., Removal of chromium (VI) from polluted wastewater by chemical modification of silica gel with 4-acetyl-3-hydroxyaniline. **2019**, 9, p 37403–37414.
- [24] Solutions, A.; Banana, U. A., Kinetics and thermodynamics study on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using acid-modified banana peel (ABP) adsorbents. *Molecules*. **2024**, 29, p 990.
- [25] El, M. A.; Murat, N.; Safaa, Y.; Ahmed, R.; Nemr, E., Biochar - SO Prepared from Pea Peels by Dehydration with Sulfuric Acid Improves the Adsorption of - Cr⁶⁺ from Water. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2024**, p 2601–2619.
- [26] El, A.; Rachid, A.; Assia, H.; Iman, J.; Jaouad, L.; Fatima, B.; Bouhassane, Z., Acid Activation of Natural Reed Filter Biomass (*Typha latifolia*) Application to Pb(II) Uptake from Aqueous Solutions: Kinetic, Thermodynamic Equilibrium Studies and Optimization Studies. *Chemistry Africa*. **2024**, 7, p 345–365.
- [27] Özer, Ç.; İmamoğlu, M., Isolation of Nickel(II) and Lead(II) from Aqueous Solution by Sulfuric Acid Prepared Pumpkin Peel Biochar Isolation of Nickel(II) and Lead(II) from Aqueous Solution by Sulfuric Acid Prepared Pumpkin Peel Biochar. *Analytical Letters*. **2023**, 56, p 491-503.
- [28] Wang, K.; Rem, J.; Jiang, Z.; Ding, W., Recent Advances in the Preparation and Application of Biochar Derived from Lignocellulosic Biomass: A Mini Review.

2024, p 1–22.

[29] Hokkanen, S.; Bhatnagar, A., A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research*. **2016**, 91, p 156–173.

[30] Gomes, L. T., Obtaining Micro and Nanocellulose from Lignocellulosic Biomass of Ingá-Cipó (*Inga edulis* Mart.) Residue via Chemical Treatment. **2023**, 5, p 88.

[31] SILVA, F. R. C. D. & T. S. C. T., Efeito da secagem e qualidade fisiológica de sementes de ingá- cipó (*Inga edulis* Mart.). **2021**, p 6.

[32] Boeira, C. P.; Guerra, D. R.; Emanuelli, T.; Rosa, C. S., Aproveitamento Da Casca de Ingá Para Determinação de Proteína e Fibra Alimentar. **2020**.

[33] Maroyi, A., Medicinal Uses of the Fabaceae Family in Zimbabwe: A Review. **2023**, 12, p 1255.

[34] Gomes, S.; Silva, G. S.; Lucas, D.; Oliveira, R. R. De, Botanical Composition of Fabaceae Family in the Brazilian Northeast, Maranhão, Brazil. **2018**, 6, p 1–10.

[35] Dagar, J. C.; Sileshi, G. W.; Akinnifesi, F. K., Agroforestry to enhance livelihood security in Africa: research trends and emerging challenges. *Agroforestry for Degraded Landscapes: Recent Advances and Emerging Challenges-Vol. 1*. **2020**, p 71-134.

[36] Sevalho, E. D. S.; Rodrigues, R. D. S.; Lima, A. Q., Biotransformation of Monoterpenes Using Streptomyces Strains from the Rhizosphere of Inga Edulis Martius from in an Amazonian Urban Forest Fragment. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*. **2024**, 0, p 1–7.

[37] Rodrigues, R. D. S.; Barbosa, A. N.; Raquel, S.; Santiago, S. S.; Jania, L.; Bentes, S., Potential Biodiversity and Antifungal Activities of Amazonian Actinomycetes Isolated from Rhizosphere of *Inga edulis* Plants. *Frontiers in Bioscience-Elite*. **2024**, 16, p 1–23.

[38] Sonone, S. S.; Jadhav, S. V; Sankhla, M. S.; Kumar, R., Water Contamination by Heavy Metals and Their Toxic Effect on Aquaculture and Human Health through Food Chain. *Lett. Appl. NanoBioScience*. **2020**, 10, p 2148-2166.

[39] Gielar, A., Application of Multivariate Data Analysis to Sediments Data from the Kłodnica River (Upper Silesia , Poland). **2024**, 33, p 151–160.

[40] Chen, L.; Ren, B.; Deng, X.; Yin, W.; Xie, Q.; Cai, Z., Science of the Total Environment Potential Toxic Heavy Metals in Village Rainwater Runoff of Antimony Mining Area, China: Distribution, Pollution Sources, and Risk Assessment. *Science of the Total Environment*. **2024**, 920, p 170702.

[41] Islam, M.; Mohana, A. A.; Rahman, A.; Rahman, M.; Naidu, R.; Rahman, M. M., A Comprehensive Review of the Current Progress of Chromium Removal Methods from Aqueous Solution. *Toxics*. **2023**, 11, p 1–43.

[42] Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA, Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. **2011**, p 8.

[43] Manimekalai, B.; Sivanesan, S.; Kumar, P. S., Enhanced Adsorptive Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution on Using Aged Refuse: Resource Recovery and Environmental Applications. *Adsorption Science & Technology*. **2023**, p 1643981.

[44] Lofrano, G.; Meriç, S.; Emel, G.; Orhon, D., Science of the Total Environment Chemical and Biological Treatment Technologies for Leather Tannery Chemicals and Wastewaters: A Review. **2013**, 462, p 265–281.

- [45] Dixit, S.; Yadav, A.; Dwivedi, P. D.; Das, M., Toxic Hazards of Leather Industry and Technologies to Combat Threat: A Review. *Journal of Cleaner Production*. **2015**, 87, p 39–49.
- [46] Dwi, R.; Astuti, P.; Mallongi, A.; Amiruddin, R.; Hatta, M.; Utami, A., Hexavalent Chromium Contamination in Groundwater and Its Implication to Human Health: A Monte Carlo Model Approach in Indonesia. *Sustainable Water Resources Management*. **2023**, 9, p 1–13.
- [47] Fernanda, K.; Albuquerque, D. M.; Henrique, M.; Silva, L.; Werllen, J.; Azevedo, D. J.; Silva, L.; Marques, A.; Amorim, L.; Carlos, A.; et al., Assessment of water quality and concentration of heavy metals in fishes in the estuary of the Perizes River, Gulf of Maranhão, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **2023**, 186, p 114420.
- [48] Lunardelli, B.; Cabral, M. T.; Vieira, C. E. D.; Oliveira, L. F.; Risso, W. E.; Meletti, P. C.; Martinez, C. B. R., Chromium accumulation and biomarker responses in the Neotropical fish *Prochilodus lineatus* caged in a river under the influence of tannery activities. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2018**, 153, p 188–194.
- [49] Filho, A. L. M.; Karin, A.; Cruz, C.; Alexandre, C.; Matias, R.; Ferreira, A. P., Hexavalent chromium in fish from the Sepetiba Bay in Rio de Janeiro, Brazil: a risk assessment to human health. *Ambiente e Agua-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. **2011**, 6, p 200-209.
- [50] LUO, Heng et al. Nonlinear relationship between intellectual property protection and renewable energy innovation in 27 countries. *Humanities and Social Sciences Communications*. **2025**, 12, p 1802.
- [51] Tabassum, S.; Kotnala, C. B.; Salman, M.; Tariq, M.; Khan, A. H.; Khan, N. A., The Impact of Heavy Metal Concentrations on Aquatic Insect Populations in the Asan Wetland of Dehradun , Uttarakhand. *Scientific Reports*. **2024**, p 1–15.
- [52] Levin, R.; Zilli, C. L.; Rosenbaum, M. H.; Bischoff, K.; Mordarski, D. C.; Jean, M., The Urban Lead (Pb) Burden in Humans, Animals and the Natural Environment. *Environmental Research*. **2021**, 193, p 110377.
- [53] Ranjbar, Z.; Pourhadadi, D.; Montazeri, S.; Modaberi, M. R., Progress in Organic Coatings Lead Compounds in Paint and Coatings: A Review of Regulations and Latest Updates. *Progress in Organic Coatings*. **2023**, 174, p 107247.
- [54] Leal, M. F. C.; Catarino, R. I. L.; Pimenta, A. M.; Souto, M. R. S., The Influence of the Biometals Cu, Fe, and Zn and the Toxic Metals Cd and Pb on Human Health and Disease. *Trace Elements and Electrolytes*. **2023**, 40, p 500038.
- [55] Santiago, J. M., Goya , Fortuny , Van Gogh , Portinari: El Saturnismo En Los Pintores a Lo Largo de Tres Siglos. *Rev. clín. esp.(Ed. impr.)*. **2006**, p 30-32.
- [56] Kuznetsov, Y. I.; Redkina, G. V, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media. *Coatings*. **2022**, 12, p 149.
- [57] Fanicchia, F.; Karlsdottir, S. N., Research and Development on Coatings and Paints for Geothermal Environments: A Review. *Advanced Materials Technologies*. **2023**, 2202031, p 1–54.
- [58] Polido, K.; Olympio, K.; Gonçalves, C.; Maria, W.; Günther, R.; José, E.; Bechara, H., Neurotoxicity and Aggressiveness Triggered by Low-Level Lead in Children: A Review. *Revista Panamericana de Salud Pública*. **2009**, 26, p 266–275.
- [59] Huang, J.; Li, Z.; Mao, J.; Chen, Z.; Liu, H., *Ecotoxicology and Environmental*

Safety Contamination and Health Risks Brought by Arsenic, Lead and Cadmium in a Water-Soil-Plant System Nearby a Non-Ferrous Metal Mining Area. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2024**, 270, p 115873.

[60] Huynh, B. Q.; Chin, E. T.; Kiang, M. V, Estimated childhood lead exposure from drinking water in Chicago. *JAMA pediatrics*. **2024**, 178, p 473–479.

[61] Contribution, T., Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley, southeastern Brazil. *Terrae*. 2005, 2, p 28–36.

[62] Cabral, P.; Nogueira, P. F.; Becegato, V. A.; Becegato, V. R.; Paulino, A. T., Environmental assessment and toxic metal-contamination level in surface sediment of a water reservoir in the Brazilian Cerrado. *Water*. **2021**, 13, p 1044.

[63] Hajiahmadi, Z.; Moheb, A.; Mohammadi, M.; Marzban, N.; Scheufele, B., Surface and Mass Transfer Kinetic and Equilibrium Modeling of Pb(II) Ions Adsorption on Hydroxyapatite Scaffold: Batch and Fixed-Bed Column Studies. *Separation and Purification Technology*. **2024**, 343, p 127141.

[64] Tan, K. L.; Hameed, B. H., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2017**, 74, p 25–48.

[65] Al-ghouti, M. A.; Da, D. A., Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models : A Review. *Journal of Hazardous Materials*. **2020**, 393, p 122383.

[66] Wang, J.; Guo, X., Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere*. **2020**, 258, p 127279.

[67] Wang, J.; Guo, X., Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, 390, p 122156.

[68] Nasser, S. M.; Abbas, M.; Trari, M., Understanding the Rate-Limiting Step Adsorption Kinetics onto Biomaterials for Mechanism Adsorption Control. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. **2024**, 49, p 1–26.

[69] Ezzati, R.; Ezzati, S.; Azizi, M., Exact Solution of the Langmuir Rate Equation : New Insights into Pseudo-First-Order and Pseudo-Second-Order Kinetics Models for Adsorption. *Vacuum*. **2024**, 220, p 112790.

[70] Peers, A. M., Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface. *Journal of Catalysis*. **1965**, 4, p 499-503.

[71] Wu, F.; Tseng, R.; Juang, R., Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*. **2009**, 150, p 366–373.

[72] Huang, X.; Liu, Y.; Liu, S.; Tan, X.; Ding, Y.; Zeng, G.; Zhou, Y.; Zhang, M., Effective Removal of Cr(VI) Using b-Cyclodextrin–Chitosan Modified Biochars with Adsorption/Reduction Bifunctional Roles. *RSC advances*. **2016**, p 94–104.

[73] Putra, A. A.; Olivia, D., Potential of rice straw waste biochar for nitrate removal from agricultural wastewater. In: *AIP Conference Proceedings*. **2024**, p 050010.

[74] Wu, F.; Tseng, R.; Juang, R., Initial Behavior of Intraparticle Diffusion Model Used in the Description of Adsorption Kinetics. *Chemical engineering journal*. **2009**, 153, p 1–8.

[75] Diffusion-adsorption, I.; Describir, P., Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics modelo. *Revista mexicana de ingeniería química*. **2016**, 15, p 161-173.

[76] Pinto, F. R.; Marcellos, C. F. C.; Manske, C.; Gomes, A.; Jr, B.; Carlo, M.,

- Statistical analysis of parameters and adsorption isotherm models. *Environmental Science and Pollution Research*. **2024**, 31, p 53729-53742.
- [77] Yousefi, Y.; Tariku, F., Adsorption Isotherm of Building Materials at Different Temperatures: A Review and Measurement Adsorption Isotherm of Building Materials at Different Temperatures: A Review and Measurement. *Science and Technology for the Built Environment*. **2024**, 0, p 1–24.
- [78] Vigdorowitsch, M.; Pchelintsev, A.; Tsygankova, L.; Tanygina, E., Applied Sciences Freundlich Isotherm: An Adsorption Model Complete Framework. *Applied sciences*. **2021**, p 1–7.
- [79] Aravindhana, R.; Fathima, A.; Selvamurugan, M.; Rao, J. R.; Balachandran, U. N., Adsorption, Desorption, and Kinetic Study on Cr(III) Removal from Aqueous Solution Using *Bacillus Subtilis* Biomass. *Clean technologies and environmental policy*. **2012**, p 727–735.
- [80] Prasetyo, T. B., Maulana, A., Harianti, M., Lita, A. L., Dwipa, I., Monikasari, M., & Herviyanti, H. Adsorption isotherm model of Hg^{2+} with biochar from young coconut waste. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. **2024**, p 01093.
- [81] Serafin, J., & Dziejarski, B. Microporous and Mesoporous Materials Application of Isotherms Models and Error Functions in Activated Carbon CO_2 Sorption Processes. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2023**, 354, p 112513.
- [82] Bbumba, S., Karume, I., Nsamba, H. K., Kigozi, M., & Kato, M. An Insight into Isotherm Models in Physical Characterization of Adsorption An Insight into Isotherm Models in Physical Characterization of Adsorption Studies. *European Journal of Applied Sciences*. **2024**, 12, p 2.
- [83] Nizam, T.; Krishnan, K. A.; Joseph, A.; Krishnan, R. R., Groundwater for Sustainable Development Isotherm , Kinetic and Thermodynamic Modelling of Liquid Phase Adsorption of the Heavy Metal Ions Zn(II), Pb(II) and Cr(VI) onto $MgFe_2O_4$ Nanoparticles. *Groundwater for Sustainable Development*. **2024**, 25, p 101120.
- [84] Dubinin, M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **1959**, 13, p 235–241.
- [85] Peralta-videa, J. R.; Rodri, E., Determination of Thermodynamic Parameters of Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution onto Agave Lechuguilla Biomass. *The Journal of chemical thermodynamics*. **2005**, 37, p 343–347.
- [86] Nguyen, H.; Lima, E. C.; Juang, R.; Bollinger, J., Journal of Environmental Chemical Engineering Thermodynamic Parameters of Liquid – Phase Adsorption Process Calculated from Different Equilibrium Constants Related to Adsorption Isotherms: A Comparison Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, 9, p 106674.
- [87] Nguyen, H.; You, S.; Hosseini-bandegharai, A., Mistakes and Inconsistencies Regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solutions: A Critical Review. *Water Research*. **2017**, 120, p 88–116.
- [88] Tellinghuisen, J., Van't Hoff analysis of $K^\circ(T)$: How good... or bad?. *Biophysical Chemistry*. **2006**, 120, p 114–120.
- [89] Klennburgh, D. G., General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental science & technology*. **1986**, 20, p 895–904.
- [90] Gautham, A.; Girish, J. C. R.; Prabhu, B.; Mayer, K., Multi-component adsorption isotherms: review and modeling studies. *Environmental processes*. **2023**, 10, p 38.

- [91] Valverde, A.; Cabrera-codony, A.; Calvo-schwarzwalder, M.; Myers, T. G., Investigating the impact of adsorbent particle size on column adsorption kinetics through a mathematical model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **2024**, 218, p 124724.
- [92] Rajandran, P.; Masngut, N.; Hasmaliana, N.; Manas, A.; Izyan, N.; Azelee, W., Fixed - Bed Adsorption for Industrial Wastewater Purification: An in - Depth Review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **2025**, 22, p 3943–3964.
- [93] Aida, N.; Chuah, L.; Nurul, S.; Jamil, A.; Ming, T.; Sakdiah, H., Journal of Water Process Engineering High-Performance Fixed-Bed Adsorption Using Active-Site-Controlled Amine-Functionalized Adsorbent for Naproxen Removal : Insights into Isotherms, Kinetics, and Regeneration. *Journal of Water Process Engineering*. **2025**, 74, p 107802.
- [94] Dalla, F. B.; Juliana, M. N.; Machado, L. M. M.; Oliveira, M. G.; Vieira, M. G. A.; Oliveira, M. L. S.; Ebaid, M. S.; Younes, K. M.; El-bahy, Z. M.; Silva, L. F. O.; et al., Fixed-bed adsorption of Paraquat onto MWCNT-OH functionalized with green-synthesized MNPs: Mathematical modeling, DFT-based calculations, and phytotoxicity. *Separation and Purification Technology*. **2025**, 375, p 133861.
- [95] Patel, H., Fixed - Bed Column Adsorption Study: A Comprehensive Review. *Applied Water Science*. **2019**, 9, p 1–17.
- [96] Lee, C.; Kim, J.; Kang, J.; Kim, S.; Park, S.; Lee, S.; Choi, J., Comparative Analysis of Fixed-Bed Sorption Models Using Phosphate Breakthrough Curves in Slag Filter Media. *Desalination and Water Treatment*. **2015**, 55, p 1795–1805.
- [97] Wang, J.; Amano, Y.; Machida, M., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Nitrate Removal from Aqueous Solution by Glucose-Based Carbonaceous Adsorbent: Batch and Fixed-Bed Column Adsorption Studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2024**, 686, p 133296.
- [98] Patel, H., Comparison of Batch and Fixed Bed Column Adsorption: A Critical Review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **2022**, 19, p 10409–10426.
- [99] Chen, N.; Zhang, Z.; Feng, C.; Li, M.; Chen, R.; Sugiura, N., Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. *Desalination*. **2011**, 268, p 76–82.
- [100] Hasan, M.; Jerry, A. El, Breakthrough, Continuous fixed bed CO₂ adsorption: breakthrough, column efficiency, mass transfer zone. *Processes*. **2020**, 8, p 1233.
- [101] Gutierrez-reyna, S. O.; Aguilar-madera, C. G.; Ocampo-perez, R.; Parra-marfil, A.; Garcia-hernandez, E.; Bailon-garcia, E., New trends in modelling of breakthrough curves to remove pollutants using adsorption on advanced monoliths geometries. *Environmental Research*. **2024**, 243, p 117871.
- [102] Syeda, H. I.; Muthukumaran, S.; Baskaran, K., Dynamic Adsorption of Heavy Metals on Functionalized and Regeneratable Biopolymeric Aerogels: Fixed-Bed Column Reactor Modelling and Dual Functionality Elution Technique. *Separation and Purification Technology*. **2025**, 363, p 131861.
- [103] Mary Lissy, P. N.; Madhu, G.; Thomas, R. M., Numerical Modelling of a Fixed Bed Column for the Cr(VI) Adsorption Using Pyrrole Coated Nanocomposite. *Journal of the Indian Chemical Society*. **2025**, 10, p 101568.
- [104] Hu, Q.; Zhang, Y.; Pei, Q.; Li, S., Determination of Equilibrium Loading by Empirical Models for the Modeling of Breakthrough Curves in a Fixed-Bed

Column: From Experience to Practice. *Water*. **2025**, 17, p 329.

[105] Bhagawati, P. B.; Adeogun, A. I.; Shivayogimath, C. B.; Kadier, A., Gum Arabic Tree Biomass Derived Activated Carbon for Fluoride Sequestration in Batch and Fixed Bed Processes: Kinetics, Thermodynamics and Column Adsorption Modeling. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2025**, 46, p 619–627.

[106] Aniagor, C. O.; Menkiti, M. C., Application of Modified Yoon-Nelson Nonlinear Equation for Modeling Antibiotics Adsorption onto a Composite Adsorbent. *Results in Surfaces and Interfaces*. **2025**, 18, p 100370.

[107] Leppanen, M. T., Sourisseau, S., Burgess, R. M., Simpson, S. L., Sibley, P., & Jonker, M. T. Sediment toxicity tests: A critical review of their use in environmental regulations. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2024**, 00, p 1–20.

[108] Schür, C., Paparella, M., Faßbender, C., Stoddart, G., Baity Jesi, M., & Schirmer, K. Daphnids Can Safeguard the Use of Alternative Bioassays to the Acute Fish Toxicity Test: A Focus on Neurotoxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2025**, 44, p 2635–2647.

[109] Díaz, M. H.; Martínez, M. G.; Medina, S. G.; López, C.; Lara, K. R.; Viveros, S. C.; Lucero, A.; Medina, G.; Borja, R. P.; Elisa, K.; et al., Polluted Water from a Storage Dam (Villa Victoria, México) Induces Oxidative Damage, AChE Activity, Embryotoxicity, and Behavioral Changes in *Cyprinus Carpio* Larvae. *Environmental Research*. **2024**, p 119282.

[110] Maselli, V.; Siciliano, A.; Giorgio, A.; Falanga, A.; Galdiero, S.; Guida, M.; Fulgione, D.; Galdiero, E., Multigenerational Effects and DNA Alterations of QDs-Indolicidin On. *Environmental Pollution*. **2017**, 224, p 597–605.

[111] Maria, M. A., Castro, S. R., Lange, L. C., Siúves, C. L. F., Lima, C., Carneiro, M. H., & Vieira, J. O. Ecotoxicological Evaluation of Glyphosate Use in Controlling *E. Crassipes* e *Salvinia* Sp. Macrophytes. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*. **2017**, p 95–101.

[112] Rodgher, S., Espíndola, E. L. G., & Lombardi, A. T. Suitability of *Daphnia Similis* as an Alternative Organism in Ecotoxicological Tests: Implications for Metal Toxicity. *Ecotoxicology*. **2010**, 19, p 1027–1033.

[113] Arias-barreiro, C. R.; Okubo, K.; Aoyama, I.; Mori, I., Ecotoxicological characterization of tannery wastewater in Dhaka, Bangladesh. *Journal of environmental biology*. **2010**, 31, p 471-475.

[114] Araujo, G. S.; Pavlaki, M. D.; Soares, A. M. V. M.; Abessa, D. M. S.; Loureiro, S., Chemosphere Bioaccumulation and Morphological Traits in a Multi-Generation Test with Two *Daphnia* Species Exposed to Lead. *Chemosphere*. **2019**, 219, p 636–644.

[115] Liu, M. C.; Chen, C.; Cheng, H. Y.; Chen, H. Y.; Su, Y. C.; Hung, T. Y., Toxicity of different industrial effluents in Taiwan: a comparison of the sensitivity of *Daphnia similis* and Microtox®. *Environmental Toxicology: An International Journal*. **2001**, p 93–97.

[116] Jardim, G. M., Armas, E. D. D., & Monteiro, R. T. R. Ecotoxicological Assessment of Water and Sediment of the Corumbataí River, SP, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*. **2008**, 68, p 51–59.

[117] Porto, E.; Lima, S.; Macedo, D.; Paula, A.; Novelli, A.; Midori, E., Removal of Emerging Pollutants by an Adsorbent Developed from a Waste Produced in a Thermoelectric Power Plant: Adsorption and Ecotoxicological Studies. *Environmental Research*. **2025**, p 122259.

- [118] Sadeq, A. M.; Homod, R. Z.; Kadhim, A.; Togun, H.; Mahmoodi, A.; Isleem, H. F.; Patil, A. R.; Hedayati, A., Science of the Total Environment Hydrogen Energy Systems: Technologies, Trends, and Future Prospects. *Science of the Total Environment*. **2024**, 939, p 173622.
- [119] Algburi, S.; Munther, H.; Al-dulaimi, O.; Falah, H.; Sapaev, I. B.; Fadhil, K.; Al, K.; Khalaf, D. H.; Ibrahim, F.; Hassan, Q.; et al., Results in Engineering Green Hydrogen Role in Sustainable Energy Transformations: A Review. *Results in Engineering*. **2025**, 26, p 105109.
- [120] Incer-valverde, J.; Korayem, A.; Tsatsaronis, G.; Morosuk, T., “ Colors ” of Hydrogen: Definitions and Carbon Intensity. *Energy Conversion and Management*. **2023**, 291, p 117294.
- [121] Chatenet, M.; Pollet, B. G.; Dekel, D. R.; Dionigi, D. F.; Deseure, J.; Millet, P.; Braatz, R. D.; Bazant, M. Z.; Eikerling, M.; Staffell, I.; et al., Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chemical society reviews*. **2022**, p 4583–4762.
- [122] Chen, Z.; Wei, W.; Song, L.; Ni, B., Hybrid Water Electrolysis: A New Sustainable Avenue for Energy-Saving Hydrogen Production. *Sustainable Horizons*. **2022**, 1, p 100002.
- [123] Kate, N.; Oliver, C.; Asadu, C. O.; Olaitan, F.; Nnamdi, B., Green Technologies and Sustainability Production of Hydrogen Energy from Biomass : Prospects and Challenges. *Green Technologies and Sustainability*. **2024**, 2, p 100100.
- [124] Dolle, C.; Neha, N.; Coutanceau, C., ScienceDirect Electrochemistry Electrochemical Hydrogen Production from Biomass. *Current Opinion in Electrochemistry*. **2022**, 31, p 100841.
- [125] Xiong, Z.; Kobayashi, K.; Miyawaki, A.; Teranishi, S.; Hibino, T., Electrochemistry Communications Electrochemical Production of Methanol and Hydrogen from Biomass Waste. *Electrochemistry Communications*. **2025**, 171, p 107862.
- [126] Monteiro, M. D. S.; dos Santos, M. V. Q.; dos Santos de Almeida, W.; Martins, T.; Wisniewski, A.; Midori Sussuchi, E., Non-Conventional Electrode Based on Cattle Manure Biochar Applied in Electrocatalytic Reactions for the Evolution of Low-Carbon Hydrogen. *Fuel*. **2025**, 381, p 133619.
- [127] Saka, C., International Journal of Hydrogen Energy Hydrogen Production and Electrochemical Energy Storage with a Dual-Function Application of Boron and Oxygen-Doped Biomass-Based Porous Activated Carbon-Based Composite Material. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2025**, 132, p 75–86.
- [128] Cai, J.; He, Y.; Yu, X.; Banks, S. W.; Yang, Y.; Zhang, X.; Yu, Y.; Liu, R.; Bridgwater, A. V., Review of Physicochemical Properties and Analytical Characterization of Lignocellulosic Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 76, p 309–322.
- [129] Brasileira, N., Abnt Nbr 12713. **2018**.
- [130] Yuan, X.; Chen, X.; Shen, G.; Chen, S.; Yu, J.; Zhai, R.; Xu, Z.; Jin, M., Densifying Lignocellulosic Biomass with Sulfuric Acid Provides a Durable Feedstock with High Digestibility and High Fermentability for Cellulosic Ethanol Production. *Renewable Energy*. **2022**, 182, p 377–389.
- [131] Palanisamy, S.; Kalimuthu, M.; Nagarajan, R.; Fernandes Marlet, J. M., & Santulli, C. A Physical, Chemical, and Mechanical Characterization of Natural Bark Fibers (NBFs) Reinforced Polymer Composites: A Bibliographic Review Review. *Fibers*. **2023**, 11, p 13.

- [132] Islam, M. T.; Saenz-Arana, R.; Hernandez, C.; Guinto, T.; Ahsan, M. A.; Kim, H.; Lin, Y.; Alvarado-Tenorio, B.; Noveron, J. C., Adsorption of Methylene Blue and Tetracycline onto Biomass-Based Material Prepared by Sulfuric Acid Reflux. *RSC Advances*. **2018**, 8, p 32545–32557.
- [133] Jawad, A. H.; Abdulhameed, A. S.; Mastuli, M. S., Acid-Fractionalized Biomass Material for Methylene Blue Dye Removal: A Comprehensive Adsorption and Mechanism Study. *Journal of Taibah University for Science*. **2020**, 14, p 305–313.
- [134] Ban, S.; Lee, E.; Lim, D.; Kim, I.; Lee, J., Bioresource Technology Evaluation of Sulfuric Acid-Pretreated Biomass-Derived Biochar Characteristics and Its Diazinon Adsorption Mechanism. *Bioresource Technology*. **2022**, 348, p 126828.
- [135] Amin, M.; Neda, A.; Javad, G.; Pasikhani, V., Modification of Rice Husk with Ultrasound - Assisted Inorganic Treatment and Its Application for Catalytic Hydrogen Production. *BioEnergy Research*. **2024**, p 392–402.
- [136] Sun, Y.; Li, S.; Sun, R.; Yang, S.; Liu, X., Modi Fi Ed Dubinin – Astakhov Model for the Accurate Estimation of Supercritical Methane Sorption on Shales. *ACS omega*. **2020**, 5, p 16189-16199.
- [137] Brantley, S. L., & Mellott, N. P. Surface Area and Porosity of Primary Silicate Minerals. *American Mineralogist*. **2000**, 85, p 1767–1783.
- [138] Jain, M.; Kumar, V.; Kadirvelu, K., Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Medium onto Carbonaceous Adsorbents Prepared from Waste Biomass. *Journal of Environmental Management*. **2010**, 91, p 949–957.
- [139] Zhang, M.; Tian, R.; Tang, S.; Wu, K.; Wang, B.; Liu, Y.; Zhu, Y.; Lu, H.; Liang, B., The Structure and Properties of Lignin Isolated from Various Lignocellulosic Biomass by Different Treatment Processes. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2023**, 243, p 125219.
- [140] Arruda, T. B. M. G.; Rodrigues, F. E. A.; Rodrigues, F. A. M.; Chaves, P. O. B.; da Silva, L. M.; Ricardo, N. M. P. S., Polysaccharide from Inga Edulis Pods: Emulsifying Potential and Evaluation of the Extraction Conditions Using Taguchi Approach. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2023**, 35, p 1–9.
- [141] Yang, Q.; Wang, H.; Zhong, Y.; Lu, G.; Dang, Z.; Zhang, L., Co-Adsorption Behaviors and Mechanisms of Cd(II), Pb(II), and Cr(VI) on Sodium Dodecyl Sulfate Modified Attapulgite Clay-Supported Nano Zero-Valent Iron: Competitive or Synergistic Effect? *Environmental Research*. **2025**, 271, p 121107.
- [142] Wani, A. A.; Khan, A. M.; Manea, Y. K.; Salem, M. A. S.; Shahadat, M., Selective Adsorption and Ultrafast Fluorescent Detection of Cr(VI) in Wastewater Using Neodymium Doped Polyaniline Supported Layered Double Hydroxide Nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*. **2021**, 416, p 125754.
- [143] Tabish, A. N.; Kazmi, M.; Hussain, M. A.; Farhat, I.; Irfan, M.; Zeb, H.; Rafique, U.; Ali, H.; Saddiqi, M. H.; Akram, M. S., Biomass Waste Valorization by Acidic and Basic Leaching Process for Thermochemical Applications. *Waste and Biomass Valorization*. **2021**, 12, p 6219–6229.
- [144] Siddiqi, M. H.; Liu, X. min; Hussain, M. A.; Qureshi, T.; Tabish, A. N.; Lateef, H. U.; Zeb, H.; Farooq, M.; Nawaz, S.; Nawaz, S., Evaluation of Physiochemical, Thermal and Kinetic Properties of Wheat Straw by Demineralising with Leaching Reagents for Energy Applications. *Energy*. **2022**, 238, p 1220132.
- [145] Xiao, X.; Zhou, F.; Yang, C.; Lu, L.; Zhao, Y.; Tu, B.; Li, L., Adsorption and Reduction of Cr(VI) by C-P-O Groups in Biochar: Performance and Mechanisms.

Solid State Sciences. **2025**, 160, p 107815.

[146] Zhao, B.; Gao, B.; Shi, H.; Xue, Y.; Chen, N.; Xu, H.; Xing, Y.; Zhao, X.; Ma, B.; Liu, J.; et al., Journal of Environmental Chemical Engineering In Situ Removal of Cr^{6+} with an Intelligent Adsorbent: Microwave Synthesis, Interface Adsorption, Thermodynamics, Mechanism and Self-Regeneration. Journal of Environmental Chemical Engineering. **2024**, 12, p 112045.

[147] Zhao, X.; Liu, M.; Feng, H.; Luo, X.; Yang, Y.; Hu, J.; Hu, Y., Effects and Mechanisms on Cr(VI) and Methylene Blue Adsorption by Acid $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Modified Sludge Biochar. Separation and Purification Technology. **2024**, 345, p 127100.

[148] Morais, A.; Alves, J. P. C.; Lima, F. A. S.; Lira-Cantu, M.; Nogueira, A. F., Enhanced Photovoltaic Performance of Inverted Hybrid Bulk-Heterojunction Solar Cells Using TiO_2 /Reduced Graphene Oxide Films as Electron Transport Layers. Journal of Photonics for Energy. **2015**, 5, p 057408.

[149] Pricilla, R. B.; Maruthapandi, M.; Durairaj, A.; Kuritka, I.; Luong, J. H. T.; Gedanken, A., Biomass-Derived Carbon Dots and Their Coated Surface as a Potential Antimicrobial Agent. Biomass Conversion and Biorefinery. **2023**, 14, p 17705-17716.

[150] Fu, Y.; Yu, Y.; Qiang, J.; Deng, Y.; Ren, S.; Elshareef, H.; Li, H.; Dong, R.; Zhou, Y., Experimental Study on the Regulation of NOX in Co-Pyrolysis of Maize Straw and Woody Biomass. Fuel. **2024**, 357, p 129481.

[151] Tang, J.; Wang, Y.; Ma, J.; Chen, Y.; Chen, M., Activation of Peroxymonosulfate by Sustainable Biomass-Based Carbon Nanotubes for Controlling the Spread of Plant Viruses in Water Environments. Journal of Environmental Sciences. **2025**, 149, p 99–112.

[152] Chen, Y.; An, D.; Sun, S.; Gao, J.; Qian, L., Reduction and Removal of Chromium VI in Water by Powdered Activated Carbon. Materials. **2018**, 11, p 1–12.

[153] Yaqoob, A. A.; Ibrahim, M. N. M.; Yaakop, A. S.; Rafatullah, M., Utilization of Biomass-Derived Electrodes: A Journey toward the High Performance of Microbial Fuel Cells. Applied Water Science. **2022**, 12, p 99.

[154] Du, S.; Mao, S.; Guo, F.; Dong, K.; Shu, R.; Bai, J.; Xu, L.; Li, D., Investigation of the Catalytic Performance of Coal Gangue Char on Biomass Pyrolysis in a Thermogravimetric Analyzer and a Fixed Bed Reactor. Fuel. **2022**, 328, p 125216.

[155] Kundu, C.; Biswas, S.; Sam, B.; Appadoo, D.; Duan, A.; Bhattacharya, S., Evolution of Functional Group of Lignocellulosic Biomass and Its Delignified Form during Thermal Conversion Using Synchrotron-Based THz and Laboratory-Based in-Situ DRIFT Spectroscopy. Fuel. **2023**, 348, p 128579.

[156] Primaz, C.; Gil-Castell, O.; Ribes-Greus, A., Strategies towards Thermochemical Valorisation of Spent Coffee Grounds (SCG): Kinetic Analysis of the Thermal and Thermo-Oxidative Decomposition. Biomass and Bioenergy **2023**, 174, p 106840.

[157] Jibril, B.; Houache, O.; Al-Maamari, R.; Al-Rashidi, B., Effects of H_3PO_4 and KOH in Carbonization of Lignocellulosic Material. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. **2008**, 83, p 151–156.

[158] Kaur, K.; Kaur, R.; Kaur, H., Applied Surface Science Advances A Systematic Review of Lignocellulosic Biomass for Remediation of Environmental Pollutants. Applied Surface Science Advances. **2024**, 19, p 100547.

[159] Felix, C. B.; Chen, W.; Ubando, A. T.; Park, Y.; Lin, K. A.; Pugazhendhi,

- A.; Nguyen, T.; Dong, C., A Comprehensive Review of Thermogravimetric Analysis in Lignocellulosic and Algal Biomass Gasification. *Chemical Engineering Journal*. **2022**, 445, p 136730.
- [160] Singhal, A.; Roslander, C.; Goel, A.; Ismailov, A.; Erdei, B.; Wallberg, O.; Kontinen, J.; Joronen, T., Combined Leaching and Steam Explosion Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for High Quality Feedstock for Thermochemical Applications. *Chemical Engineering Journal*. **2024**, 489, p 151298.
- [161] Lateef, H. U.; Kazmi, M.; Tabish, A. N.; Cheema, I. I.; Rashid, M. I., Effect of Demineralization on Physicochemical and Thermal Characteristics of Wheat Straw. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* **2020**, 46, p 1–10.
- [162] Zhang, H.; Wang, T.; Sui, Z.; Zhang, Y.; Sun, B.; Pan, W. P., Enhanced Mercury Removal by Transplanting Sulfur-Containing Functional Groups to Biochar through Plasma. *Fuel*. **2019**, 253, p 703–712.
- [163] Nocquet, T.; Dupont, C.; Commandre, J. M.; Gâteau, M.; Thiery, S.; Salvador, S., Volatile Species Release during Torrefaction of Wood and Its Macromolecular Constituents: Part 1 - Experimental Study. *Energy*. **2014**, 72, p 180–187.
- [164] Tong, W.; Fang, H.; Song, K.; Xie, X.; Wang, J.; Jin, Y.; Wu, S.; Hu, J.; Chu, Q., Modified Acid Pretreatment to Alter Physicochemical Properties of Biomass for Full Cellulose/Hemicellulose Utilization. *Carbohydrate Polymers* **2023**, 299, p 120182.
- [165] Pramasari, D. A.; Oktaviani, M.; Thontowi, A.; Purnawan, A.; Ermawar, R. A.; Sondari, D.; Ningrum, R. S.; Laksana, R. P. B.; Lianawati, A.; Fahrezi, M. Z. M.; et al., The Use of Hemicellulose Acid Hydrolysate for Hydrolysis of Sugarcane Trash and Its Fermentation for Producing Xylitol. *Industrial Crops and Products* **2023**, 193, p 116163.
- [166] Abreu, J. J. D. C., Martins, C. D. S., Pereira, P. C. G., Bianchi, M. L., & Nobre, J. R. C. Elementary, Chemical and Energy Characterization of “Dende” (*Elaeis Guineensis* Jacq.) Waste in the State of Para. *Floresta e Ambiente*. **2019**, 26, p e20180437.
- [167] Ahmad, F.; Mohd, W.; Wan, A.; Azmier, M.; Radzi, R., Chemical Engineering Research and Design The Effects of Acid Leaching on Porosity and Surface Functional Groups of Cocoa (*Theobroma Cacao*) -Shell Based Activated Carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. **2013**, 91, p 1028–1038.
- [168] Liu, T.; Li, Z.; Kudo, S.; Gao, X.; Hayashi, J., Leaching Char with Acidic Aqueous Phase from Biomass Pyrolysis: Valorization of the Leachate via Catalytic Hydrothermal Gasification. *Fuel*. **2024**, 373, p 132264.
- [169] Prasad, B. R.; Padhi, R. K.; Ghosh, G., A Review on Key Pretreatment Approaches for Lignocellulosic Biomass to Produce Biofuel and Value-Added Products. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **2023**, 20, p 6929–6944.
- [170] Ji, Q.; Yu, X.; Chen, L.; Mustapha, A. T.; Okonkwo, C. E.; Zhou, C.; Liu, X., Comprehensive Depolymerization of Lignin from Lignocellulosic Biomass: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2023**, 53, p 1866–1887.
- [171] Rangabhashiyam, S.; Balasubramanian, P., Industrial Crops & Products The Potential of Lignocellulosic Biomass Precursors for Biochar Production: Performance, Mechanism and Wastewater Application — A Review. *Industrial*

Crops & Products. **2019**, 128, p 405–423.

[172] Li, C.; Li, D.; Jiang, Y.; Zhang, L.; Huang, Y.; Li, B.; Wang, S.; Hu, X., Biomass-Derived Volatiles for Activation of the Biochar of Same Origin. *Fuel*. **2023**, 332, p 126034.

[173] Giacomini, F.; Menegazzo, M. A. B.; da Silva, M. G.; da Silva, A. B.; de Barros, M. A. S. D., Importância Da Determinação Do Ponto de Carga Zero Como Característica de Tingimento de Fibras Proteicas. *Revista Materia*. **2017**, 22, p e11827.

[174] El Kaim Billah, R.; Islam, M. A.; Nazal, M. K.; Bahsis, L.; Soufiane, A.; Abdellaoui, Y.; Achak, M., A Novel Glutaraldehyde Cross-Linked Chitosan@acid-Activated Bentonite Composite for Effective Pb(II) and Cr(VI) Adsorption: Experimental and Theoretical Studies. *Separation and Purification Technology* **2024**, 334, p 126094.

[175] Naseem, K.; Imran, Q.; Ur Rehman, M. Z.; Tahir, M. H.; Najeeb, J., Adsorptive Removal of Heavy Metals and Dyes from Wastewater Using Azadirachta Indica Biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **2023**, 20, p 5799–5822.

[176] Paranjape, P.; Sadgir, P., Heavy Metal Removal Using Plant Origin Biomass and Agricultural Waste-Derived Biomass from Aqueous Media: A Review. *Water Conservation Science and Engineering*. **2023**, 8, p 9.

[177] Rahman, A.; Yoshida, K.; Islam, M. M.; Kobayashi, G., Nge Peel Cellulose Investigation of Efficient Adsorption of Toxic Heavy Metals (Chromium, Lead, Cadmium) from Aquatic Environment Using Oraas Adsorbent. *Sustainability*. **2023**, 15, p 4470.

[178] Ekanayake, A.; Rajapaksha, A. U.; Ahmad, M.; Vithanage, M., Enhanced Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Citric Acid-Modified Biochar from Invasive Plant Biomass. *Water, Air, and Soil Pollution* **2023**, 234, p 1–18.

[179] Mpatani, F. M.; Aryee, A. A.; Qu, L.; Han, R., Remediation of Water Tainted with Noxious Hexavalent Chromium Using Cetylpyridinium-Modified Bagasse Biomass: Adsorption and Regeneration Studies. *Environmental Science and Pollution Research*. **2023**, 30, p 44148–44160.

[180] Xia, S.; Song, Z.; Jeyakumar, P.; Bolan, N.; Wang, H., Characteristics and Applications of Biochar for Remediating Cr(VI)-Contaminated Soils and Wastewater. *Environmental Geochemistry and Health*. **2020**, 42, p 1543–1567.

[181] Garg, R.; Garg, R.; Sillanpää, M.; Alimuddin; Khan, M. A.; Mubarak, N. M.; Tan, Y. H., Rapid Adsorptive Removal of Chromium from Wastewater Using Walnut-Derived Biosorbents. *Scientific Reports*. **2023**, 13, p 1–12.

[182] Liu, J.; Zhang, C.; Tao, B.; Beckerman, J., Revealing the Roles of Biomass Components in the Biosorption of Heavy Metals in Wastewater by Various Chemically Treated Hemp Stalks. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2023**, 143, p 104701.

[183] Pap, S.; Bezanovic, V.; Radonic, J.; Babic, A.; Saric, S.; Adamovic, D.; Turk Sekulic, M., Synthesis of Highly-Efficient Functionalized Biochars from Fruit Industry Waste Biomass for the Removal of Chromium and Lead. *Journal of Molecular Liquids*. **2018**, 268, p 315–325.

[184] Thompson, C. O.; Ndukwe, A. O.; Asadu, C. O., Application of Activated Biomass Waste as an Adsorbent for the Removal of Lead(II) Ion from Wastewater. *Emerging Contaminants*. **2020**, 6, p 259–267.

[185] Nogueira, N. A. S.; Utuni, V. H. S.; Silva, Y. C.; Kiyohara, P. K.;

- Vasconcelos, I. F.; Miranda, M. A. R.; Sasaki, J. M., X-Ray Diffraction and Mossbauer Studies on Superparamagnetic Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) Obtained by the Proteic Sol-Gel Method. *Materials Chemistry and Physics*. **2015**, 163, p 402–406.
- [186] Mishra, V.; Balomajumder, C., Biosorption of Zn(II) onto the Surface of Non-Living Biomasses: A Comparative Study of Adsorbent Particle Size and Removal Capacity of Three Different Biomasses. **2010**, p 489–500.
- [187] Pourbaba, R.; Abdulkhani, A.; Rashidi, A.; Ashori, A., Lignin Nanoparticles as a Highly Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Media. *Scientific Reports*. **2024**, p 1–13.
- [188] Masuku, M.; Nure, J. F.; Atagana, H. I.; Hlongwa, N.; Nkambule, T. T. I., Science of the Total Environment Advancing the Development of Nanocomposite Adsorbent through Zinc-Doped Nickel Ferrite-Pinecone Biochar for Removal of Chromium(VI) from Wastewater. *Science of the Total Environment* **2024**, 908, p 168136.
- [189] Dawodu, F. A.; Akpan, B. M.; Akpomie, K. G., Sequestered Capture and Desorption of Hexavalent Chromium from Solution and Textile Wastewater onto Low Cost Heinsia Crinita Seed Coat Biomass. *Applied Water Science*. **2020**, 10, p 1–15.
- [190] Bayuo, J.; Rwiza, M. J.; Choi, J. W.; Mtei, K. M.; Hosseini-Bandegharai, A.; Sillanpää, M., Adsorption and Desorption Processes of Toxic Heavy Metals, Regeneration and Reusability of Spent Adsorbents: Economic and Environmental Sustainability Approach. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2024**, 329, p 103196.
- [191] Shree, B.; Kumari, S.; Singh, S., Exploring Various Types of Biomass as Adsorbents for Heavy Metal Remediation: A Review. *Environmental Monitoring and Assessment*. **2025**, 197, p 406.
- [192] Mao, Z.; Wu, D.; Sarkodie, B.; Shi, J.; Tao, Y.; Wang, D.; Zhao, L.; Cao, A.; Zhang, J.; Feng, Q., Journal of Environmental Chemical Engineering Scalable , Acid-Resistant Polyaniline Deposited Amidoxime PAN Nanofibers for Efficient Adsorption and Detoxification of Cr(VI) Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2024**, 12, p 113153.
- [193] Yuan, X.; Deng, S.; Fang, D.; Li, Y.; Yu, X.; Huang, L., Layer-by-Layer Adsorption Behavior of Cr(VI) on MoS_2/Mt Induced by Sulfamethoxazole. *Separation and Purification Technology*. **2025**, 354, p 1–10.
- [194] Yu, S.; Yang, Y.; Kuroda, K.; Pu, J.; Guo, R.; Hou, L., Selective Removal of Cr(VI) Using Polyvinylpyrrolidone and Polyacrylamide Co-Modified MoS_2 Composites by Adsorption Combined with Reduction. *Chinese Chemical Letters*. **2024**, 35, p 109130.
- [195] Sun, Q.; Zhang, L.; Wang, C.; Liu, X.; Lou, C.; Yang, Y., Chemosphere High Nitrogen Content Bimolecular Co-Functionalized Graphene Nanoflakes for Hypertoxic Cr(VI) Removal: Insights into Adsorption Behavior and Mechanisms. *Chemosphere*. **2023**, 340, p 139804.
- [196] Zhang, D.; Wu, B.; Wang, T.; Yilmaz, M.; Sharma, G.; Kumar, A.; Shi, H., Multi-Mechanism Synergistic Adsorption of Lead and Cadmium in Water by Structure-Functionally Adapted Modified Biochar: A Review. *Desalination and Water Treatment*. **2025**, 322, p 101156.
- [197] Li, R.; Liu, Y.; Lan, G.; Qiu, H.; Xu, B.; Xu, Q., Journal of Environmental Chemical Engineering Pb(II) Adsorption Characteristics of Magnetic GO-Hydroxyapatite and the Contribution of GO to Enhance Its Acid Resistance.

Journal of Environmental Chemical Engineering. **2021**, 9, p 105310.

[198] Raji, F.; Nguyen, N. N.; Nguyen, C. V.; Nguyen, A. V., Lead(II) Ions Enable the Ion-Specific Effects of Monovalent Anions on the Molecular Structure and Interactions at Silica/Aqueous Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2024**, 662, p 653–662.

[199] Medykowska, M., Wiśniewska, M., Szewczuk-Karpisz, K., & Panek, R. Interaction Mechanism of Heavy Metal Ions with the Nanostructured Zeolites Surface – Adsorption, Electrokinetic and XPS Studies. *Journal of Molecular Liquids*. **2022**, 357, p 119144.

[200] Liu, H.; Zhang, F.; Peng, Z., Adsorption Mechanism of Cr(VI) onto GO/PAMAMs Composites. *Scientific Reports*. **2019**, p 1–12.

[201] Majumder, R.; Sheikh, L.; Naskar, A.; Mukherjee, M., Depletion of Cr(VI) from Aqueous Solution by Heat Dried Biomass of a Newly Isolated Fungus *Arthrinium Malaysianum*: A Mechanistic Approach. *Scientific Reports*. **2017**, 7, p 1–15.

[202] Jiang, B.; Gong, Y.; Gao, J.; Sun, T.; Liu, Y.; Oturan, N.; Oturan, M. A., The Reduction of Cr(VI) to Cr(III) Mediated by Environmentally Relevant Carboxylic Acids: State-of-the-Art and Perspectives. *Journal of Hazardous Materials*. **2019**, 365, p 205–226.

[203] Wang, H.; Wang, W.; Zhou, S.; Gao, X., Heliyon Adsorption Mechanism of Cr(VI) on Woody-Activated Carbons. *Heliyon*. **2023**, 9, p e13267.

[204] Doping, N., Enhancing Cr(VI) Adsorption of Chestnut Shell Biochar through H₃PO₄ Activation and Nickel Doping. *Molecules*. **2024**, p 1–19.

[205] Qi, X.; Chen, Y.; Liu, M.; Zhang, X.; Zuo, Y.; Ma, Q.; Xie, X.; Guo, X.; Wu, Y., Industrial Crops & Products Green and Cost-Effective: Bifunctional Wood for Efficient Adsorption and Sensitive Detection of Pb(II). *Industrial Crops and Products*. **2024**, 210, p 118162.

[206] He, Y.; Wu, P.; Xiao, W.; Li, G.; Yi, J.; He, Y.; Chen, C.; Id, P. D.; Duan, Y., Efficient Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by a Novel Ion Imprinted Magnetic Biosorbent: Adsorption Kinetics and Mechanisms. *PloS one*. **2019**, 14, p 1–17.

[207] Pérez, O.; Odio, O. F.; Reguera, E., XPS as Sensor for the Bonding Nature in Metal Acetates. *New Journal of Chemistry*. **2022**, 46, p 11255-11265.

[208] Wang, A.; Wu, M.; Li, Z.; Zhou, Y.; Zhu, F.; Huang, Z., Science of the Total Environment Utilizing Different Types of Biomass Materials to Modify Steel Slag for the Preparation of Composite Materials Used in the Adsorption and Solidification of Pb in Solutions and Soil. *Science of the Total Environment*. **2024**, 914, p 170023.

[209] Wang, B.; Yu, J.; Liao, H.; Zhu, W.; Ding, P.; Zhou, J., Adsorption of lead (II) from aqueous solution with high efficiency by hydrothermal biochar derived from honey. *International journal of environmental research and public health*. **2020**, p 1–13.

[210] Bhattacharya, A. K.; Mandal, S. N.; Das, S. K., Adsorption of Zn(II) from Aqueous Solution by Using Different Adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. **2006**, 123, p 43–51.

[211] Xia, Y.; Li, Y.; Xu, Y., Adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from Aqueous Solution by Synthetic Allophane Suspension: Isotherm, Kinetics, and Mechanisms. *Toxics*. **2022**, 10, p 1–14.

[212] Abdedayem, A.; Sassi, W.; Msaadi, R.; Ammar, S.; Rouge, N., Valorization of Citrus Aurantium Dulcis Peels Biomass for Industrial Wastewater Treatment:

- Optimization, Kinetic and Isotherm Studies. *Chemistry Africa*. **2024**, 7, p 2599-2614.
- [213] Zhang, A.; Liu, J.; Yang, Y.; Li, Y., Science of the Total Environment Insights into Chromium Removal Mechanism by Ca-Based Sorbents from Flue Gas. *Science of the Total Environment*. **2024**, 912, p 168928.
- [214] Alrowais, R.; Bashir, M. T.; Khan, A. A.; Bashir, M.; Abbas, I.; Daiem, M. M. A., Adsorption and Kinetics Modelling for Chromium (Cr^{6+}) Uptake from Contaminated Water by Quaternized Date Palm Waste. **2024**, 16, p 294.
- [215] Fodil, M.; Maane, S.; Avalos Ramirez, A.; Delgado Cano, B.; Haroun, M. F., Adsorption of Lead from Wastewater Using Olive Leaf Powder as Biosorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **2024**, 21, p 2615–2626.
- [216] Ho, Y. S.; Wase, D. A. J.; Forster, C. F., Removal of Lead Ions from Aqueous Solution Using Sphagnum Moss Peat as Adsorbent. *Water Sa*. **1996**, 22, p 219–224.
- [217] Shi, X.; Ji, H.; Ji, X., Cellulose Modification Using Sulfamic Acid for Adsorption of Methylene Blue and Lead Ions. *Cellulose*. **2024**, 31, p 4381-4393.
- [218] Pujari, M.; P, R.; Manyam, S. R.; Arya, A. K., Lead Adsorption by Fly Ash Geopolymer: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering & Technology*. **2024**, 47, p 283–288.
- [219] Ogata, F.; Nagai, N.; Uematsu, Y.; Kobayashi, Y., Synthesis of fine Na-type zeolite grains from coal fly ash and the assessment of the adsorption capability of lead ions from aqueous solutions. **2024**, p 491–498.
- [220] Zheng, Z.; Wang, S.; Yang, F.; Pan, J., Controlled Surface Multifunctional Groups over Halloysite Nanotube Enabling Reinforced Lead Adsorption in Vitro. *Separation and Purification Technology*. **2024**, 339, p 126632.
- [221] Zheng, C.; Xie, Y.; Niu, Y.; Wang, C.; Hu, J.; Kang, K.; Song, H.; Bai, S., Modeling of Multi-Temperature Type I and II Benzene/Ammonia Adsorption Isotherms: Dual LF Model and Linearized DR Model. *Separation and Purification Technology*. **2024**, 338, p 126246.
- [222] Li, Q.; Huang, Q.; Pan, X. Y.; Yu, H.; Zhao, Z. T., Adsorption Behavior of Cr(VI) by Biomass-Based Adsorbent Functionalized with Deep Eutectic Solvents (DESS). *BMC Chemistry*. **2022**, 16, p 1–14.
- [223] Journal, B.; Attia, A. A.; Khedr, S. A.; Elkholy, S. A., Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. **2010**, 27, p 183–193.
- [224] Al-hamaiedh, H.; Al-zawahra, N. K.; Al-zboon, K., Results in Engineering Removal of Lead from Aqueous Solution Using Dead Sea Mud. *Results in Engineering*. **2024**, 21, p 101714.
- [225] Khosravani, M.; Dehghani, M.; Moeinpour, F., Efficient Lead Removal from Aqueous Solutions Using a New Sulfonated Covalent Organic Framework: Synthesis, Characterization, and Adsorption Performance. *Arabian Journal of Chemistry*. **2024**, 17, p 105429.
- [226] Guo, X.; Wang, J., Comparison of Linearization Methods for Modeling the Langmuir Adsorption Isotherm. *Journal of Molecular Liquids*. **2019**, 296, p 111850.
- [227] Serafin, J.; Dziejarski, B., Application of Isotherms Models and Error Functions in Activated Carbon CO_2 Sorption Processes. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2023**, 354, p 112513.
- [228] Shankar, P.; Thandapani, G.; Kumar, V.; Parappurath, S., Evaluation of

Batch and Packed Bed Adsorption Column for Chromium(VI) Ion Removal from Aqueous Solution Using Chitosan-Silica-g-AM/Orange Peel Hydrogel Composite. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2024**, p 2745–2760.

[229] Al-dalahmeh, Y.; Al-mobydeen, A.; Alkhawaldeh, M.; Ahmed, R., Biosorption of Hexavalent Chromium by Biochar Prepared from the *Ceratonia Siliqua* Pod: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamics Studies. *Adsorption Science & Technology*. **2024**, 42, p 02636174241241946.

[230] Kukić, D.; Ivanovska, A.; Vasić, V.; Lađarević, J.; Kostić, M., The Overlooked Potential of Raspberry Canes :From Waste to an EfficientLow - Cost Biosorbent for Cr(VI) Ions. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2024**, p 4605–4619.

[231] Yazid, H.; Bouzid, T.; Bahsis, L.; Himri, M. El; Rafqah, S.; El, M., Clean Technologies Insights into the Adsorption of Cr(VI) on Activated Carbon Prepared from Walnut Shells: Combining Response Surface Methodology with Computational Calculation. *Clean Technologies*. **2024**, p 199–220.

[232] Ali, G.; Rohman, N.; Aziz, A.; Nawaz, A.; Abdelaziz, M.; Mozahar, M.; Abdur, S., High-Performance Biochar from *Chlorella Pyrenoidosa* Algal Biomass for Heavy Metals Removal in Wastewater. *Separation and Purification Technology*. **2024**, 341, p 126870.

[233] Tekin, B., Adsorption Isotherms for Removal of Heavy Metal Ions (Copper and Nickel) from Aqueous Solutions in Single and Binary Adsorption Processes. **2023**, 36, p 495–509.

[234] Mukhtar, H.; Hina, I.; Muneer, B.; Gohar, U. F., Kinetics of the Biosorptive Removal of Chromium from Water Using Mycelial Biomass of *Aspergillus Oryzae*. *Bioremediation Journal*. **2024**, 28, p 99–109.

[235] El, A. N.; Matallah, M.; Khane, H. G. B. S. Y.; Nouacer, M. C. I., Bioremoval of Lead Ion from the Aquatic Environment Using Lignocellulosic (*Zea Mays*), Thermodynamics Modeling, and MC Simulation. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **2024**, p 0123456789.

[236] Mine, Z.; Zehra, Ş.; Keskin, S.; Dinçer, E.; Ben, A., Influential Lead Uptake Using Dried and Inactivated - Fungal Biomass Obtained from *Panaeolus Papilionaceus*: Biological Activity, Equilibrium, and Mechanism. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2024**, p 0123456789.

[237] Mine, Z.; Hasan, Ş., Influential Biosorption of Lead Ions from Aqueous Solution Using Sand Leek (*Allium Scorodoprasum* L .) Biomass: Kinetic and Isotherm Study. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2024**, p 0123456789.

[238] Subramanian, P.; Pakkiyam, S.; Pandian, K.; Chinnathambi, S.; Jayaraman, M., Preparation and Modification of *Prosopis Juliflora* Biochar and Pb(II) Removal from Aqueous Solutions. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2024**, 15, p 421-435.

[239] Khalfaoui, A.; Benalia, A.; Selama, Z.; Hammoud, A.; Derbal, K.; Panico, A.; Pizzi, A., Biosorbent: Experimental, Modeling, and Kinetic Studies on Adsorption Isotherms and Chemical Structure. *Water*. **2024**, 16, p 742.

[240] Nguyen-thi, N. Y.; Nguyen, C. Q.; Dang, Q. Le; Tran, Q. De; Do-thi, T. N.; Huynh, L.; Thanh, V., Extracting Lignin from Sugarcane Bagasse for Methylene Blue and Hexavalent Chromium Adsorption in Textile Wastewater: A Facile, Green. *RSC advances*. **2024**, 11, p 4533–4542.

[241] Ameha, B.; Nadew, T. T.; Tedla, T. S.; Getye, B.; Mengie, D. A.; Ayalneh, S., The Use of Banana Peel as a Low-Cost Adsorption Material for Removing Hexavalent Chromium from Tannery Wastewater: Optimization, Kinetic And.

RSC advances. **2024**, p 3675–3690.

[242] Nithya, K.; Sathish, A.; Pradeep, K.; Baalaji, S. K., Algal Biomass Waste Residues of *Spirulina Platensis* for Chromium Adsorption and Modeling Studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2019**, 7, p 103273.

[243] Moussavi, G.; Barikbin, B., Biosorption of Chromium(VI) from Industrial Wastewater onto Pistachio Hull Waste Biomass. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162, p 893–900.

[244] Gerc, H. F., Adsorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Biomass Plant Material of *Euphorbia Rigida*. *Chemical engineering journal*. **2007**, 132, p 289–297.

[245] Pehlivan, E.; Altun, T.; Cetin, S.; Bhanger, M. I., Lead Sorption by Waste Biomass of Hazelnut and Almond Shell. *Journal of hazardous materials*. **2009**, 167, p 1203–1208.

[246] Ashfaq, A.; Nadeem, R.; Bibi, S.; Rashid, U.; Hanif, M. A.; Jahan, N.; Ashfaq, Z.; Ahmed, Z.; Adil, M.; Naz, M., Efficient Adsorption of Lead Ions from Synthetic Wastewater Using Agrowaste-Based Mixed Biomass (Potato Peels and Banana Peels). *Water*. **2021**, 13, p 3344.

[247] Radenkovi, M.; Petrovi, J., Chemosphere Waste Biomass Derived Highly-Porous Carbon Material for Toxic Metal Removal: Optimisation, Mechanisms and Environmental Implications. *Chemosphere*. **2024**, 347, p 140684.

[248] Ebelegi, A. N.; Ayawei, N.; Wankasi, D., Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*. **2020**, p 166–182.

[249] Araujo, A. L. P.; Silva, M. C. C.; Gimenes, M. L.; Barros, M. A. S. D., Estudo Termodinâmico Da Adsorção de Zinco Em Argila Bentonita Bofe Calcinada. *Scientia plena*. **2009**, 5, p 1–6.

[250] Purnomo, A. S., RSC Advances Adsorption and Decolorization Study of Reactive Black 5 by Immobilized Metal – Organic Framework of UiO-66 and *Gloeophyllum Trabeum* Fungus. *Rsc Advances*. **2023**, p 30885–30897.

[251] Alqarni, L. S.; Algethami, J. S.; El, R.; Billah, K.; Alorabi, A. Q.; Alnaam, Y. A.; Algethami, F. K.; Bahsis, L.; Jawad, A. H.; L, E. A., International Journal of Biological Macromolecules A Novel Chitosan-Alginate @Fe/Mn Mixed Oxide Nanocomposite for Highly Efficient Removal of Cr(VI) from Wastewater: Experiment and Adsorption Mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2024**, 263, p 129989.

[252] Chen, D.; Chen, S.; He, L.; Guan, Q.; Miao, R., Preparation of Bagasse Pith - Derived Biochar for High - Efficiency Removal of Cr(VI) and Further Hydrogenation of Furfural. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2024**, p 1763–1780.

[253] Dim, P. E.; Mustapha, L. S.; Termtanun, M.; Okafor, J. O., Adsorption of Chromium(VI) and Iron(III) Ions onto Acid-Modified Kaolinite: Isotherm , Kinetics and Thermodynamics Studies. *Arabian Journal of Chemistry*. **2021**, 14, p 103064.

[254] Yahuza, S.; Sabo, I. A.; Abubakar, A.; Yunus, M.; Shukor, A., Thermodynamic Study on the Biosorptive Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions Using Acid-Treated *Cystoseira Tricta* Biomass. *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology*. **2020**, 8, p 1–5.

[255] Patil, P.; Jeppu, G.; Singanodi, M.; Chikmagalur, V.; Girish, R., Enhanced Adsorption of Phenolic Compounds Using Biomass - Derived High Surface Area Activated Carbon: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Environmental*

Science and Pollution Research. **2024**, p 0123456789.

[256] Maheen, S. R.; Zabihi, M.; Faghihi, M., Remarkable Simultaneous Adsorption of Lead and Cadmium Ions by Shaped Nanocomposites Containing Activated Carbon, Bentonite and Starch in the Fixed Bed Column. *Diamond and Related Materials*. **2025**, 155, p 112294.

[257] Khalfa, L.; Sdiri, A.; Bagane, M.; Cervera, M. L., A Calcined Clay Fixed Bed Adsorption Studies for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions. *Journal of Cleaner Production*. **2021**, 278, p 123935.

[258] Liu, H.; Yao, R.; Yu, M.; Ye, Z.; Lu, Y.; Yu, X.; Tang, J.; Sun, J., Converting Waste into Treasure : Efficient Adsorption of Cr(VI) Using Iron-Modified Rice Straw Biochar. *Toxics*. **2025**, p 1–14.

[259] Juela, D.; Vera, M.; Cruzat, C.; Alvarez, X.; Vanegas, E., Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Chemosphere* **2021**, 280, p 130687.

[260] Rath, T. A.; Gomase, V.; Sadanand, D. S.; Jugade, R., Mathematical Modelling for Fixed - Bed Column and Batch Adsorption Studies of Antibiotic and - CO₂ Capture Using Soybean Stover Biochar. *BioNanoScience*. **2025**, 15, p 43.

[261] Rasmuson, A. The Influence of Particle Shape on the Dynamics of Fixed Beds. *Chemical engineering science*. **1983**, 40, p 0–7.

[262] Spozito, R. S.; Christoforo, A. L.; Menezes, F.; Filho, D. A.; Delalibera, R. G.; Reis, E. D.; Luís, A.; Velame, L., Analysis of Empirical Models for Predicting the Rupture Force in Four-Pile Caps. *Computation*. **2025**, 13, p 18.

[263] Hammud, H. H., Karnati, R. K., Al Shafee, M., Fawaz, Y., & Holail, H. Adsorption Isotherm, Kinetic, Column Modeling and Simulation Studies. *Chemical Engineering Communications*. **2015**, 208, p 197-209.

[264] Wang, W.; Li, M.; Zeng, Q., Adsorption of Chromium(VI) by Strong Alkaline Anion Exchange Fiber in a Fixed-Bed Column : Experiments and Models Fitting and Evaluating. *Separation and purification technology*. **2015**, 149, p 16–23.

[265] Xu, Z.; Cai, J.; Pan, B., Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. **2013**, 14, p 155–176.

[266] Chen, S.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, Q.; Xu, X.; Fu, K., Bioresource Technology Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified Corn Stalk: A Fixed-Bed Column Study. *Bioresource Technology*. **2012**, 113, p 114–120.

[267] Hu, W.; Zhang, J., Adsorption of Cr(VI) and Methyl Orange on Polyethyleneimine Cryogels in Single and Binary Solutions Using Batch and Fixed - Bed Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*. **2025**, 236, p 1–20.

[268] Rahman, M. M.; Maniruzzaman, M.; ealam, N.; Mahmud, P.; Khatun, S.; Hossain, M. K.; Hossain, M. I.; Hasanuzzaman, M.; Alam, M. A.; Al-amin, M.; et al., Adsorptive Removal of Toxic Heavy Metal and Dyes from Wastewater by Rice Husk (Lignocellulosic Biomass) Derived Activated Biochar: A Fixed-Bed Column Adsorption Study. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* **2025**, 9, p 100698.

[269] Marrane, S. E.; Dânoun, K.; Essamlali, Y.; Aboulhrouz, S.; Sair, S.; Amadine, O.; Joui, I.; Rhihil, A.; Zahouily, M., Fixed-Bed Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from Multi-Metal Aqueous Systems onto Cellulose-g-Hydroxyapatite Granules: Optimization Using Response Surface Methodology. *RSC Advances* **2023**, 13, p 31935–31947.

[270] Maheen, S. R.; Zabihi, M.; Faghihi, M., Remarkable Simultaneous

Adsorption of Lead and Cadmium Ions by Shaped Nanocomposites Containing Activated Carbon, Bentonite and Starch in the Fixed Bed Column. *Diamond and Related Materials*. **2025**, 155, p 112294.

[271] Zuo, Q.; Zheng, H.; Zhang, P.; Zhang, Y.; Zhang, J., Adsorptive Removal of Trace Lead from Drinking Water in a Functionalized Activated Carbon Fibers Fixed Bed Column : Experimental and Modeling Study. *Journal of Molecular Liquids*. **2025**, 438, p 128659.

[272] Mariam, M.; Ponnuchamy, M.; Pavitra, S.; Kapoor, A.; Sowmya, A., International Journal of Biological Macromolecules Tailored N , N , N -Triethyl Ammonium-Functionalized Cross-Linked Chitosan Beads : A Versatile Matrix for Enhanced Chromium and Lead Adsorption for Batch and Fixed Bed Adsorption . *International Journal of Biological Macromolecules*. **2025**, 308, p 142100.

[273] Araujo, G. S.; Pinheiro, C.; Pestana, J. L. T.; Soares, A. M. V. M.; Abessa, D. M. S.; Loureiro, S., Toxicity of lead and mancozeb differs in two monophyletic *Daphnia* species. *Ecotoxicology and Environmental safety*. **2019**, 178, p 230–238.

[274] Fern, R.; Arreguin, U.; Federico, P., Single and mixture toxicity of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, and Zn to the rotifer *Proales similis* under different salinities. *Environmental pollution*. **2021**, 271, p 116357.

[275] Tomasella, R. C.; Oliveira, E. G. De; Angelis, D. D. F. De; Garcia, M. L., Avaliação Do Potencial de Compostos Naturais (Argila, Turfa e Carvão) Na Remoção de Chumbo e Toxicidade de Um Efluente Industrial. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. **2015**, p 251–258.

[276] Zhang, J.; Li, M.; Li, X.; Bao, W.; Jin, C.; Feng, X.; Liu, G., Chromium-Modified Ultrathin CoFe LDH as High-Efficiency Electrode for Hydrogen Evolution Reaction. *Nanomaterials*. **2022**, p 1–12.

[277] Korkmaz, A. R.; Emir, C., Electrodeposited Nickel/Chromium(III) Oxide Nanostructure- Modified Pencil Graphite Electrode for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Activity. *Energy & Fuels*. **2021**, 35, p 6298-6304.

[278] Abdul, M.; Zhang, X.; Asim, M.; Tanveer, M.; Yan, Y.; Du, S.; Huang, Z.; Tahir, M.; Zou, J., Review Article A Review on Fundamentals for Designing Hydrogen Evolution Electrocatalyst. *Journal of Power Sources*. **2024**, 613, p 234856.

[279] Prasad, A.; Madhavan, J.; Murugan, K., Recent Advances in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts on Carbon/Carbon- Based Supports in Acid Media. *Journal of Power Sources*. **2018**, 398, p 9–26.

[280] Wang, Q.; Guo, R.; Wang, Z.; Shen, D.; Yu, R.; Luo, K.; Wu, C.; Gu, S., Progress in Carbon-Based Electrocatalyst Derived from Biomass for the Hydrogen Evolution Reaction. *Fuel*. **2021**, 293, p 120440.

[281] Selvaraju, N.; Ravichandran, K.; Venugopal, G., A Short Review of the Kinetic Parameters of Carbon Quantum Dots for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2023**, 48, p 3807–3823.

[282] Cansado, I. P. da P.; Mourão, P. A. M.; Castanheiro, J. E.; Geraldo, P. F.; Suhas; Suero, S. R.; Cano, B. L., A Review of the Biomass Valorization Hierarchy. *Sustainability (Switzerland)*. **2025**, 17, p 1–29.

[283] Bi, G.; Mu, M. J.; Pereira, L.; Quintana, A.; Calero, M., Turning Plastic and Biomass Waste into Adsorbents: CO₂/CH₄ Separation and Comparison with Commercial Carbons. *Waste Management*. **2026**, 210, p 115223.

- [284] Liu, Y.; Jia, Y.; Jia, H.; Gao, L., Recent Development on the Synthesis Strategies and Mechanisms of Co_3O_4 -Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: A Review. *Molecules*. **2025**, p 1–31.
- [285] Khullar, S.; Sathe, B. R.; Janak; Sakshi; Saini, H.; Sapner, V. S.; Markad, D., Design and Synthesis of Lead(II)-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Inorganic Chemistry* . **022**, 61, p 7579–7589.
- [286] Todoroki, N., Operando Identification of Electrocatalyst Layer Generated on Lead Electrode under Oxygen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta*. **2025**, 511, p 145388.
- [287] Dai, F.; Fan, W.; Bi, J.; Jiang, P.; Liu, D.; Zhang, X.; Lin, H.; Gong, C.; Wang, R.; Zhang, L.; et al., A Lead-Porphyrin Metal-Organic Framework: Gas Adsorption Properties and Electrocatalytic Activity for Water Oxidation. *Dalton Transactions*. **2015**, 45, p 61–65.
- [288] Hübner, U.; Spahr, S.; Lutze, H.; Wieland, A.; Rüting, S.; Gernjak, W.; Wenk, J., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment – Guidance for Systematic Future Research. *Heliyon*. **2024**, 10, p e30402.
- [289] Abdelfattah, A.; Ramadan, H.; Elsamahy, T.; Eltawab, R.; Mostafa, S.; Zhou, X.; Cheng, L., Multifaced Features and Sustainability of Using Pure Oxygen in Biological Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Water Process Engineering*. **2023**, 53, p 103883.

8. ANEXOS

8.1 *Dados das equações de erros dos modelos matemáticos*

Equações para calcular os erros estatísticos e identificar os melhores modelos matemáticos em cinética e isoterma foram utilizadas. Os valores experimentais e teóricos de q foram empregados na determinação dos erros.

Equação 36:

$$\text{qui-quadrado } (\chi^2) = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{teor}})^2}{q_{\text{teor}}}$$

Equação 37:

$$\text{soma quadrada do erro (SSE)} = \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{teor}})^2$$

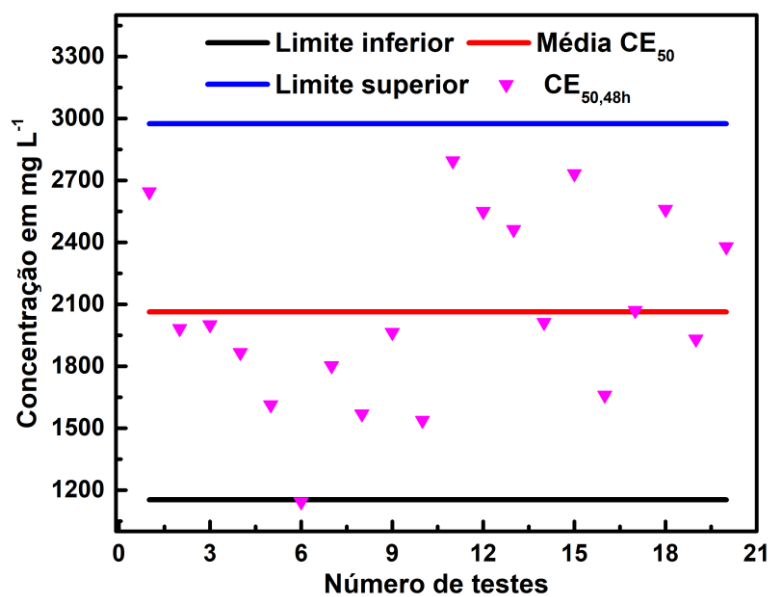
Equação 38:

$$\text{raiz do quadrado médio do erro (RMSE)} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{teor}})^2}$$

9. APÊNDICES

9.1 Carta controle utilizada para validação da sensibilidade do organismo-teste *Daphnia similis*.

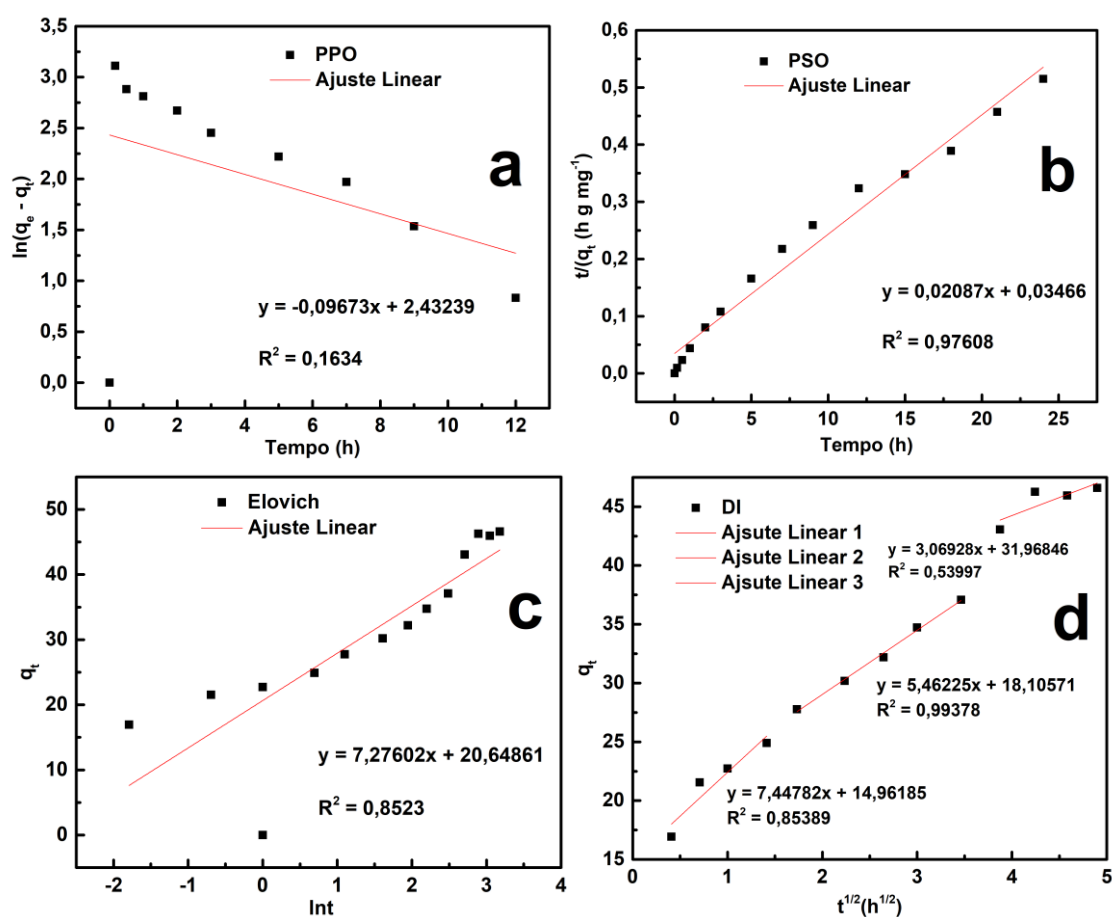
Figura 34 – Carta-controlre do organismo-teste *Daphnia similis*.



9.2 Resultados dos ajustes lineares cinéticos após adsorção dos íons Cr(VI) com BMIG.

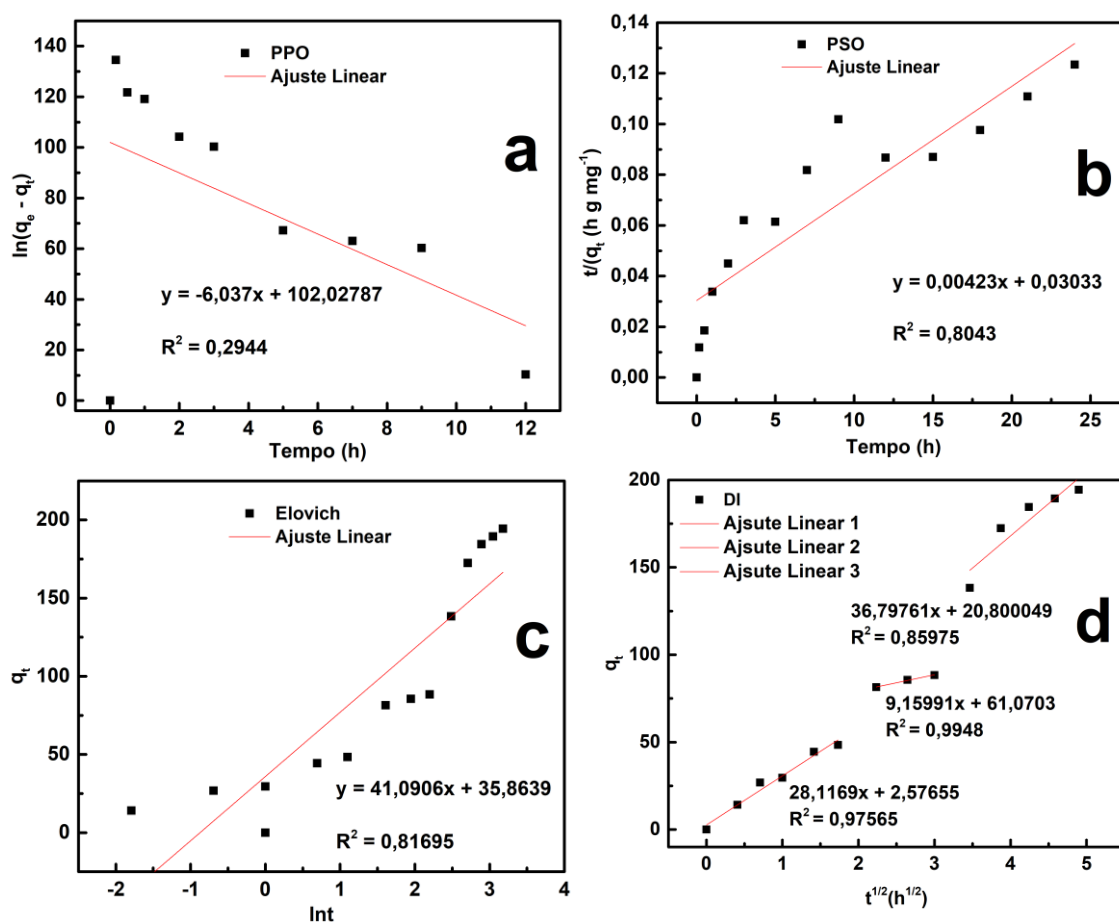
Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e Difusão Intrapartícula (DI) foram ajustados linearmente aos dados experimentais de adsorção com BMIG e BMIGA e os íons Cr(VI) e Pb(II) para comparar os resultados dos parâmetros das equações com os obtidos pelos modelos não lineares, utilizando o software Matlab®.

Figura 35 – Resultados dos ajustes lineares dos dados experimentais da adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG; Pseudo-primeira ordem a) Pseudo-segunda ordem b) Elovich c) e Difusão intrapartícula d).



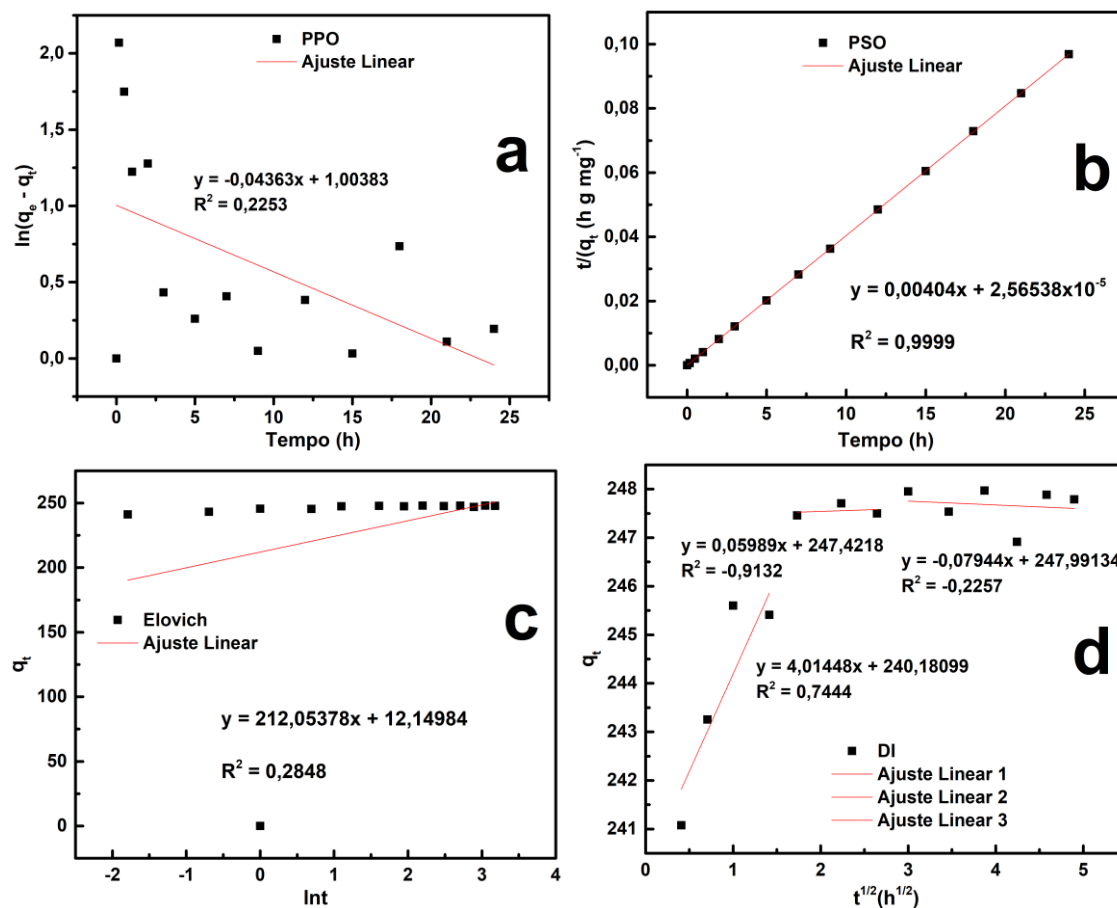
9.3 Resultados dos ajustes lineares cinéticos após adsorção dos íons Cr(VI) com BMIGA.

Figura 36 – Resultados dos ajustes lineares dos dados experimentais da adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA; Pseudo-primeira ordem a) Pseudo-segunda ordem b) Elovich c) e Difusão intrapartícula d).



9.4 Resultados dos ajustes lineares cinéticos após adsorção dos íons Pb(II) com BMIGA.

Figura 37 – Resultados dos ajustes lineares dos dados experimentais da adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA; Pseudo-primeira ordem a) Pseudo-segunda ordem b) Elovich c) e Difusão intrapartícula d).



9.5 Resultados dos ajustes lineares isotérmicos da adsorção de íons Cr(VI) com BMIG.

Os modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram ajustados linearmente após o processo de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) com os adsorventes BMIG e BMIGA em quatro temperaturas (25°C, 30°C, 35°C e 40°C) para comparar os resultados dos parâmetros das equações com os obtidos pelos modelos não lineares, utilizando o software Matlab®.

Figura 38 – Resultados dos ajustes lineares de Freundlich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.

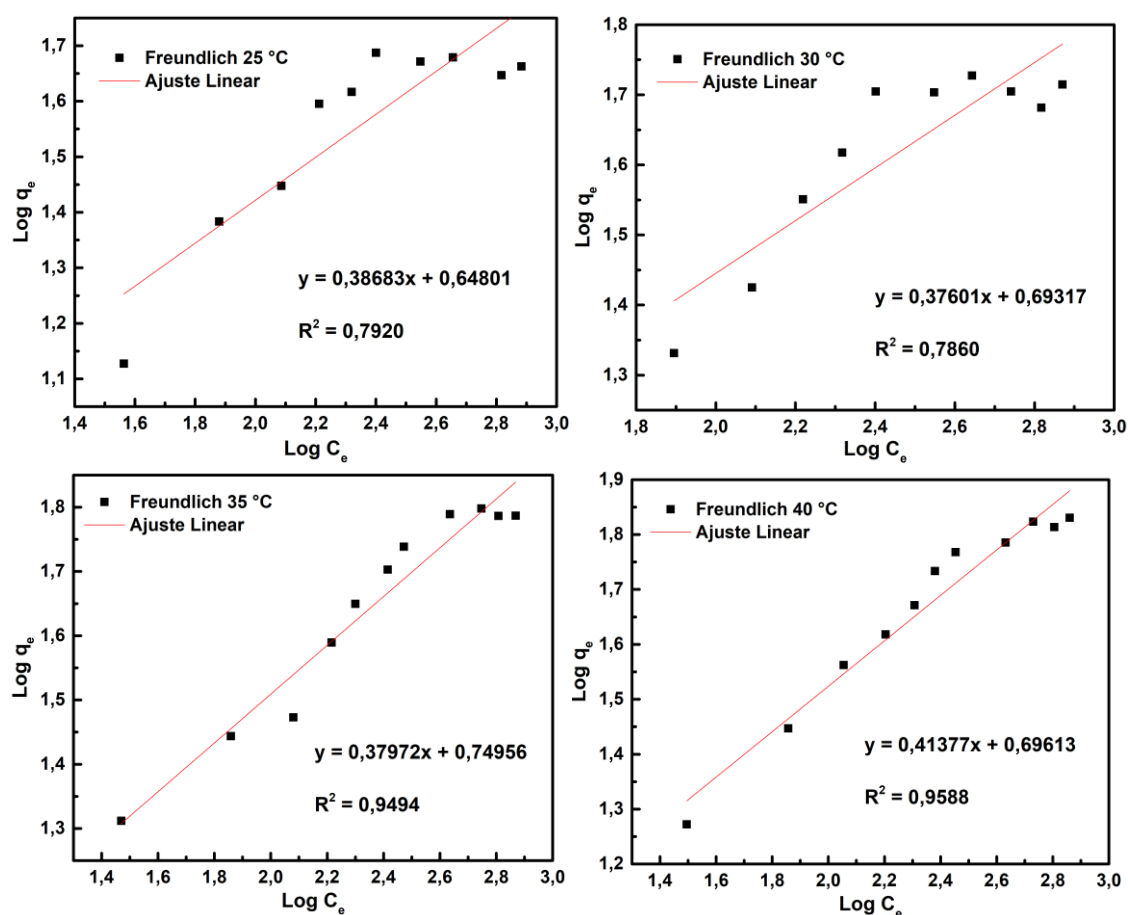


Figura 39 – Resultados dos ajustes lineares de Langmuir dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.

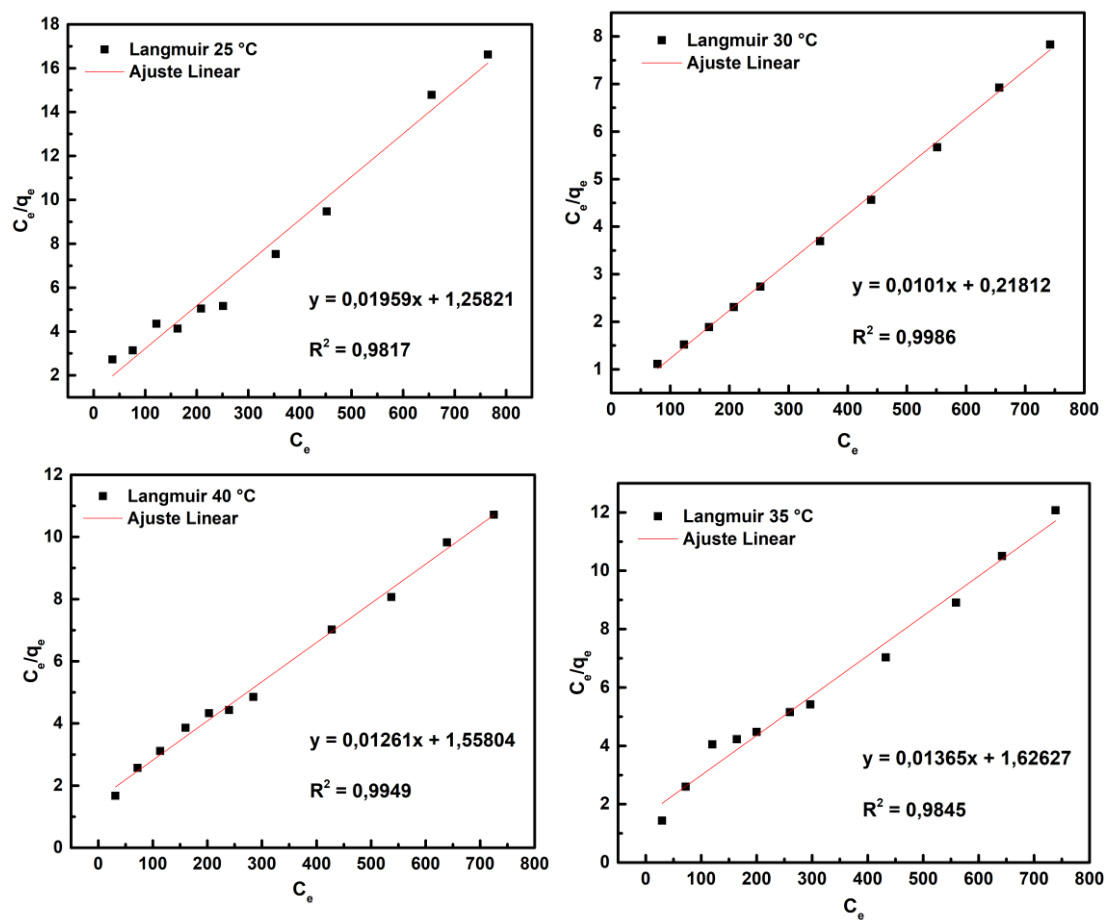


Figura 40 – Resultados dos ajustes lineares de Sips dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.

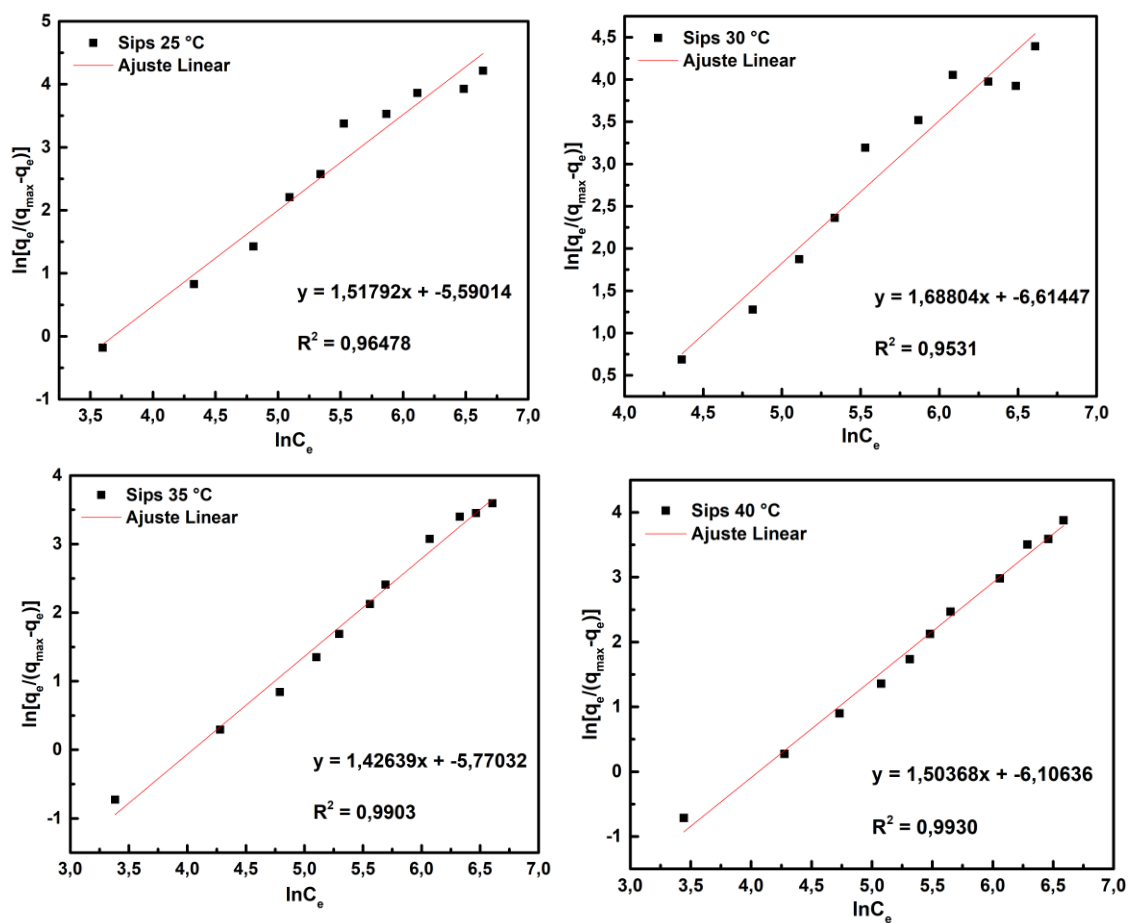


Figura 41 – Resultados dos ajustes lineares de Temkin dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.

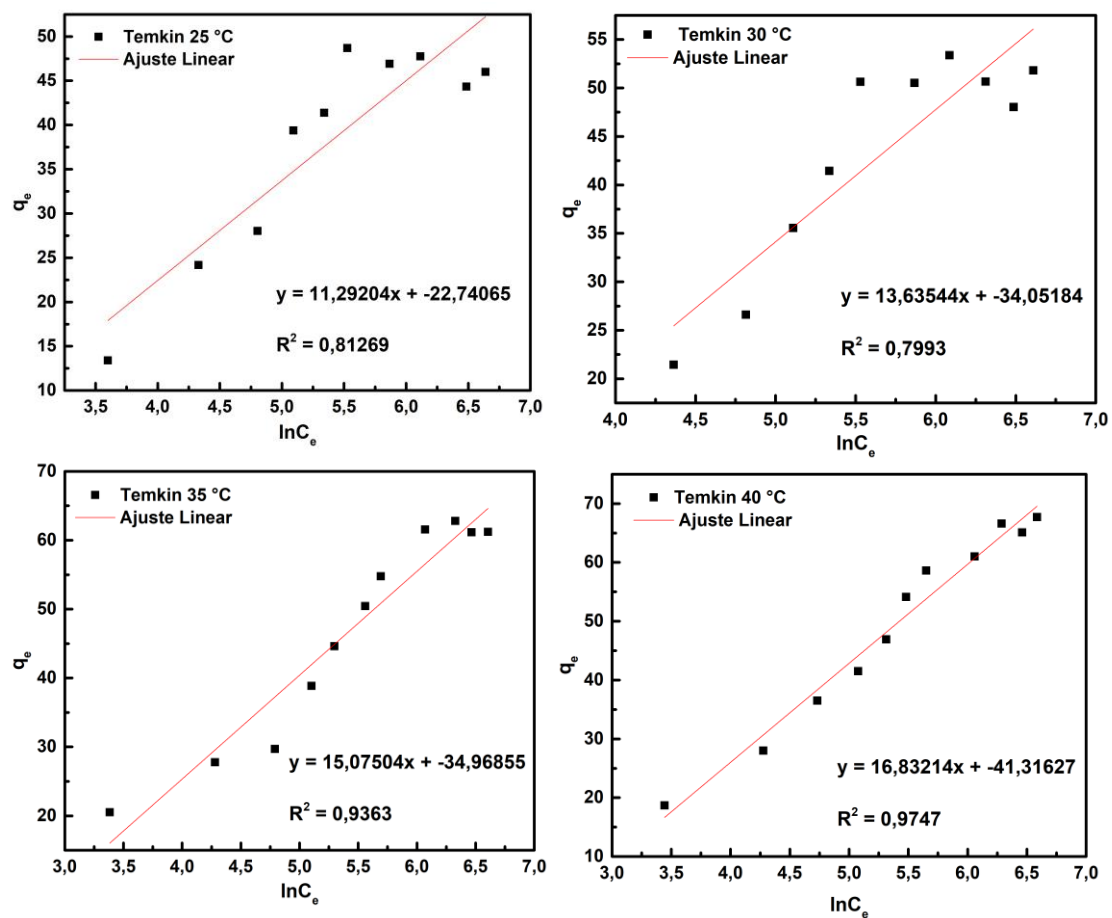
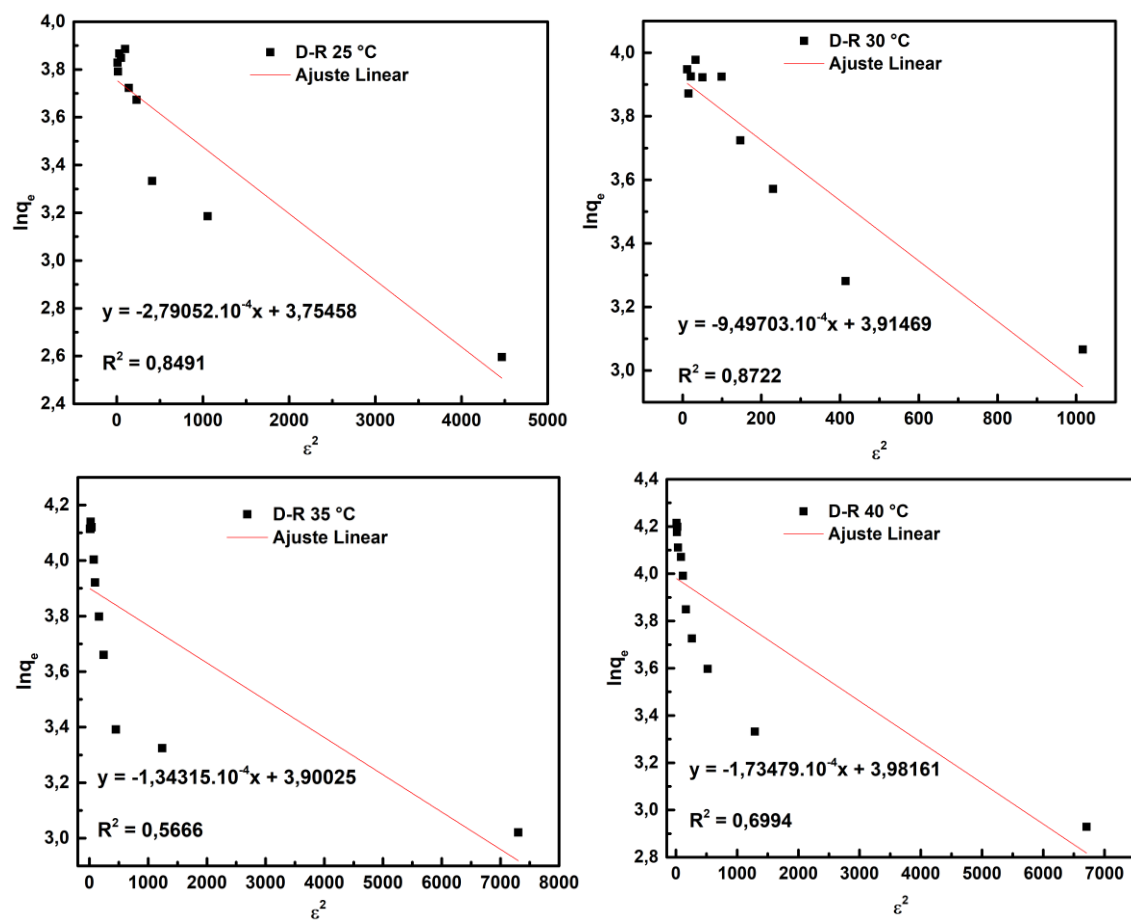


Figura 42 – Resultados dos ajustes lineares de Dubinin-Radushkevich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIG.



9.6 Resultados dos ajustes lineares isotérmicos da adsorção de íons Cr(VI) com BMIGA.

Figura 43 – Resultados dos ajustes lineares de Freundlich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.

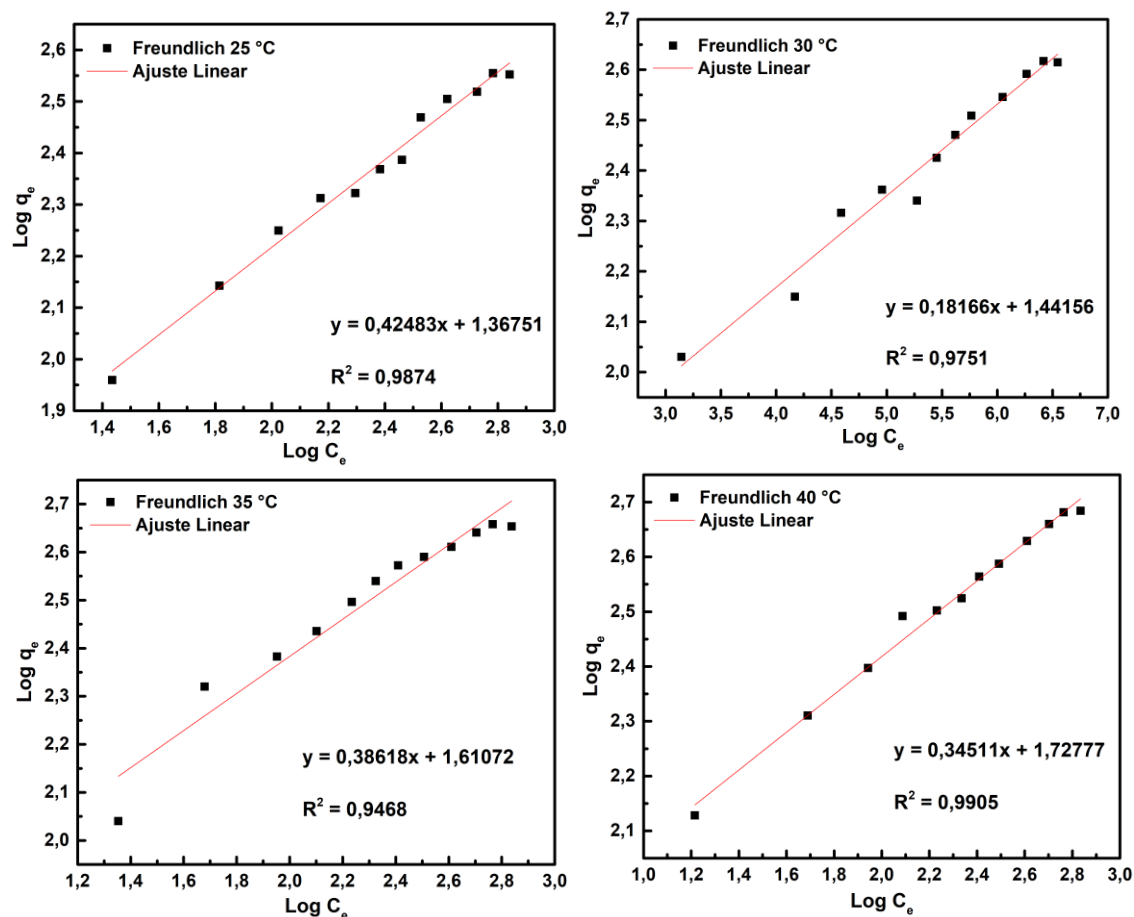


Figura 44 – Resultados dos ajustes lineares de Langmuir dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.

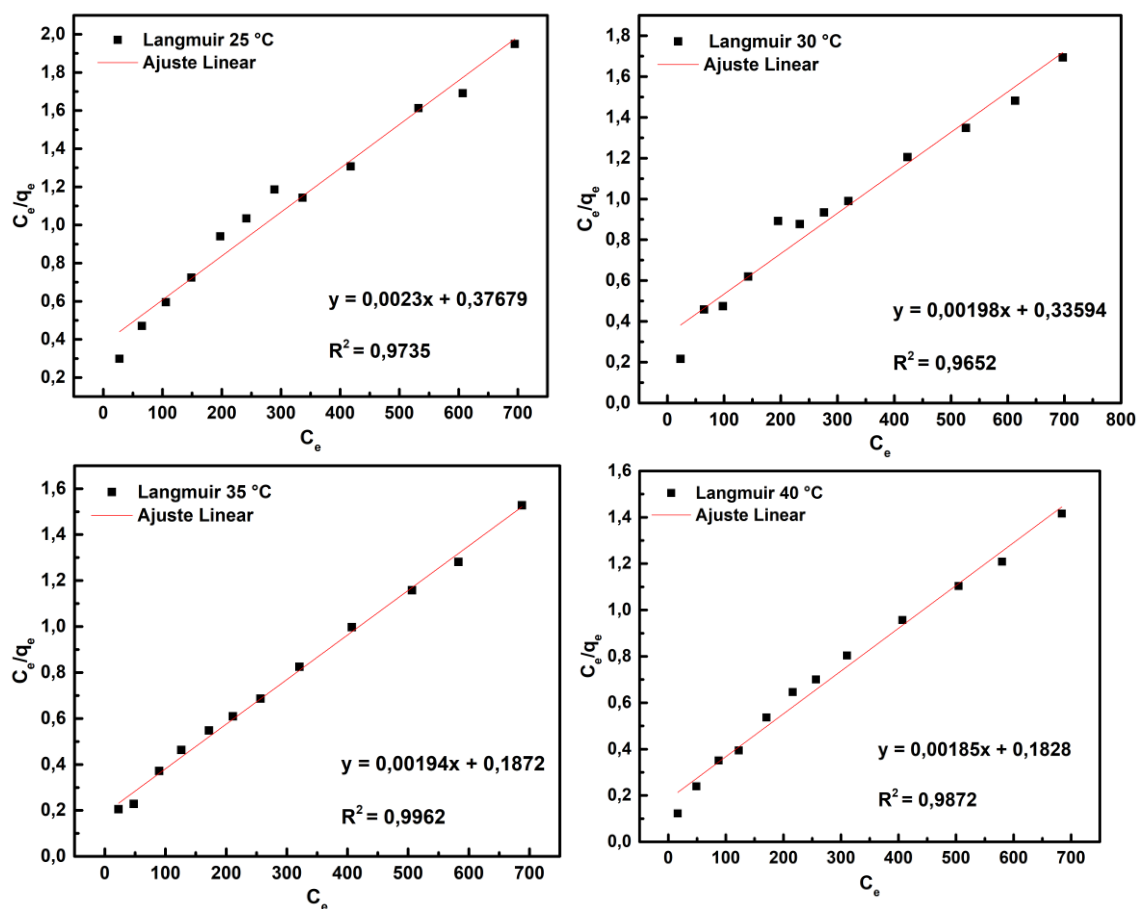


Figura 45 – Resultados dos ajustes lineares de Sips dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.

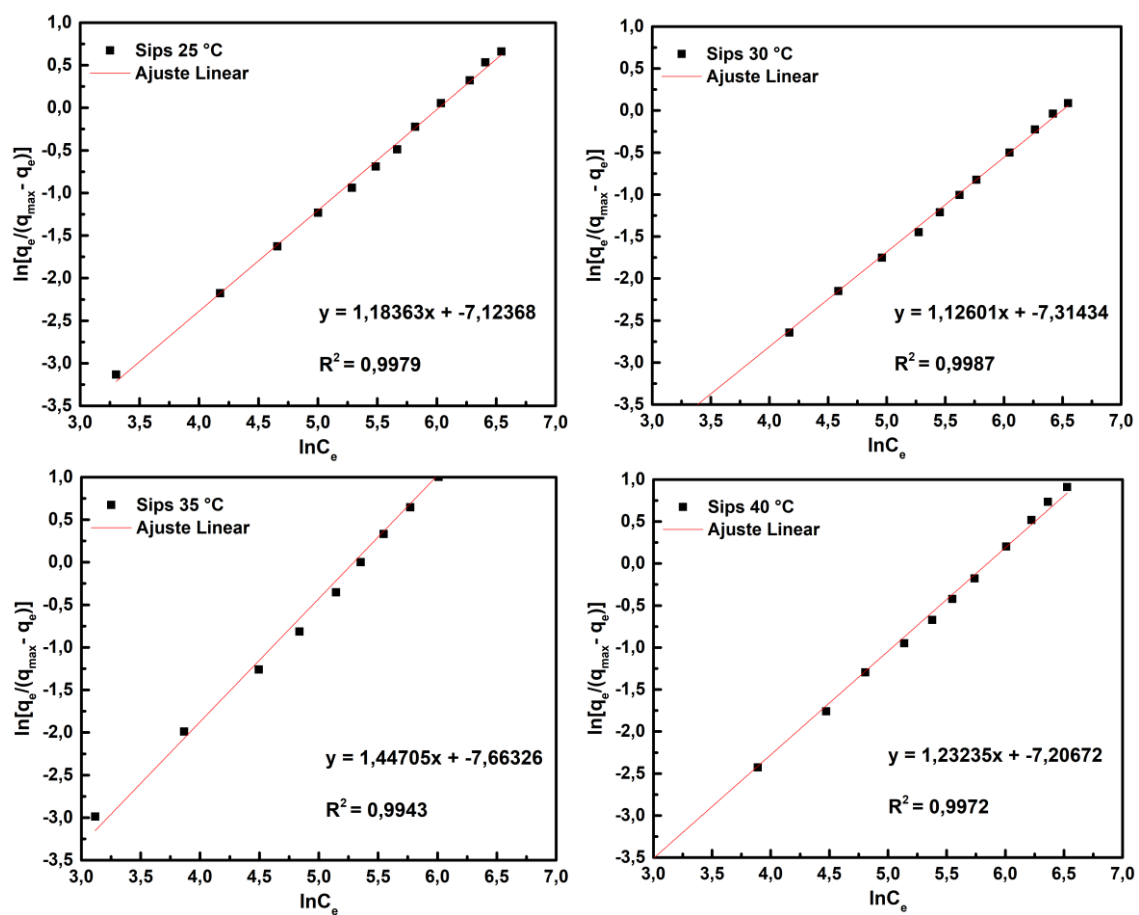


Figura 46 – Resultados dos ajustes lineares de Temkin dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.

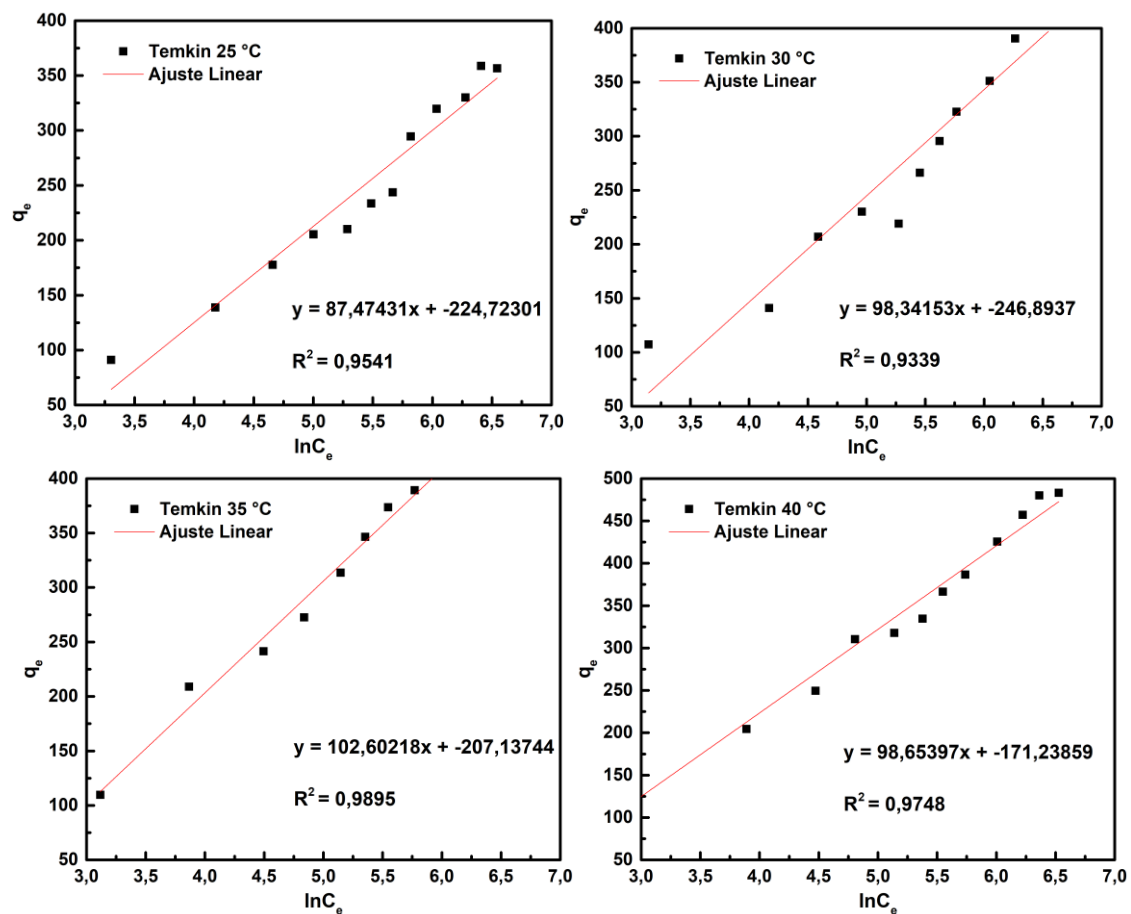
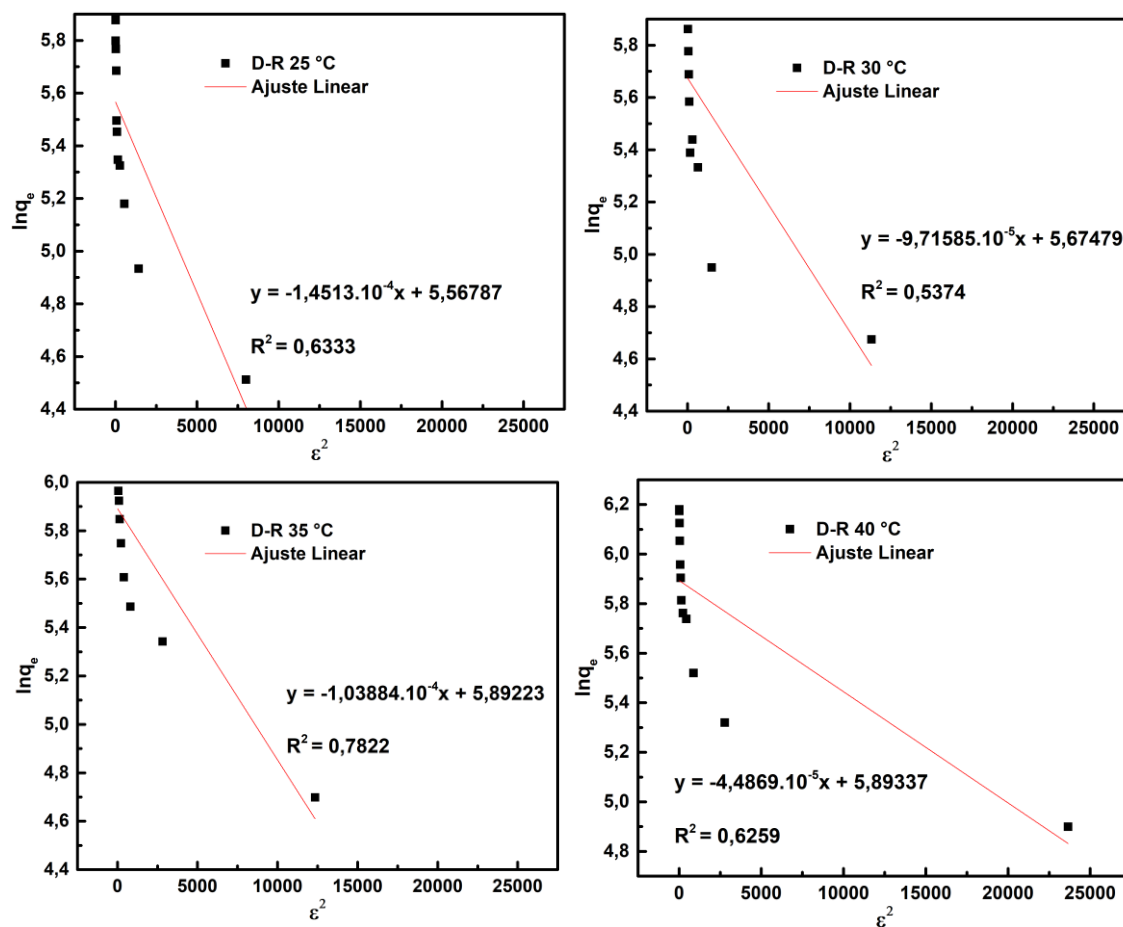


Figura 47 – Resultados dos ajustes lineares de Dubinin-Radushkevich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Cr(VI) com adsorvente BMIGA.



9.7 Resultados dos ajustes lineares isotérmicos da adsorção de íons Pb(II) com BMIGA.

Figura 48 – Resultados dos ajustes lineares de Freundlich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.

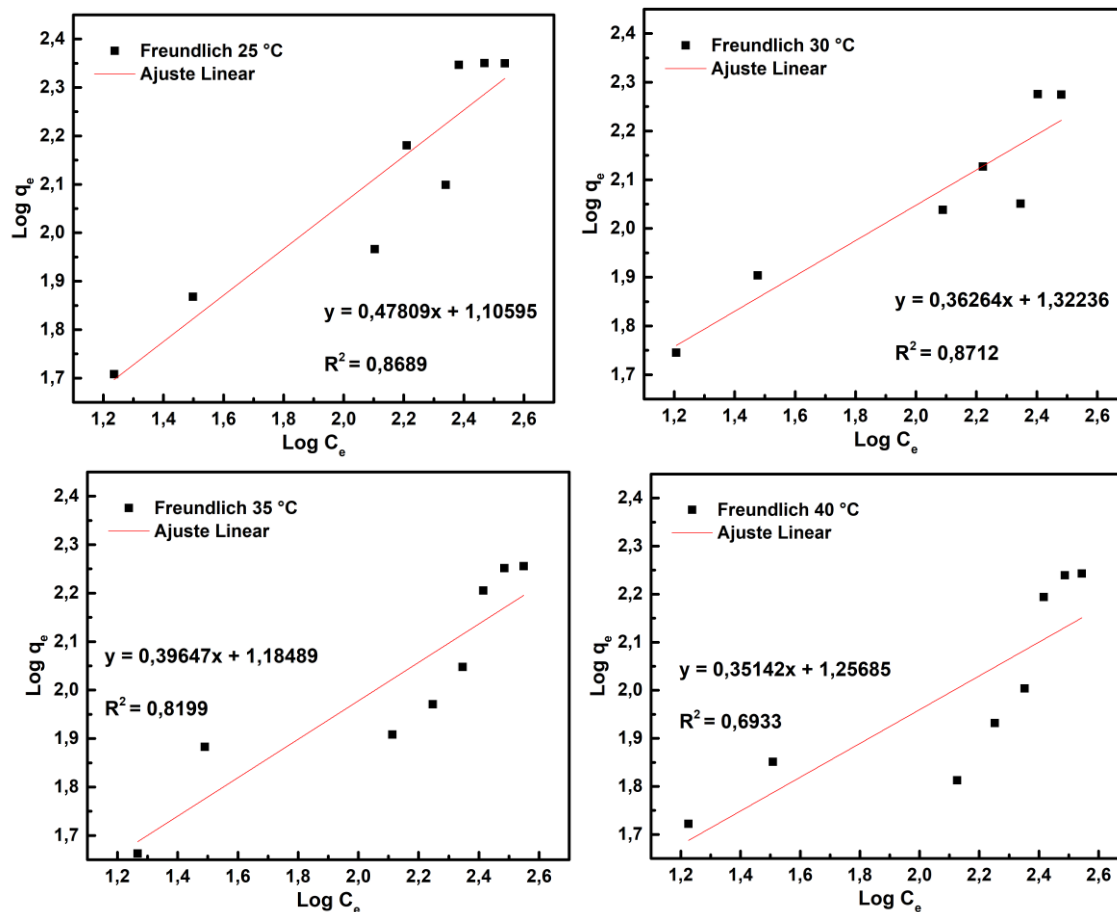


Figura 49 – Resultados dos ajustes lineares de Langmuir dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.

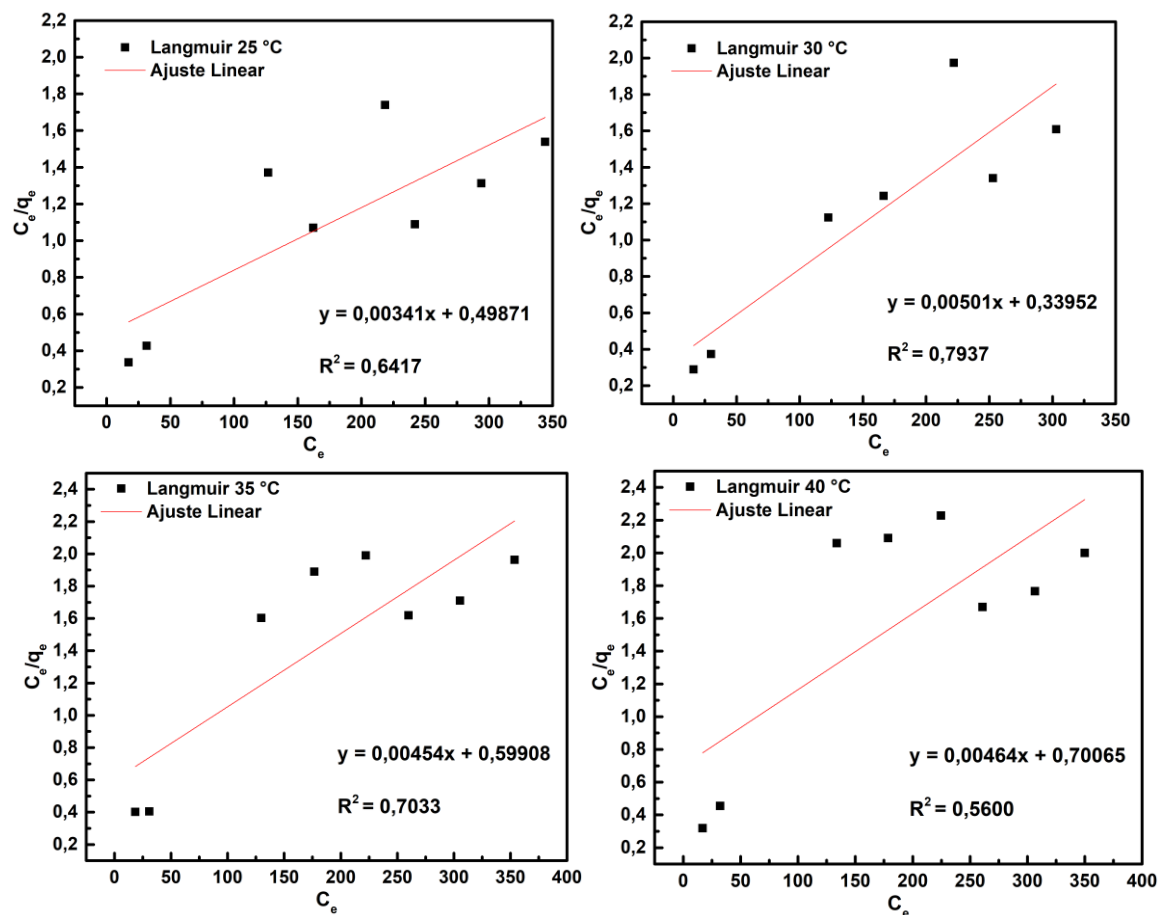


Figura 50 – Resultados dos ajustes lineares de Sips dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.

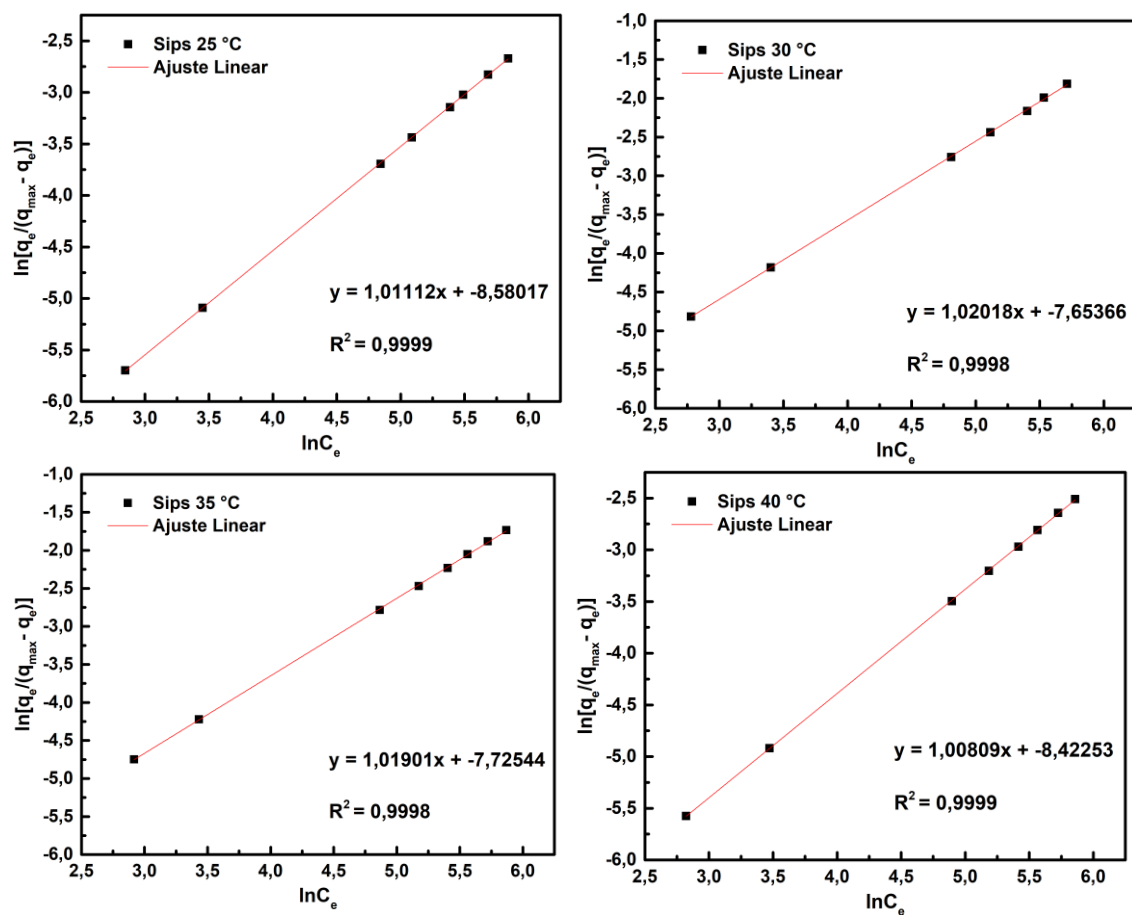


Figura 51 – Resultados dos ajustes lineares de Temkin dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.

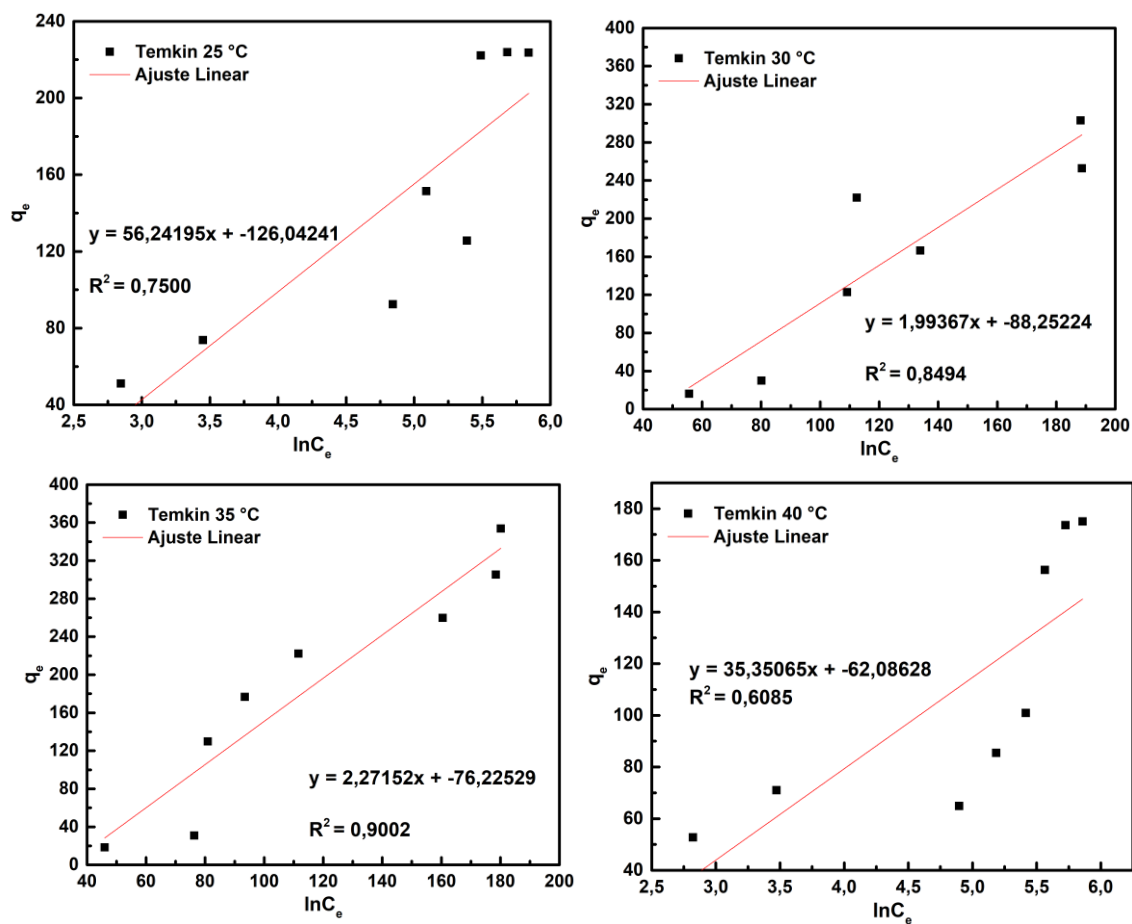
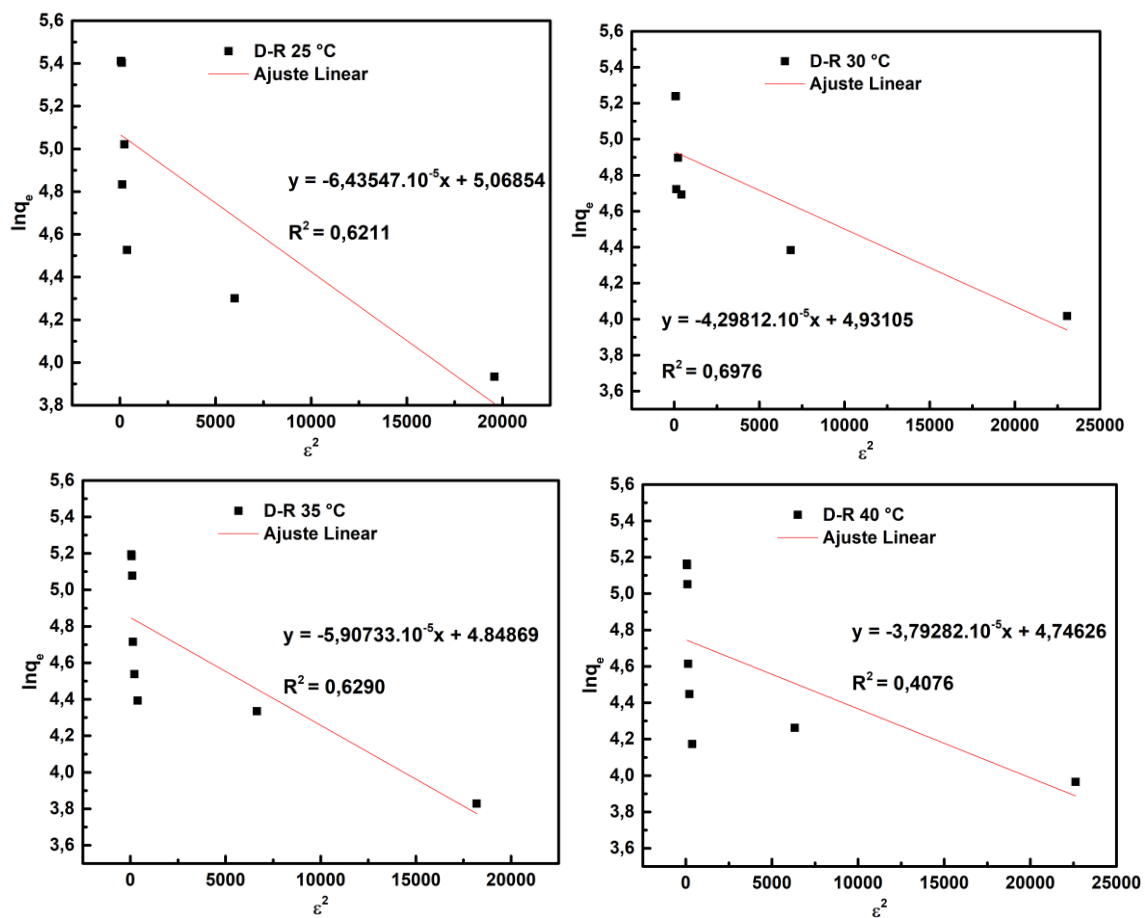


Figura 52 – Resultados dos ajustes lineares de Dubinin-Radushkevich dos dados experimentais de isoterma de adsorção de íons Pb(II) com adsorvente BMIGA.



9.8 Dados termodinâmicos obtidos através dos parâmetros isotérmicos.

Os dados termodinâmicos dos processos de adsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) com os materiais adsorventes BMIG e BMIGA foram obtidos por meio dos melhores ajustes isotérmicos.

Figura 53 – Espectros dos ajustes termodinâmicos dos materiais adsorventes BMIG e BMIGA; com adsorção de íons Cr(VII) a-b) e Pb(II) c).

