UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL

ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CRÔMIO HEXAVALENTE POR BIOMASSA RESIDUAL DO CULTIVO DE CONSÓRCIO BACTERIANO COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Janaina Nayara da Silva
Tecnóloga em biocombustíveis

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL

ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CRÔMIO HEXAVALENTE POR BIOMASSA RESIDUAL DO CULTIVO DE CONSÓRCIO BACTERIANO COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Janaina Nayara da Silva

Orientadora: Profª. Drª. Luciana Maria Saran

Coorientadora: Profª. Drª. Lucia Maria Carareto Alves

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Microbiologia Agropecuária.

2025

D229a

da Silva, Janaina Nayara

Adsorção de cádmio e crômio hexavalente por biomassa residual do cultivo de um consórcio bacteriano com bagaço de cana-de-açúcar / Janaina Nayara da Silva. -- Jaboticabal, 2025

109 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal

Orientadora: Luciana Maria Saran

1. Adsorção. 2. Biomateriais. 3. Biorremediação. 4. Microbiologia agrícola. 5. Tratamento efluente de águas residuais. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Nesta pesquisa um material híbrido inédito (MRCB), constituído por bagaço de cana-de-açúcar e biomassa bacteriana residual, foi empregado na adsorção de cádmio bivalente (Cd^{2+}) e crômio hexavalente (Cr^{6+}), representando uma alternativa sustentável e de baixo custo para o tratamento de águas contaminadas com espécies químicas tóxicas. O aproveitamento de um subproduto agroindustrial abundante associado à biomassa microbiana residual estimula práticas de bioeconomia e economia circular. Os resultados evidenciam que o MRCB apresentou desempenho superior ao biossorvente controle, sobretudo na remoção de Cd^{2+}, fornecendo subsídios para o avanço do conhecimento científico sobre a sinergia entre biomassas lignocelulósicas e microbianas em processos de adsorção de metais pesados. O estudo se alinha diretamente a Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial ao ODS 6 (Água Potável e Saneamento), ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) e ODS 15 (Vida Terrestre), ao promover solução inovadora para a proteção dos recursos hídricos e a gestão sustentável de resíduos agroindustriais.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

In this study, a novel hybrid material (MRCB), composed of sugarcane bagasse and residual bacterial biomass, was developed and applied for the adsorption of divalent cadmium (Cd^{2+}) and hexavalent chromium (Cr^{6+}). This material represents a sustainable and low-cost alternative for treating water contaminated with toxic chemical species. The use of an abundant agro-industrial byproduct combined with residual microbial biomass promotes practices consistent with bioeconomy and circular economy principles. The results demonstrate that MRCB exhibited superior performance compared with the control biosorbent, particularly in Cd^{2+} removal, providing valuable insights into the synergistic interactions between lignocellulosic and microbial biomasses in heavy metal adsorption. This study directly supports the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), especially SDG 6 (Clean Water and Sanitation), SDG 12 (Responsible Consumption and Production), and SDG 15 (Life on Land), by offering an innovative solution for protecting water resources and sustainably managing agro-industrial residues.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Jaboticabal

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CRÔMIO HEXAVALENTE POR BIOMASSA RESIDUAL DO CULTIVO DE CONSÓRCIO BACTERIANO COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

AUTORA: JANAINA NAYARA DA SILVA
ORIENTADORA: LUCIANA MARIA SARAN
COORIENTADORA: LUCIA MARIA CARARETO ALVES
COORIENTADOR: MARCELO HENRIQUE ARMOA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Microbiologia Agropecuária, pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. LUCIANA MARIA SARAN (Participaçao Presencial)
Departamento de Biotecnologia Agropecuaria e Ambiental / FCAV UNESP Jaboticabal

Profa. Dra. CAROLINA LOURENCETTI (Participaçao Presencial)
Instituto Federal de São Paulo (IFSP) / Matão/SP

Prof. Dr. GENER TADEU PEREIRA (Participaçao Presencial)
Departamento de Ciencias Exatas / FCAV UNESP Jaboticabal

Jaboticabal, 15 de julho de 2025

DADOS CURRICULARES DA AUTORA

Janaina Nayara da Silva, nasceu em 04 de março de 1991, no município de Matão, São Paulo, filha de Celia Francisco e Claudionor Gomes da Silva. Técnica em Alimentos (2007-2009) pela Escola Técnica "Dr. Adail Nunes da Silva" – ETEC Taquaritinga. Graduou-se como Tecnóloga em Biocombustíveis (2009-2011) pela Faculdade de Tecnologia “Nilo de Stéfani” (FATEC Jaboticabal), onde sob orientação do Prof. Dr. Evaldo Ferezin, desenvolveu o trabalho de graduação (TG), intitulado “Estudo da viabilidade da ampliação de sistemas de cogeração em usinas de açúcar e álcool”. Estagiou como integrante do Programa de Gerenciamento e Descarte de Resíduos (Projeto INTRALAB), nos Laboratórios da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV-UNESP, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa, sendo bolsista da Fundação de Apoio a Pesquisa, Ensino e Extensão (FUNEP). Especializou-se em “Álcool e Açúcar: das matérias-primas à produção e análise da qualidade” (2012-2014) pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) – Câmpus Matão, onde sob orientação do Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan desenvolveu a monografia intitulada “Avaliação dos Efeitos da Radiação Ultravioleta em Amostras de Gel de Agarose e TEB contendo Brometo de Etídio”. Em 2014, ingressou no serviço público como Técnica de Laboratório no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) – Câmpus Matão, onde continua como servidora efetiva. Durante sua trajetória acadêmica e profissional, realizou formações complementares e participou de eventos científicos como ouvinte, apresentando trabalhos e como membro de comissões organizadoras. Em 2023, iniciou o curso de mestrado junto ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária, na FCAV/UNESP, sob orientação da Prof.ª Dr.ª Luciana Maria Saran, com coorientação da Prof.ª Drª. Lucia Carareto Alves e do Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa, desenvolvendo o projeto intitulado “Adsorção de cádmio e crômio hexavalente por biomassa residual do cultivo de consórcio bacteriano com bagaço de cana-de-açúcar”, que culminou no presente documento.

Agradecimentos

Chegar até aqui foi uma construção coletiva, e é com o coração cheio de gratidão que agradeço a todos que, de alguma forma, fizeram parte dessa jornada.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Unesp, campus de Jaboticabal, ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária e ao Departamento de Biotecnologia Agropecuária e Ambiental, minha sincera gratidão pelo ambiente fértil ao desenvolvimento científico e humano. Que a ciência continue sendo luz em tempos de dúvida e um caminho de transformação para tantas vidas.

À minha orientadora Prof.ª Drª. Luciana, obrigada por acreditar em mim, pelas trocas honestas, pela confiança e por me guiar com firmeza e sensibilidade.

Aos meus coorientadores, Prof.ª Drª. Lúcia e Prof. Dr. Marcelo, agradeço pelo olhar atento, pelas contribuições essenciais e pelo apoio constante. Vocês são exemplos ímpares de profissionais e de seres humanos fantásticos e foi uma honra ser vossa orientada.

Ao IFSP – Campus Matão, meu local de trabalho, que possibilitou que eu me dedicasse à minha formação, e à querida equipe técnica de laboratório (Elisangela, Guilherme C., Guilherme P., Ivania, José Antônio e Yuri), que além de amigos e parceiros do dia a dia, são como uma segunda família para mim, meu carinho e reconhecimento. Dividir o espaço de trabalho com pessoas tão competentes e generosas fez toda diferença.

À minha família, obrigada por serem meu alicerce e abrigo. Em especial, à minha mãe Célia, por ser presença, força e amor em todas as fases da minha vida.

Aos amigos, por estarem por perto mesmo nos dias difíceis, por acreditarem, por ouvirem sem julgar, por fazerem leve o que poderia ser pesado.

Por fim, agradeço à ciência — persistente, inquieta e essencial. Que sigamos acreditando na pesquisa como ferramenta de mudança, de cuidado com o outro e com o mundo e de construção de um futuro mais justo.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS ..... **iii**
LISTA DE FIGURAS ..... **iv**
LISTA DE TABELAS ..... **vii**
RESUMO ..... **x**
ABSTRACT ..... **xi**
1 INTRODUÇÃO **1**
2 REVISÃO DE LITERATURA **3**
2.1 Metais potencialmente tóxicos **3**
2.1.1 Cádmio 6
2.1.2 Crômio 7
2.2 Métodos convencionais de tratamento de efluentes contaminados com metais potencialmente tóxicos **10**
2.3 Biossorção de metais potencialmente tóxicos: aspectos gerais e fatores que afetam a eficiência do processo **12**
2.3.1 Resíduos agroindustriais como biossorventes: aspectos gerais 13
2.3.2 Bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente 14
2.3.3 Biomassa bacteriana como biossorvente 16
2.3.4 Associação de material lignocelulósico e biomassa microbiana 17
3 MATERIAL E MÉTODOS **20**
3.1 Consórcio bacteriano e meio de cultivo **20**
3.2 Soluções de cádmio e crômio hexavalente **21**
3.3 Obtenção e processamento do bagaço de cana-de-açúcar **21**
3.4 Obtenção do material residual do cultivo do consórcio bacteriano **22**
3.5 Preparação do biossorvente controle **22**
3.6 Caracterização dos biossorventes **22**
3.6.1 Determinação do ponto de carga zero 233
3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura 23
3.6.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva 23
3.6.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier 24
3.7 Ensaios de biossorção **24**
3.7.1 Delineamento experimental 24
3.7.2 Procedimento experimental 27
3.7.3 Determinação das concentrações de cádmio e crômio 28
3.7.4 Cálculo das variáveis resposta 28

3.8 Estudo da cinética de adsorção 29
3.9 Estudo das isotermas de adsorção 29
3.10 Análise estatística 31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
4.1 Caracterização dos biossorventes 32
4.1.1 Ponto de carga zero 32
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura 35
4.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva 38
4.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier 41
4.2 Biossorção de cádmio 44
4.2.1 Resultados das variáveis resposta e modelos de regressão 44
4.2.2 Efeito dos fatores estudados 46
4.2.3 Predição das condições experimentais para maximização do percentual de remoção de cádmio 50
4.3 Biossorção de crômio hexavalente 52
4.3.1 Resultados das variáveis resposta e modelos de regressão 52
4.3.2 Efeito dos fatores estudados 54
4.3.3 Predição das condições experimentais para maximização do percentual de remoção de crômio hexavalente 57
4.4 Cinética da adsorção de cádmio e crômio hexavalente 59
4.5 Isotermas de adsorção de cádmio e crômio hexavalente 64
5. CONCLUSÃO 73
6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS 75
7. REFERÊNCIAS 76
APÊNDICES 88

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR: do inglês, “attenuated total reflection”.

ANOVA: do inglês, “analysis of variance”.

BHB: do inglês “Bushnell Haas Broth”.

BC: biossorvente controle.

Cd: cádmio.

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

Co: cobalto.

Cu: cobre.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

DCCR: delineamento composto central rotacional.

EDX: do inglês, “energy dispersive X ray”.

EPA: do inglês “Environmental Protection Agency”.

Fe: ferro.

FTIR: do inglês, “Fourier transform infrared”.

Hg: mercúrio.

IARC: do inglês, “International Agency for Research on Cancer”.

MEV: microscopia eletrônica de varredura.

Mn: manganês.

MPT: metal potencialmente tóxico.

MRCB: material residual do cultivo do consórcio bacteriano.

MSR: metodologia de superfície de resposta

Ni: níquel.

OMS: Organização Mundial da Saúde.

Pb: chumbo.

PCZ: ponto de carga zero.

q: capacidade adsortiva.

%R: percentual de remoção.

Tl: tálio.

Zn: zinco.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ponto de carga zero (PCZ) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC).....33

Figura 2. Micrografias, com aumento entre 1820 e 2170 vezes, do biossorvente controle (BC) e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB): BC (**A**) e MRCB (**B**), antes do contato com solução de Cd^{2+} ou de Cr^{6+}; BC (**C**) e MRCB (**D**), após contato com Cd^{2+}; BC (**E**) e MRCB (**F**), após contato com Cr^{6+}.....36

Figura 3. Micrografia, com aumento de 3.460 vezes, resultante da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do BC (**A**) e do MRCB (**B**).....37

Figura 4. Espectros de FTIR para: **A.** biossorvente controle (BC); **B.** material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB), antes e após 60 min de contato com solução de Cd^{2+} 10 mg L^{-1}, pH = 6,5.....41

Figura 5. Espectros de FTIR para: **A.** biossorvente controle (BC); **B.** material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB), antes e após 60 min de contato com solução de Cr^{6+} 65 mg L^{-1}, pH = 2,0.....43

Figura 6. Gráficos de pareto para: capacidade adsortiva (*q*) do biossorvente controle, BC **(A)** e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB **(B)**; percentual de remoção (%*R*) de Cd^{2+} pelo BC **(C)** e MRCB **(D)**. X_1: pH inicial da solução; X_2: tempo de contato; X_3: concentração inicial de Cd^{2+}; X_4: dose do biossorvente.....46

Figura 7. Superfícies de resposta para o percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+} pelo biossorvente controle, BC (**A** e **B**) e pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB (**C** e **D**), demonstrando o efeito de fatores significativos: tempo de contato (t) para BC (**B**), concentração do biossorvente (C_B) para MRCB (**D**), concentração inicial de cádmio (C_o) e pH para ambos os materiais (**A** e **C**).....51

Figura 8. Gráficos de pareto para: capacidade adsortiva (*q*) do biossorvente controle, BC **(A)** e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB **(B)**; percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} pelo BC **(C)** e MRCB **(D)**. X_1: pH inicial da solução; X_2: tempo de contato; X_3: concentração inicial de Cd^{2+}; X_4: dose do biossorvente.....54

Figura 9. Superfícies de resposta para o percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} pelo biossorvente controle, BC (**A** e **B**) e pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB (**C** e **D**), demonstrando o efeito de fatores significativos: concentração do biossorvente (C_B) para BC e MRCB (**B** e **C**), concentração inicial de cádmio (C_o) para BC e MRCB (**A** e **D**) e pH para ambos os materiais (**A, B, C** e **D**).....57

Figura 10. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.....59

Figura 11. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.....60

Figura 12. Modelos isotérmicos de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.....64

Figura 13. Modelos isotérmicos de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.....65

Figura 14. Modelos isotérmicos de Dubinin-Radushkevich e Langmuir, os quais em relação aos demais modelos apresentaram melhor ajuste à biossorção de Cd^{2+} pelo biossorvente controle (BC).....67

Figura 15. Modelos isotérmicos de Temkin e Sips os quais em relação aos demais modelos apresentaram melhor ajuste à biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB).....68

Figura 16. Modelos isotérmicos de Langmuir e Redlich-Peterson, os quais em relação aos demais modelos apresentaram melhor ajuste à biossorção de Cr^{6+} pelo biossorvente controle (BC) e pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB).....68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis de variação do delineamento composto central rotacional para os ensaios de biossorção de Cd^{2+} com material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).....25

Tabela 2. Níveis de variação do delineamento composto central rotacional para os ensaios de biossorção de Cr^{6+} com material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).....25

Tabela 3. Matriz do delineamento composto central rotacional para 2^4.....26

Tabela 4. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Weber-Morris (modelo de difusão intrapartícula) aplicados à adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).....29

Tabela 5. Modelos não linearizados de isotermas de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin, aplicados à adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).....30

Tabela 6. Composição do biossorvente controle (BC) e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB), determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), antes e após contato com soluções de Cd^{2+} e Cr^{6+}.....39

Tabela 7. Matriz do delineamento experimental e resultados (médias aritméticas e erro padrão) das variáveis resposta capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção ($\%R$) de Cd^{2+}, para o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3.....44

Tabela 8. Estimativa dos coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de regressão com termos lineares, interações e quadráticos, aplicados à capacidade adsortiva (q) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e ao percentual de remoção ($\%R$) de Cd^{2+}.....45

Tabela 9. Resultados do ajuste da superfície de resposta para os fatores lineares e interações e suas significâncias para a capacidade adsortiva (*q*) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e para o percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+}.....47

Tabela 10. Valores ótimos de pH, concentração inicial de Cd^{2+} (C_o), tempo de contato (t) e dose de biossorvente (C_B) para o máximo percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC).....51

Tabela 11. Resultados do teste de normalidade aplicados aos resíduos da capacidade adsortiva (*q*) e do percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+} para o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC).....52

Tabela 12. Matriz do delineamento experimental e resultados (médias aritméticas e erro padrão) das variáveis resposta capacidade de adsorção (*q*) e percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+}, para o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3.....53

Tabela 13. Estimativa dos coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de regressão com termos lineares, interações e quadráticos, aplicados à capacidade adsortiva (*q*) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e ao percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+}.....54

Tabela 14. Resultados do ajuste da superfície de resposta para os fatores lineares e interações e suas significâncias para a capacidade adsortiva (*q*) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e para o percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+}.....55

Tabela 15. Valores ótimos de pH, concentração inicial de Cr^{6+} (C_o), tempo de contato (t) e dose de biossorvente (C_B) para o máximo percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC).....58

Tabela 16. Resultados do teste de normalidade aplicado aos resíduos da capacidade adsortiva (*q*) e do percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} para o material residual do

cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC).....59

Tabela 17. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.....61

Tabela 18. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.....62

Tabela 19. Parâmetros dos modelos de isotermas de *Dubinin-Radushkevich*, *Freundlich*, *Langmuir*, *Redlich-Peterson*, *Sips* e *Temkin* para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.....66

Tabela 20. Parâmetros dos modelos de isotermas de *Dubinin-Radushkevich*, *Freundlich*, *Langmuir*, *Redlich-Peterson*, *Sips* e *Temkin* para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.....69

Tabela 21. Capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) de diferentes tipos de biomassa como adsorventes para íons Cd^{2+}.....71

Tabela 22. Capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) de diferentes tipos de biomassa como adsorventes para íons Cr^{6+}.....72

ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CRÔMIO HEXAVALENTE POR BIOMASSA RESIDUAL DO CULTIVO DE CONSÓRCIO BACTERIANO COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO – O acúmulo de cádmio bivalente (Cd^{2+}) e crômio hexavalente (Cr^{6+}) em corpos hídricos representa uma ameaça significativa à saúde ambiental e humana. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo investigar a adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por um biossorvente híbrido inédito. O biossorvente de interesse, denominado material residual do cultivo de um consórcio bacteriano (MRCB), foi obtido a partir da incubação do consórcio em meio de cultivo líquido contendo bagaço de cana-de-açúcar como única fonte de carbono. O desempenho do MRCB foi comparado ao do bagaço de cana-de-açúcar, adotado como biossorvente controle (BC). Ambos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pelo ponto de carga zero (PCZ). Todo os ensaios de biossorção foram conduzidos em batelada, a 30 °C e 150 rpm, com três repetições. O efeito dos fatores pH, tempo de contato (t), concentração inicial de Cd^{2+} e Cr^{6+} (C_o) e dose do biossorvente (C_B) foi avaliado, adotando-se delineamento composto central rotacional (DCCR). Os PCZs foram 6,1±0,1(MRCB) e 5,4±0,1 (BC). As micrografias resultantes da MEV apontaram que o BC tem superfície mais íntegra e compacta, enquanto o MRCB tem estrutura mais irregular e porosa, com poros interconectados. Os espectros de FTIR para BC e MRCB exibiram bandas semelhantes, que evidenciaram a presença de grupamentos hidroxila e carbonila, entre outros. Os resultados do DCCR se ajustaram ao modelo quadrático de regressão, cujos coeficientes de determinação (R^2) para a variável resposta percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+} e Cr^{6+} foram, respectivamente: 0,7961 e 0,6888 (BC); 0,7614 e 0,6428 (MRCB). Os fatores pH, C_o e C_B afetaram significativamente os valores de *%R* de Cd^{2+} e Cr^{6+} para BC e MRCB. Para Cd^{2+}, os valores preditos e medidos de *%R* foram, respectivamente: 97,50 e (86,06±0,00) % com o MRCB; 78,07 e (49,63±5,77×10^{-3}) % com o BC. Para Cr^{6+}, os valores de %*R*, preditos e medidos, foram respectivamente: 57,90 e (51,49±0,02) % com o MRCB; 52,55 e (45,89±0,04) % com o BC. A biossorção de Cd^{2+} pelo BC foi melhor descrita pelos modelos de isotermas de Dubinin-Radushkevich e de Langmuir, enquanto o MRCB ajustou-se aos modelos de Temkin e de Sips. Para Cr^{6+}, os dados de ambos os biossorventes ajustaram-se preferencialmente aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson. O MRCB apresentou capacidades adsortivas máximas ($q_{máx}$) de (4,02±0,53) mg g^{-1} para Cd^{2+} e (7,39±1,19) mg g^{-1} para Cr^{6+} enquanto para o BC foram obtidos, respectivamente, para Cd^{2+} e Cr^{6+} (3,11±0,43) e (8,43±1,35) mg g^{-1}. Quanto à cinética, a adsorção de Cd^{2+} foi melhor representada pelo modelo de pseudo-primeira ordem, e a de Cr^{6+} pelos modelos de pseudo-segunda ordem e Weber-Morris com intercepto elevado. Conclui-se que o MRCB é um biossorvente promissor para remoção de Cd^{2+} e Cr^{6+}, cujo desempenho, em especial na remoção do Cd^{2+}, foi superior ao do BC, nas condições estudadas. Os resultados obtidos contribuem para ampliar o conhecimento sobre a associação de biomassas lignocelulósicas e microbianas em processos de adsorção de metais pesados.

Palavras-chave: Biorremediação, bioadsorvente híbrido, metal pesado, metal potencialmente tóxico, resíduo lignocelulósico, DCCR.

ADSORPTION OF CADMIUM AND HEXAVALENT CHROMIUM USING RESIDUAL BIOMASS DERIVED FROM A BACTERIAL CONSORTIUM CULTIVATED ON SUGARCANE BAGASSE

ABSTRACT – The accumulation of divalent cadmium (Cd^{2+}) and hexavalent chromium (Cr^{6+}) in aquatic environments poses a serious threat to environmental and human health. This study investigated the adsorption of Cd^{2+} and Cr^{6+} using a novel hybrid biosorbent, referred to as residual biomass from the cultivation of a bacterial consortium (MRCB), obtained by incubating the consortium in liquid medium with sugarcane bagasse as the sole carbon source. Its performance was compared with sugarcane bagasse, used as the control biosorbent (BC). Both materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and determination of the point of zero charge (PZC). Biosorption assays were carried out in batch at 30 °C and 150 rpm, and the effects of pH, contact time, initial concentration (C_o), and biosorbent dose (C_B) were evaluated using a central composite rotational design (CCRD). PZC values were 6.1±0.1 (MRCB) and 5.4±0.1 (BC). SEM images revealed a more compact surface in BC and a more irregular, porous structure in MRCB. FTIR spectra indicated similar bands in both, associated with hydroxyl and carbonyl groups. CCRD results fitted a quadratic regression model, with coefficients of determination (R^2) for Cd^{2+} and Cr^{6+} removal efficiencies (*%R*) of 0.7961 and 0.6888 (BC), and 0.7614 and 0.6428 (MRCB), respectively. pH, C_o, and C_B significantly influenced *%R* values. For Cd^{2+}, predicted and measured *%R* were 97.50 and (86.06±0.00) % (MRCB), and 78.07 and (49.63±0.01) % (BC). For Cr^{6+}, values were 57.90 and (51.49±0.02) % (MRCB), and 52.55 and (45.89±0.04) % (BC). Cd^{2+} biosorption by BC fitted best to the Dubinin–Radushkevich and Langmuir models, whereas MRCB fitted the Temkin and Sips models. For Cr^{6+}, both biosorbents fitted mainly to the Langmuir and Redlich–Peterson models. Maximum adsorption capacities (q_{max}) for MRCB were (4.02±0.53) mg g^{-1} (Cd^{2+}) and (7.39±1.19) mg g^{-1} (Cr^{6+}), compared with (3.11±0.43) and (8.43±1.35) mg g^{-1} for BC, respectively. Kinetic studies showed that Cd^{2+} adsorption followed the pseudo-first-order model, while Cr^{6+} adsorption fitted the pseudo-second-order and Weber–Morris models with high intercept. In conclusion, MRCB proved to be a promising biosorbent for Cd^{2+} and Cr^{6+} removal, with superior performance compared with BC, particularly for Cd^{2+}. These findings expand knowledge on the combined use of lignocellulosic and microbial biomasses in heavy metal adsorption processes.

Keywords: Bioremediation, hybrid bioadsorbent, heavy metal, potentially toxic metal, lignocellulosic residue, CCRD.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos hídricos por metais potencialmente tóxicos (MPT), resultante principalmente de atividades antrópicas, representa um desafio ambiental global. Esses elementos persistem no ambiente, acumulam-se na cadeia trófica e apresentam elevada toxicidade para organismos aquáticos e humanos, mesmo em baixas concentrações (Hamid et al. 2024; Saravanan et al. 2022). Entre os MPT mais preocupantes estão o cádmio (Cd^{2+}) e o crômio hexavalente (Cr^{6+}), ambos amplamente presentes em efluentes industriais e agrícolas e associados a efeitos adversos como disfunção renal, alterações neurológicas, doenças ósseas e câncer (CETESB 2022; Qasem et al. 2021).

Enquanto o Cd^{2+} está relacionado à mineração, metalurgia, fabricação de baterias e tintas, o Cr^{6+} é comum em efluentes de curtumes, indústrias de galvanoplastia e pigmentos. Este último, diferentemente do crômio trivalente (Cr^{3+}), é altamente solúvel, mutagênico e cancerígeno (Chakraborty et al. 2022; Das et al. 2015; IARC 2012). Normativas nacionais e internacionais estabelecem limites cada vez mais restritivos para esses contaminantes em águas e efluentes (Brasil 2011; WHO 2022), o que evidencia a urgência no desenvolvimento de tecnologias eficientes e sustentáveis para sua remoção.

As técnicas convencionais de tratamento de efluentes, embora eficazes em algumas situações, frequentemente apresentam desvantagens como alto custo, baixa eficiência em concentrações traço e geração de resíduos secundários (Akhtar et al. 2024; Sahu et al. 2024). Nesse contexto, a biossorção surge como alternativa promissora, destacando-se por utilizar biomassa de baixo custo, com alta afinidade por íons metálicos, boa regenerabilidade e aplicabilidade em condições mais ambientalmente seguras (Pham et al. 2022; Wang e Chen 2009).

Dentre os materiais investigados como biossorventes, o bagaço de cana-de-açúcar tem se mostrado relevante por sua abundância, porosidade e presença de grupos funcionais que interagem com íons metálicos. No entanto, seu desempenho pode ser limitado por cinética lenta e baixa seletividade, o que motiva estratégias de modificação ou associação com outras

biomassas (Aguiar et al. 2022; Raj et al. 2022). Apesar dos avanços recentes, ainda persistem lacunas na compreensão dos mecanismos de adsorção e na otimização das condições operacionais para sistemas híbridos que combinam biomassa vegetal e microrganismos (Sutherland et al. 2023). Além disso, a maioria dos estudos concentra-se em biossorventes individuais, explorando pouco a sinergia entre diferentes tipos de biomassa (Parades-Aguilar et al. 2025).

Considerando o exposto, este trabalho teve como objetivo investigar a adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por biomassa residual resultante da biodegradação *in vitro* do bagaço de cana-de-açúcar por um consórcio bacteriano. A proposta visa valorizar um resíduo antes descartado, explorando a sinergia entre os componentes lignocelulósico e microbiano como estratégia para potencializar a capacidade adsortiva e contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia ambientalmente sustentável.

Os objetivos específicos do presente trabalho incluíram:

i) caracterizar a biomassa residual do cultivo do consórcio bacteriano;

ii) avaliar o potencial dessa biomassa para remoção de Cd^{2+} e Cr^{6+} em solução;

iii) estudar o efeito do pH inicial, do tempo de contato, da concentração inicial dos analitos e da dose do biossorvente, para identificar as melhores condições operacionais para a remoção eficiente de íons Cd^{2+} e Cr^{6+};

iv) estudar a cinética e as isotermas referentes ao processo de adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} pela biomassa residual investigada.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A seguir, são apresentados os principais fundamentos teóricos e achados científicos que embasam este trabalho. São abordadas as características dos metais potencialmente tóxicos cádmio (Cd) e crômio (Cr), bem como as tecnologias convencionais e biológicas utilizadas para o tratamento de efluentes contaminados por esses poluentes. Ênfase é dada à biossorção, especialmente ao uso de resíduos agroindustriais e biomassa microbiana como biossorventes, incluindo a associação entre materiais lignocelulósicos e microrganismos.

2.1 Metais potencialmente tóxicos

Os metais potencialmente tóxicos (MPT) estão presentes no ambiente, podendo ter origem natural ou resultar de atividades humanas, como emissões provenientes de processos industriais relacionados a metais (Teschke 2022). Esses metais ocorrem naturalmente em rochas e solos, bem como em eventos naturais como erosão, erupções vulcânicas e incêndios florestais (Gaur et al. 2021). No entanto, além dessas fontes naturais, as principais causas da contaminação ambiental por MPT são de origem antropogênica, destacando-se a queima de lixo e carvão, fundição de metais, uso de combustíveis fósseis, fertilizantes e pesticidas, atividades de mineração, curtimento de couro, galvanoplastia, siderurgia, fabricação de tintas e baterias, e ausência ou ineficiência no tratamento de efluentes (Gaur et al. 2021; Nieder e Benbi 2023).

O crescimento populacional, a globalização econômica e os avanços da revolução industrial contribuíram significativamente para o aumento da diversidade e da quantidade de contaminantes lançados no ambiente, intensificando a presença de MPT nos ecossistemas (Gaur et al. 2021). O termo “metal pesado” tem sido comumente usado há décadas nas ciências naturais para abordar a geoquímica, a poluição ambiental e os malefícios à saúde causados por esses elementos, no entanto, o termo é controverso na literatura, uma vez que não há uma definição padronizada, e o uso do termo “metais potencialmente tóxicos” vem sendo cada vez mais empregado (Carvalho et al. 2022). Atualmente, entre os 38 metais de transição

conhecidos, 23 são classificados como potencialmente tóxicos, com base em sua alta densidade específica (> 5 g cm^{-3}) e massa atômica superior a 40 u (Teschke 2022).

A presença de MPT afeta severamente diversos compartimentos ambientais, como o solo, a água e o ar, comprometendo a qualidade dos recursos naturais e o equilíbrio ecológico (Gaur et al. 2021). Uma vez introduzidos no ambiente, esses metais podem ser absorvidos por organismos vivos e se bioacumular ao longo da cadeia trófica, aumentando os riscos à saúde humana e à biodiversidade (Teschke 2022). No organismo humano, a exposição ocorre principalmente por meio da ingestão de água ou alimentos contaminados, e mesmo em pequenas quantidades, os MPT podem ser detectados em fluidos como sangue, urina e bile, além de tecidos e órgãos (Teschke 2022).

Alguns metais, como manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu) e zinco (Zn), são essenciais para o organismo humano, pois atuam como catalisadores em diversos processos fisiológicos fundamentais (Gaur et al. 2021; Teschke 2022). A manutenção do equilíbrio desses elementos no corpo é essencial para a saúde, sendo sua presença controlada por mecanismos homeostáticos (Teschke 2022). Em contrapartida, metais como mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) não possuem funções biológicas conhecidas e são tóxicos em qualquer concentração (Gaur et al. 2021).

Apesar de alguns MPT, como o Cu e o Zn, exercerem papéis fisiológicos em organismos vivos, outros como o Cd e o Cr, especialmente em suas formas mais biodisponíveis (Cd^{2+} e Cr^{6+}), são extremamente tóxicos, bioacumulativos e persistentes no ambiente (Aniagor et al. 2024; Iwuozor et al. 2022). Mesmo os metais essenciais podem se tornar perigosos quando a exposição ultrapassa níveis críticos, sendo a toxicidade dependente não apenas da concentração, mas também da especiação química e do estado de oxidação (Zoroddu et al. 2019). Essa ideia está ancorada no princípio de Paracelso, segundo o qual “a dose faz o veneno” — ou seja, até substâncias benéficas podem provocar efeitos adversos quando em excesso (Zoroddu et al. 2019). Portanto, a avaliação da toxicidade de MPT deve considerar diferentes variáveis que influenciam seu comportamento no organismo (Zoroddu et al. 2019).

A toxicidade refere-se à capacidade de uma substância provocar efeitos nocivos em organismos vivos, comprometendo seu bem-estar, sobrevivência,

desenvolvimento e a reprodução, sendo determinada por fatores como a concentração da substância, o tempo e a via de exposição, além do estado de saúde prévio do organismo exposto (Okoro el al. 2023). Quanto à toxicidade, os MPT podem ser agrupados em duas categorias: aqueles cuja baixa abundância ou biodisponibilidade os torna desnecessários à vida, e os metais para os quais apenas efeitos negativos foram identificados, como tálio (Tl), Pb, Hg e Cd (Zoroddu et al. 2019). Esses elementos têm sido amplamente documentados por seus impactos deletérios mesmo em concentrações mínimas, sendo classificados como contaminantes prioritários em diversos países (Zoroddu et al. 2019).

A exposição humana a MPT representa um dos mais relevantes problemas de saúde pública ambiental. Estimativas recentes indicam que metais como Hg, Pb, Cr e Cd, oriundos de variadas fontes antrópicas, colocam em risco aproximadamente 66 milhões de pessoas no mundo (Rahman e Singh 2020).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução de N. 430, de 13/05/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, determina limites de concentração de diversos parâmetros inorgânicos, sendo o de cádmio total 0,2 mg L^{-1} e para o crômio hexavalente 0,1 mg L^{-1}, nos efluentes de qualquer fonte poluidora, visando proteger o ambiente e a saúde pública (Brasil 2011). Na esfera internacional, a European Commission e a Environmental Protection Agency (EPA) não estabelecem limites únicos e universais para variáveis inorgânicas em efluentes, mas limites variáveis de acordo com o Estado ou país, o tipo de corpo hídrico receptor e o setor industrial envolvido, podendo variar de 0,005 a 0,2 mg L^{-1} para o Cd^{2+} e de 0,1 a 2,0 mg L^{-1} para o Cr^{6+} (European Union 2012; United States 1972).

Para água potável, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um limite de 0,03 mg L^{-1} para Cd^{2+} e de 0,05 mg L^{-1} para Cr^{6+} enquanto a Portaria GM/MS 888/2021, que regula a qualidade da água potável no Brasil, determina limites ainda mais baixos, de 0,003 mg L^{-1} para Cd^{2+} e 0,05 mg L^{-1} para Cr^{6+} (Ministério da Saúde 2021; World Health Organization 2022). Frente a esse cenário, o emprego de tecnologias eficientes e sustentáveis para remoção de Cd^{2+} e Cr^{6+} de efluentes industriais e águas contaminadas é crucial.

2.1.1 Cádmio

O Cd é um metal de transição de número atômico 48 e massa atômica 112,411 u. Apresenta dois elétrons de valência no subnível 5s, o que justifica seu estado de oxidação mais comum, o +2, representado como Cd^{2+} ou Cd(II) (Genchi et al. 2020). Possui oito isótopos estáveis: ^{106}Cd, ^{108}Cd, ^{110}Cd, ^{111}Cd, ^{112}Cd, ^{113}Cd, ^{114}Cd e ^{116}Cd, sendo os de número de massa 112 e 114 os mais frequentemente encontrados na natureza (Rahimzadeh et al. 2017). É um elemento macio, dúctil, branco-prateado, brilhante e com propriedades eletropositivas e, à temperatura ambiente, apresenta-se no estado sólido, possui ponto de fusão relativamente baixo e forma ligas metálicas com alta resistência ao atrito e à fadiga, características que favorecem sua aplicação em diversos setores industriais, como na fabricação de soldas, baterias e rolamentos (Pubchem Database Cadmium 2023; Rahimzadeh et al. 2017).

A exposição humana ao Cd pode ocorrer por múltiplas vias, incluindo a inalação de partículas, o consumo de água e alimentos contaminados e o tabagismo, sendo esse metal altamente tóxico, com potencial para provocar irritações nos sistemas gastrointestinal e respiratório, resultando em sintomas como náuseas, salivação excessiva, câimbras musculares, entre outros efeitos adversos à saúde, podendo ser fatal. (Gaur et al. 2021).

O Cd não apresenta função biológica conhecida, sendo considerado um metal altamente tóxico mesmo em baixas concentrações. Por ser quimicamente semelhante ao Zn, pode competir com este e se ligar a proteínas e enzimas, desestabilizando funções celulares essenciais (Hamid et al. 2024; Iwuozor et al. 2022). Seu acúmulo ocorre principalmente nos rins, fígado e ossos, podendo provocar disfunções renais, osteoporose, danos pulmonares, doenças cardiovasculares e até câncer, sendo classificado como carcinogênico para humanos (Grupo 1) pela International Agency for Research on Cancer (CETESB 2022; Genchi et al. 2020; IARC 2012).

Além dos efeitos agudos, a toxicidade crônica por Cd é uma das mais preocupantes do ponto de vista ambiental e de saúde pública, devido à sua longa meia-vida biológica — de 10 a 30 anos nos tecidos humanos — e à sua persistência no solo e na água (CETESB 2022; Rahimzadeh et al. 2017). O consumo prolongado

de alimentos cultivados em solos contaminados ou irrigados com efluentes industriais é uma das principais vias de contaminação populacional. Nesse contexto, estudos demonstram que o íonCd^{2+} é prontamente absorvido por culturas agrícolas, sendo translocado para folhas, caules e frutos (Hamid et al. 2024).

Do ponto de vista ambiental, o Cd^{2+} pode se associar a partículas em suspensão e sedimentos aquáticos, dificultando sua remoção por métodos convencionais. Sua mobilidade e biodisponibilidade variam conforme o pH, o teor de matéria orgânica e a presença de outros íons (Rahimzadeh et al. 2017). Por esse motivo, o monitoramento contínuo e o desenvolvimento de estratégias de remediação são essenciais para mitigar seus efeitos. As legislações ambientais no Brasil e na União Europeia estabelecem limites máximos permissíveis para o cádmio em diferentes matrizes ambientais.

Efluentes industriais não tratados podem apresentar concentrações elevadas de Cd^{2+} e a literatura apresenta dados alarmantes. Em águas residuárias contaminadas por mineração, foram identificadas concentrações de Cd^{2+} entre 0,005 e 0,03 mg L^{-1} (Asare-Donkor et al. 2015). Já na indústria de baterias, Shahriari et al. (2019) reportaram concentração de até 0,83 mg L^{-1}, enquanto Manjuladevi e Sri (2017) registraram até 135 mg L^{-1} em efluentes da galvanoplastia. Esse panorama evidencia a urgência em desenvolver soluções eficazes e sustentáveis para a remoção desse contaminante.

Nesse cenário, o desenvolvimento de tecnologias limpas, de baixo custo e eficientes para a remoção de Cd^{2+} de efluentes se torna cada vez mais necessário. A biossorção surge como alternativa promissora por apresentar seletividade, possibilidade de reutilização do material adsorvente e aplicação à remoção de espécies químicas presentes em concentrações traço, além de estar em conformidade com os princípios da sustentabilidade (Bhardwaj et al. 2025; Hamid et al. 2024).

2.1.2 Crômio

Entre os químicos brasileiros é comum o uso das formas “crômio” e “cromo” (Rocha-Filho e Chagas 1999), e o termo “cromo”, é utilizado em resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA (Brasil 2009, 2011). Entretanto, no

presente trabalho, optou-se pela adoção do termo crômio em consonância com a nomenclatura adotada pela Sociedade Brasileira de Química, SBQ (Cohen et al. 2018), a qual, em suas publicações, segue as diretrizes da União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC (do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry).

O Cr é um metal de transição brilhante, duro e apresenta propriedades anticorrosivas que justificam seu uso em diversas aplicações industriais, como em revestimentos de metais (galvanoplastia), fabricação de ligas metálicas (como o aço inoxidável), curtimento de couros, pigmentos, preservação de madeira, além de processos na indústria têxtil, de papel e de fertilizantes (Aminu et al., 2024; Raj e Maiti, 2020). É um elemento do grupo 6 da Tabela Periódica e ocorre comumente nos estados de oxidação +3 (Cr^{3+}) e +6 (Cr^{6+}), sendo este último o mais tóxico (Raj e Maiti 2020; Zoroddu et al. 2019).

Historicamente, o Cr foi considerado um elemento essencial à nutrição humana, com base em estudos com animais experimentais nos quais sua deficiência parecia comprometer a homeostase da glicose. Entretanto, estudos recentes têm contestado essa classificação e a falta de evidências moleculares conclusivas em humanos levou à sua exclusão da lista de elementos essenciais pelas agências de saúde (Genchi et al. 2020; Zoroddu et al. 2019). Ainda assim, o Cr^{3+} tem sido estudado como possível agente terapêutico, especialmente em distúrbios do metabolismo da glicose e do colesterol e na absorção de ferro, embora seus mecanismos de ação permaneçam controversos (Zoroddu et al. 2019).

Por outro lado, o Cr^{6+} é amplamente reconhecido como tóxico e está associado ao desenvolvimento de diversos tipos de câncer, incluindo câncer do trato respiratório, além de estar relacionado a efeitos adversos em múltiplos órgãos e a condições alérgicas, como a asma (Gaur et al. 2021; Zoroddu et al. 2019). Do ponto de vista toxicológico e ambiental, o Cr^{6+} é a forma mais preocupante, pois este estado de oxidação confere ao elemento alta solubilidade em água, mobilidade no ambiente e biodisponibilidade, o que aumenta significativamente seus riscos à saúde humana e à biota (Aminu et al. 2024; Othman et al. 2025).

O Cr^{6+} é reconhecido como agente mutagênico, teratogênico e carcinogênico, capaz de atravessar membranas celulares com facilidade e gerar espécies reativas

de oxigênio, promovendo danos ao DNA, proteínas e lipídios (Singh et al. 2020; Zoroddu et al. 2019). Está associado a doenças respiratórias, dermatites, lesões renais, hepáticas e, especialmente, a câncer de pulmão, sendo classificado como carcinogênico para humanos (Grupo 1, IARC).

A toxicidade do Cr^{6+} também é um problema relevante em ambientes aquáticos. Estudos demonstram que organismos como peixes, moluscos e algas apresentam alterações fisiológicas severas mesmo em concentrações muito baixas de Cr^{6+}, afetando o crescimento, a reprodução e a taxa de sobrevivência, enquanto o Cr^{3+}, por sua vez, é menos tóxico, pois tende a formar compostos insolúveis e possui baixa absorção celular (Aminu et al. 2024; Hossan et al. 2020). A contaminação por Cr^{6+} em ambientes aquáticos tem sido amplamente documentada em regiões com intensa atividade industrial, especialmente em áreas com histórico de curtumes e galvanoplastia sem tratamento adequado de efluentes (Khan et al. 2025; Raj et al. 2022).

Há relatos na literatura que evidenciam a presença de quantidades significativas de crômio em diferentes tipos de efluentes e ambientes impactados por atividades antrópicas. Santos et al. (2011) relataram concentrações médias de 22,62 mg L^{-1} de Cr^{6+} em efluentes oriundos de processos de galvanoplastia. No Canal de Santa Bárbara, localizado em área urbana e industrializada e responsável pelo escoamento hídrico da bacia hidrográfica homônima, foram identificadas concentrações de crômio total de 4,61 ± 0,23 mg L^{-1} (Bunde, 2022), indicando a contaminação de corpos hídricos que, embora superficiais, não podem ser considerados naturais ou isentos de interferência industrial. No setor coureiro, Thanikaivelan et al. (2005) estimaram que mais de 0,12 kg de poluentes à base de crômio são gerados para cada tonelada de couro processado. Em contextos ainda mais críticos, Lau et al. (2024) relataram concentrações de crômio total em águas subterrâneas próximas a curtumes variando de 10,9 até 8.695 mg L^{-1}. Esses dados reforçam a relevância do desenvolvimento de tecnologias acessíveis e eficientes para a remoção de crômio de efluentes industriais e águas contaminadas.

Considerando a toxicidade e persistência do Cr^{6+}, além das limitações dos métodos convencionais de remoção, destaca-se a necessidade do desenvolvimento de técnicas sustentáveis e eficazes para sua remoção de águas contaminadas. Entre

elas, a biossorção tem se mostrado uma alternativa promissora, utilizando materiais de baixo custo e renováveis, com alta capacidade de adsorção e potencial para regeneração, como biomassa microbiana, resíduos lignocelulósicos e biocompósitos híbridos (Bhardwaj et al. 2025; Othman et al. 2025; Saravanan et al. 2021).

2.2 Métodos convencionais de tratamento de efluentes contaminados com metais potencialmente tóxicos

Os MPT, como o Cd^{2+} e o Cr^{6+}, apresentam alta persistência ambiental e não são biodegradáveis, o que torna essencial a adoção de tecnologias específicas para sua remoção de efluentes industriais. As técnicas tradicionais de tratamento de efluentes, embora eficazes em determinados contextos, podem apresentar limitações importantes em termos de custo operacional, geração de resíduos secundários, pouca eficiência à baixas concentrações de contaminantes, além de não serem consideradas sustentáveis, o que as torna menos atraentes no contexto de crescente preocupação ambiental em que vivemos (Akhtar et al. 2024; Hamid et al. 2024; Sahu et al. 2024). Os métodos convencionais mais utilizados incluem precipitação química, coagulação-floculação, troca iônica, filtração por membranas, osmose reversa, eletrodiálise e adsorção em carvão ativado (Nascimento et al. 2020; Sahu et al. 2024).

A precipitação química é amplamente empregada na remoção de íons metálicos, especialmente sob a forma de hidróxidos metálicos insolúveis, obtidos pela adição de agentes alcalinizantes, mas, apesar de ser eficiente em ambientes com altas concentrações de contaminantes, esse método pode gerar grandes volumes de lodo tóxico, exigindo tratamento e descarte adequado (Redha 2020).

A coagulação-floculação, amplamente usada no tratamento primário de águas residuárias, atua na desestabilização e agregação de partículas coloidais por meio da adição de coagulantes (como sais de alumínio ou ferro) e polímeros floculantes e, embora seja eficiente para turbidez e remoção parcial de íons metálicos, apresenta baixa seletividade para MPT dissolvidos e depende de ajustes precisos de pH (Qasem et al. 2021; Sahu et al. 2024).

A troca iônica emprega resinas sintéticas que trocam seus íons por cátions metálicos presentes na solução, é eficaz em águas com baixa concentração de metais

e poucos interferentes, mas sua eficiência é reduzida em efluentes com matriz complexa, alta dureza ou carga orgânica elevada, além de demandar a regeneração das resinas e o tratamento dos efluentes gerados (Omolabake-Abiodun et al. 2023; Qasem et al. 2021). A filtração por membranas, especialmente a osmose reversa, é altamente eficiente na remoção de uma ampla gama de poluentes, inclusive MPT em concetrações traço, no entanto, o alto custo de operação, a necessidade de manutenção especializada e o problema de incrustação das membranas limitam sua viabilidade em larga escala (Ali et al. 2021; Fiorentini et al. 2025; Tyagi e Anand 2024).

A eletrodiálise, que separa íons sob a ação de um campo elétrico através de membranas seletivas, também tem mostrado bons resultados, mas apresenta limitações quanto ao custo energético e à durabilidade das membranas (Qasem et al. 2021).

A adsorção em carvão ativado é outra técnica consolidada, porém seu uso para remoção de metais é limitado pelo custo do adsorvente e pela baixa eficiência frente a efluentes multicomponentes ou com pH muito baixo, sendo mais recomendada para compostos orgânicos (Piccoli et al. 2020; Richards et al. 2019).

Apesar de apresentarem boa eficiência em determinadas condições, essas tecnologias convencionais enfrentam limitações importantes, como a geração de resíduos secundários, elevados custos operacionais, dependência de condições muito específicas e ineficiência em concentrações traço, além de nem sempre se alinharem aos princípios da sustentabilidade e da economia circular (Raj et al. 2022; Sutherland et al. 2023).

Nesse contexto, tem se intensificado a busca por soluções sustentáveis, econômicas e ambientalmente seguras, como a biossorção, um processo de biorremediação que utiliza biomassa natural ou residual, podendo atuar de forma seletiva, eficiente e com viabilidade de reaproveitamento do biossorvente (Ali et al. 2021; Bhardwaj et al. 2025; Wang e Chen 2009).

2.3 Biossorção de metais potencialmente tóxicos: aspectos gerais e fatores que afetam a eficiência do processo

A biorremediação é uma alternativa sustentável que utiliza biomassa vegetal ou microbiana (viva ou inativa) ou seus derivados para remover ou minimizar contaminações ambientais e, dentro dessa abordagem, destaca-se a biossorção (Redha 2020; Wang e Chen 2009). A biossorção é caracterizada como um processo passivo, rápido e de baixo custo, capaz de operar de forma eficiente na remoção concentrações traço de poluentes, com alta seletividade, regenerabilidade e possibilidade de reaproveitamento do biossorvente (Bhardwaj et al. 2025; Omolabake Abiodun et al. 2023), sendo considerada uma técnica sustentável, especialmente quando utiliza biomassa residual como adsorvente (Akhtar et al. 2024; Pham et al. 2022; Tyagi e Anand 2024). Os mecanismos envolvidos incluem adsorção física, complexação, troca iônica, precipitação superficial, interação eletrostática e quimissorção, dependendo da natureza do biossorvente e das condições do meio (Vijayaraghavan e Yun 2008; Znad et al. 2022).

Diversos materiais têm sido estudados como biossorventes, incluindo resíduos agroindustriais lignocelulósicos, biomassa microbiana inativa ou residual, algas, fungos, leveduras, bactérias, e até biocompósitos híbridos que combinam diferentes fontes biológicas para ampliar a eficiência do processo (Ali et al. 2021; Bhardwaj et al. 2025; Parades-Aguilar et al. 2025). A eficiência da biossorção depende de diversos fatores operacionais e físico-químicos, como o pH inicial da solução, a temperatura, o tempo de contato, a concentração inicial do íon metálico a ser removido, a dose e as características do biossorvente.

Considerado um dos fatores mais críticos, o pH influencia diretamente a especiação dos íons metálicos, a ionização dos grupos funcionais da biomassa e as forças eletrostáticas entre superfície e soluto (Hummadi et al. 2023; Wang e Chen 2009). A temperatura pode afetar a cinética e a termodinâmica do processo. A maioria dos estudos relata que a biossorção é um processo exotérmico, com redução de eficiência em temperaturas muito elevadas, embora em alguns casos a elevação da temperatura possa melhorar a difusão intrapartícula (Fiorentini et al. 2025; Redha 2020). Com relação ao tempo de contato, a biossorção

é geralmente rápida, com equilíbrio atingido em minutos a poucas horas, mas o tempo ideal varia conforme a natureza do biossorvente e a concentração do íon metálico, sendo uma variável fundamental para o planejamento do processo em escala industrial (Tyagi e Anand 2024).

Concentrações iniciais elevadas do analito aumentam o gradiente de difusão e favorecem a ocupação dos sítios ativos, mas também podem levar à saturação do biossorvente (Ali et al. 2021; Zoroddu et al. 2019). Quanto a dose do biossorvente, doses maiores proporcionam mais sítios ativos, mas em excesso, podem causar aglomeração das partículas, reduzindo a área superficial disponível e dificultando a difusão dos íons (Akhtar et al. 2024; Aniagor et al. 2024). Características do biossorvente, tais como, estrutura porosa, tamanho da partícula, composição química e presença de grupos funcionais determinam a afinidade com o íon metálico alvo, daí a busca por modificações físico-químicas ou biológicas que melhorem o desempenho do material (Aguiar et al., 2022; Tyagi e Anand, 2024).

Além desses fatores, a presença de outros íons competitivos e a velocidade de agitação também influenciam a eficiência da biossorção e devem ser considerados no delineamento experimental (Omolabake Abiodun et al. 2023; Wang e Chen 2009). Diante das limitações dos métodos convencionais, a biossorção tem se consolidado como uma tecnologia alternativa de destaque na remoção de MPT, com potencial para aplicação em sistemas reais, que demandam soluções de baixo custo e alta eficiência (Saravanan et al. 2021; Sutherland et al. 2023).

2.3.1 Resíduos agroindustriais como biossorventes: aspectos gerais

Resíduos agroindustriais têm se mostrado excelentes alternativas para aplicação como biossorventes na remoção de MPT, em virtude de sua abundância, baixo custo e. Esses resíduos geralmente contêm celulose, hemicelulose, lignina, pectinas, taninos e proteínas, os quais possuem grupos funcionais ativos — como carboxila, hidroxila, fenol e amina — capazes de se ligar a íons metálicos por meio de diferentes mecanismos (Aguiar et al. 2022; Bhardwaj et al. 2025; Tyagi e Anand 2024).

Dentre os resíduos mais estudados destacam-se o bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, casca de coco, casca de café, sabugo de milho, casca de banana,

serragem, casca de noz, casca de amendoim, caroço de manga, fibras de algodão e resíduos da indústria do cacau, entre outros (Ali et al. 2021; Iwuozor et al. 2022; Parades-Aguilar et al. 2025). A escolha do resíduo depende de fatores como disponibilidade regional, estrutura física, composição química e estabilidade mecânica.

Esses materiais podem ser aplicados *in natura* ou submetidos a tratamentos químicos, físicos ou biológicos com o objetivo de aumentar a exposição dos sítios ativos, remover impurezas, modificar a porosidade ou introduzir novos grupos funcionais, o que, muitas vezes, resulta em maior capacidade de adsorção (Aguiar et al. 2022; Aniagor et al. 2024). Além do apelo ambiental e econômico, o uso desses resíduos contribui para a valorização de subprodutos da agroindústria, promovendo a sustentabilidade e representando uma alternativa promissora frente às limitações dos métodos convencionais (Bhardwaj et al. 2025; Tyagi e Anand 2024).

2.3.2 Bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente

O bagaço de cana-de-açúcar, resíduo lignocelulósico gerado em larga escala pela agroindústria sucroenergética, tem se consolidado como uma biomassa promissora para a remoção de diversos poluentes, incluindo MPT, em razão de seu baixo custo, abundância e disponibilidade (Raj et al. 2022). É composto majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina (Iwuozor et al. 2022; Raj et al. 2022), que conferem ao material uma estrutura altamente porosa e rica em grupos funcionais ativos, como hidroxila, carboxila, carbonila e fenol, que possibilitam a interação com íons metálicos por meio de diferentes mecanismos de biossorção, como troca iônica, complexação, ligação eletrostática e adsorção física (Bhardwaj et al. 2025; Tyagi e Anand 2024). Seu uso como biossorvente tem sido amplamente estudado devido à sua abundância, baixo custo, renovabilidade e à possibilidade de aplicação tanto em sistemas em batelada quanto em fluxo contínuo (Bhardwaj et al. 2025; Iwuozor et al. 2022).

Estudos demonstram sua eficiência na remoção de diferentes íons de MPT, como Cd^{2+}, Cr^{6+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} e Ni^{2+}, tanto em soluções sintéticas quanto em efluentes reais (Aminu et al., 2024; Iwuozor et al., 2022). No caso do Cd^{2+} e do Cr^{6+}, resultados

promissores têm sido observados, com altos percentuais de remoção mesmo em concentrações traço, destacando seu potencial para aplicações em escala piloto e industrial (Aminu et al. 2024; Raj et al. 2022). Em estudo conduzido por Iwuozor et al. (2022), o bagaço de cana foi avaliado para a remoção de Cd^{2+}, com capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) superior a 24 mg g^{-1}, dependendo das condições de pH e dose do biossorvente.

Aminu et al. (2024) relataram eficiência de remoção de Cr^{6+} superior a 90 % com bagaço *in natura* em pH 2,0; o que destaca sua viabilidade para a adsorção de espécies aniônicas em meio ácido, condição típica de efluentes industriais. Em outro estudo, Saffarian et al. (2024) utilizaram bagaço tratado com ácido fosfórico para fixação de metais presentes em resíduos de perfuração de poços de petróleo, alcançando eficiência significativa na imobilização de íons metálicos em meio alcalino.

Além de sua aplicação direta, o bagaço pode ser modificado quimicamente com ácidos (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4), bases (NaOH), sais metálicos ou agentes oxidantes (como H_2O_2) para aumentar a exposição dos grupos funcionais e melhorar a seletividade e a capacidade adsortiva (Aguiar et al. 2022). Tyagi e Anand (2024) relataram que o tratamento com NaOH aumenta a área superficial do bagaço e reduz a lignina, o que favorece a adsorção de íons metálicos. Aniagor et al. (2024) também destacam a eficácia de biomateriais lignocelulósicos modificados na remoção simultânea de corantes e metais pesados.

Estudos com modelagem cinética e isotérmica afirmam que a adsorção em bagaço de cana-de-açúcar geralmente segue o modelo Langmuir, sugerindo formação de monocamadas nos sítios ativos, e a cinética frequentemente obedece ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando quimissorção como mecanismo predominante (Aguiar et al. 2022; Raj et al. 2022).

Além da remoção de contaminantes, a aplicação do bagaço de cana como biossorvente contribui significativamente para valorização de resíduos agroindustriais, reduzindo a pressão sobre recursos naturais, minimizando o impacto ambiental e promovendo soluções economicamente viáveis para o tratamento de efluentes industriais (Bhardwaj et al. 2025; Parades-Aguilar et al. 2025). Adicionalmente, seu uso como biossorvente está alinhado aos princípios da sustentabilidade ao favorecer o reaproveitamento de um resíduo agrícola amplamente disponível, contribuindo para

a mitigação da poluição hídrica e para o desenvolvimento de tecnologias limpas (Bhardwaj et al. 2025; Tyagi e Anand 2024).

Ressalta-se que o desempenho do bagaço de cana, como adsorvente, pode ser restringido por fatores como seletividade limitada e cinética de adsorção lenta, o que motiva a busca por estratégias de modificação ou combinação com outros materiais (Aguiar et al. 2022). Uma abordagem inovadora para superar essas limitações consiste na associação de biomassa vegetal com biomassa microbiana.

2.3.3 Biomassa bacteriana como biossorvente

O emprego de biomassa bacteriana como biossorvente tem se destacado na literatura como uma alternativa promissora, eficiente e sustentável para a remoção de MPT de efluentes contaminados, pois as bactérias possuem membranas celulares ricas em polissacarídeos, proteínas e lipídios, com uma variedade de grupos funcionais, como carboxila, fosfato, hidroxila, amina e sulfidrila, que lhes conferem afinidade por íons metálicos, permitindo sua adsorção por mecanismos de troca iônica, complexação, quimissorção e interação eletrostática (Pham et al. 2022; Vijayaraghavan e Yun 2008; Wang e Chen 2009).

A composição da membrana celular bacteriana varia entre bactérias gram-positivas, que apresentam uma membrana espessa de peptidoglicano, com maior quantidade de sítios ativos, e gram-negativas, que possuem uma membrana externa lipopolissacarídica que também favorece interações com íons metálicos (Kumar et al. 2024; Pham et al. 2022). Mesmo inativos, esses microrganismos mantêm sua capacidade de adsorção, podendo ser utilizados em processos adsortivos (Huang et al. 2020; Pham et al. 2022). A utilização de biomassa inativa ou morta apresenta vantagens operacionais em relação ao uso de biomassa ativa, como maior estabilidade, ausência de exigência nutricional e resistência a ambientes tóxicos, além de permitir regeneração e reutilização do material biossorvente (Ali et al. 2021; Redha 2020).

Estudos recentes destacam diversas cepas bacterianas com alto desempenho na biossorção de MPT. Kumar et al. (2024) avaliaram a capacidade biossortiva de *Staphylococcus epidermidis* isolada de efluente industrial, observando remoções

superiores a 85 % de Cd^{2+} e Pb^{2+} em condições otimizadas. Já Javed et al. (2024) demonstraram que *Bacillus cereus* e *Bacillus xiamenensis*, isoladas da rizosfera de cana-de-açúcar, apresentaram alta eficiência na remoção simultânea de Cd^{2+} e Cr^{6+}, com capacidades de adsorção superiores a 30 mg g^{-1} para ambos os íons metálicos.

Além de cepas isoladas, o uso de consórcios bacterianos tem ganhado atenção por combinar diferentes espécies que atuam de forma sinérgica, promovendo maior diversidade de grupos funcionais, robustez em ambientes adversos e maior resistência a variações de pH, temperatura e presença de compostos tóxicos (Javed et al. 2024; Weiss et al. 2021). Esses consórcios, formados naturalmente ou artificialmente, podem inclusive degradar material lignocelulósico concomitante à biossorção, o que amplia ainda mais seu potencial em sistemas integrados de tratamento (Saravanan et al. 2021). O uso de consórcios microbianos inativados como biossorventes, além de aumentar a variabilidade de grupos funcionais da membrana celular, oferece vantagens como a não necessidade de nutrientes para manutenção da viabilidade celular, o que reduz custos operacionais, além de minimizar o risco de contaminação do efluente por células vivas (Kumar et al. 2024; Pham et al. 2022)

Muitos estudos reportam que a biossorção por bactérias segue o modelo de isoterma de Langmuir ou o de Freundlich, e a cinética é geralmente ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo predominância de interações químicas nos sítios ativos da membrana celular (Kumar et al. 2024; Long et al. 2021). Do ponto de vista ambiental, o uso de biomassa bacteriana residual, especialmente quando proveniente de processos fermentativos ou consórcios de degradação, representa uma solução de baixo custo, eficiente, regenerável e alinhada aos princípios da biorremediação avançada — que incluem o uso de resíduos como recurso, a integração de tecnologias híbridas, a engenharia de consórcios microbianos e a otimização baseada em modelagem e sustentabilidade (Parades-Aguilar et al. 2025; Weiss et al. 2021).

2.3.4 Associação de material lignocelulósico e biomassa microbiana

A associação entre resíduos lignocelulósicos e biomassa microbiana tem emergido como uma abordagem inovadora no desenvolvimento de biossorventes

híbridos para a remoção de MPT de efluentes, visando explorar o sinergismo entre as propriedades estruturais e químicas de ambos os componentes, pois enquanto os materiais lignocelulósicos oferecem alta porosidade, estabilidade física e abundância de grupos funcionais como hidroxil e carboxil, a biomassa microbiana contribui com grupos funcionais adicionais, tais como, grupamentos amina, fosfato e sulfidrila, presentes na membrana celular e diversidade funcional (Saravanan et al. 2021; Bhardwaj et al. 2025; Pham et al. 2022). Saravanan et al. (2021) ressaltam que a presença de diferentes tipos de biomoléculas pode ampliar a variedade de mecanismos de adsorção, tornando o biossorvente mais eficiente na remoção de MPT.

Estudos recentes indicam que a combinação de biomateriais vegetais e microbianos resulta em desempenho superior em termos de eficiência na remoção de MPT, quando comparada ao uso isolado de um desses materiais (Akhtar et al. 2024; Javed et al. 2024). Essa combinação permite ampliar a densidade de sítios ativos, potencializando mecanismos como troca iônica, quimissorção, complexação e interações eletrostáticas, resultando em aumento da capacidade de adsorção e seletividade para diferentes íons metálicos (Ali et al. 2021; Sutherland et al. 2023). Além disso, o uso conjunto favorece a reciclagem de resíduos agroindustriais e biomassas excedentes de processos fermentativos ou biorremediadores, alinhando-se aos princípios da bioeconomia e da valorização de resíduos (Parades-Aguilar et al. 2025; Aniagor et al. 2024).

Saravanan et al. (2021) relataram elevada eficiência na remoção de Pb^{2+} utilizando uma mistura de biomassa bacteriana e resíduos vegetais, com sinergismo comprovado por análises isotérmicas e cinéticas. Bhardwaj et al. (2025) destacam que essa combinação permite a produção de biossorventes com maior robustez estrutural e estabilidade química, além de ampliar a faixa de pH ideal de atuação. Parades-Aguilar et al. (2025) revisaram aplicações de biocompósitos microbianos-lignocelulósicos em diversos cenários industriais, reforçando que o uso de consórcios bacterianos em associação com resíduos agrícolas apresenta não apenas maior eficiência, mas também melhor desempenho sob condições ambientais adversas.

Dessa forma, a associação de biomassa microbiana com substratos lignocelulósicos se apresenta como uma fronteira promissora na biorremediação, com

aplicabilidade em sistemas sustentáveis de tratamento de efluentes, redução de custos operacionais e valorização de resíduos orgânicos (Silva et al. 2024; Zhang et al. 2023). Ainda são necessários mais estudos experimentais e aplicados que explorem de forma sistemática os tipos ideais de combinações, os mecanismos sinérgicos envolvidos, a regenerabilidade dos biossorventes híbridos e sua eficiência em sistemas reais, com presença de múltiplos contaminantes e variações operacionais (Ali et al. 2021; Sutherland et al. 2023).

2.4 Delineamento composto central rotacional e metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta (MSR), originalmente proposta por Box e Wilson (1951), é uma estratégia estatística voltada para a modelagem e otimização de processos, especialmente útil quando múltiplos fatores influenciam simultaneamente uma ou mais variáveis-resposta. A MSR permite a construção de modelos preditivos e a análise da influência isolada e combinada dos fatores, possibilitando a identificação de condições operacionais ideais com um número reduzido de experimentos. Sua aplicação tem se mostrado eficaz em áreas como engenharia química, biotecnologia e remediação ambiental (Ferreira et al. 2007; Montgomery, 2017).

Dentre os arranjos experimentais mais utilizados na aplicação da MSR, destaca-se o delineamento composto central rotacional (DCCR), um delineamento de segunda ordem altamente versátil, cuja estrutura combina pontos fatoriais, pontos centrais e pontos axiais (ou estrela), o que permite não apenas a estimativa dos efeitos principais e das interações entre os fatores, mas também dos termos quadráticos, fundamentais para detectar e modelar a curvatura da superfície de resposta (Box e Wilson 1951; Van’T Klooster 1988).

No presente trabalho, o uso do DCCR e da MSR proporcionou a avaliação simultânea de múltiplas variáveis operacionais e a predição de condições ideais para a remoção de íons metálicos, com base em critérios estatísticos e gráficos de superfície de resposta. Essa abordagem está alinhada com estratégias modernas de

otimização aplicadas à química ambiental e à engenharia de processos, promovendo soluções mais eficientes e sustentáveis.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Toda a parte experimental foi executada no Laboratório de Química Ambiental e Analítica (LQAA) do Departamento de Biotecnologia Agropecuária e Ambiental (DBTAA), da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), UNESP, Câmpus de Jaboticabal e no Bloco de Laboratórios do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Câmpus de Matão (IFSP - Matão).

As técnicas utilizadas neste trabalho não ofereceram risco para o meio ambiente e para a saúde humana, encaixando-se nos padrões de biossegurança (NB-1).

3.1 Consórcio bacteriano e meio de cultivo

O consórcio bacteriano utilizado nesta pesquisa pertence ao Laboratório de Bioquímica de Microrganismos e Plantas (LBMP), da FCAV-UNESP, cujos pesquisadores trabalham desde o ano de 2010, no isolamento e identificação dos microrganismos que compõem o consórcio, avaliando o seu potencial para produção de moléculas de interesse biotecnológico, a partir da degradação de resíduos ou subprodutos lignocelulósicos oriundos da agroindústria (Constâncio et al. 2020). Este consórcio foi isolado de solo cultivado com cana-de-açúcar, e é capaz de sobreviver *in vitro* utilizando, como única fonte de carbono, material lignocelulósico (Weiss et al. 2021). Entretanto, como as biomoléculas de interesse, produzidas no processo de degradação, são exsudadas no meio de cultivo, a biomassa residual, composta por bactérias e material lignocelulósico, vinha sendo descartada.

Para o cultivo do consórcio foi utilizado o meio BHB – Bushnell Haas Broth (Bushnell e Haas 1941), modificado, com pH entre 6,5 e 6,8. O meio continha a seguinte composição: sulfato de magnésio heptahidratado, $MgSO_4$ $7H_2O$ (0,2 g L^{-1}), cloreto de cálcio dihidratado, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,02 g L^{-1}), dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4 (1,0 g L^{-1}), hidrogenofosfato de amônio, $(NH_4)_2HPO_4$ (0,02 g L^{-1}) e nitrato de

potássio, KNO_3 (1,0 g L^{-1}). Como fonte de carbono, empregou-se bagaço de cana-de-açúcar (10,0 g L^{-1}).

3.2 Soluções de cádmio e crômio hexavalente

Foram preparadas soluções estoque de Cd^{2+} e Cr^{6+} contendo 1000 mg L^{-1} de cada íon metálico, a partir da dissolução, em água deionizada, de cloreto de cádmio(II) monohidratado ($CdCl_2 \cdot H_2O$) e dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) ambos de grau p. a. e procedência Vetec®.

O $K_2Cr_2O_7$ usado para a preparação da solução estoque foi previamente seco em estufa, a 140 °C, até massa constante. Soluções contendo Cd^{2+} e Cr^{6+}, em diferentes concentrações, foram preparadas por diluição das respectivas soluções estoque. O pH inicial das soluções diluídas de Cd^{2+} e Cr^{6+} foi ajustado aos valores desejados a partir da adição de NaOH 0,10 mol L^{-1} ou HCl 0,10 mol L^{-1}.

A vidraria usada nos ensaios com Cd^{2+} e Cr^{6+} e os frascos empregados para o armazenamento das soluções foram previamente lavados com detergente neutro, enxaguados com água deionizada e, mantidos em contato com solução de HNO_3 a 10 %(v/v) por, no mínimo, 24 h. O enxague final de todo material foi realizado com água deionizada.

3.3 Obtenção e processamento do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar usado no presente trabalho foi doado cru e grosseiramente moído, por uma indústria sucroenergética situada no interior do estado de São Paulo. Seu processamento inicial consistiu na lavagem com água deionizada, mergulhando-se o material em água, por 48 h, com troca da água a cada 12 h. A secagem, até massa constante, foi realizada a 60 °C em estufa (Marconi® MA035) com circulação e renovação de ar. Posteriormente o bagaço de cana-de-açúcar seco foi triturado e peneirado para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,5 e 1,0 mm. Este material foi usado como fonte de carbono para o consórcio bacteriano que compõe o biossorvente avaliado neste trabalho e para a preparação do biossorvente controle (BC).

No Apêndice 1 são apresentados registros fotográficos do bagaço de cana-de-açúcar bruto ou cru e deste material, após o processamento descrito nesta seção.

3.4 Obtenção do material residual do cultivo do consórcio bacteriano

Para obtenção do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB), o consórcio foi inoculado em meio BHB modificado, cuja composição foi descrita na seção 3.1. A suspensão bacteriana foi incubada a 30 °C por 7 dias em incubadora do tipo shaker (Solab SL-221) com 150 rpm de agitação. A fração sólida, ou seja, o MRCB, foi separada da fase líquida por centrifugação, seguida de filtração simples, e seca a 60 °C em estufa, com circulação e renovação de ar, até massa constante. No Apêndice 1 é apresentado o registro fotográfico do material obtido nesta etapa.

3.5 Preparação do biossorvente controle

Para obtenção do biossorvente controle (BC), o bagaço de cana-de-açúcar processado conforme descrito na seção 3.3 foi adicionado em meio BHB modificado e mantido nas mesmas condições adotadas no cultivo do consórcio bacteriano, porém, sem a inoculação do consórcio. Em seguida, a fração sólida, ou seja, o BC, foi separada da fase líquida por centrifugação, seguida de filtração simples, e seca a 60 °C em estufa, com circulação e renovação de ar, até massa constante e, posteriormente, para fins de comparação, também foi usado como biossorvente. No Apêndice 1 é apresentado um registro fotográfico do BC.

3.6 Caracterização dos biossorventes

Para a caracterização do BC e do MRCB, foi determinado o ponto de carga zero (PCZ) de cada material, e realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conforme descrito a seguir.

3.6.1 Determinação do ponto de carga zero

Para a determinação do PCZ do MRCB e do BC foi utilizada solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}, com pH inicial (pH_i) ajustado para valores de 2,0 a 12,0; pela adição de solução de HCl ou NaOH 0,1 mol L^{-1}. Alíquotas de 50,00 mL da solução de NaCl foram transferidas para frascos de Erlenmeyer, aos quais foram adicionados 0,25 g de MRCB ou BC. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm, à 30 °C, por 24 h. Após este período, foi medido o pH da fase líquida (pH final, pH_f) e o valor de pH correspondente ao PCZ foi determinado a partir do gráfico de pH_f versus pH_i (Abilio et al. 2021; Bakatula et al. 2018). Os ensaios para determinação do PCZ foram realizados com três repetições.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise por MEV, amostras de MRCB e BC foram metalizadas com ouro pela técnica de sputtering, em metalizador Denton Vacuum®, modelo Desk II. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura ZEISS®, modelo EVO 10-33-75. As imagens foram obtidas utilizando detector de elétrons secundários SE1, com tensão de aceleração de 10,00 kV. A distância de trabalho foi de 9,0 mm, a corrente da sonda 40 pA, o vácuo da fonte de elétrons foi de 1000,00 mbar, o vácuo do sistema foi de $1{,}27\times10^{-6}$ mbar e o vácuo da câmara do microscópio foi de $1{,}27\times10^{-3}$ Pa. Após os ensaios de biossorção, novas análises de MEV foram realizadas empregando-se microscópio eletrônico de varredura JEOL®, modelo JSM-6610 e as imagens foram obtidas utilizando o software PC-SEM M600®.

3.6.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A análise do BC e MRCB por EDX foi realizada em espectrômetro Shimadzu® EDX800HS, operado em condições de vácuo, com colimador de 3 mm e sem rotação da amostra. A análise foi conduzida em tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh), com tensão de 50 kV e corrente automática de 215 µA. O espectro foi obtido na faixa de

energia de 0 a 40 keV, com tempo de aquisição de 30 s e resolução de 2048 pontos, cobrindo uma faixa de 0,0 a 40,96 keV com incrementos de 0,02 keV.

3.6.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise por espectroscopia de FTIR foi realizada em espectrômetro Shimadzu® IRPrestige-21, utilizando o método de reflectância com o acessório de reflexão total atenuada (ATR), que possibilitou a análise do MRCB e BC, sem a necessidade de preparo prévio das amostras. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 600 cm^{-1}, com 20 varreduras e resolução de 2,0 cm^{-1}.

3.7 Ensaios de biossorção

Os ensaios de biossorção foram conduzidos em batelada, tanto para o Cd^{2+} quanto para o Cr^{6+}, utilizando MRCB e BC como biossorvente e controle, respectivamente. Para avaliar a influência das variáveis pH, concentração inicial do íon metálico (C_o), tempo de contato (t), dose do biossorvente (C_B), e suas interações, no processo de adsorção, adotou-se o delineamento composto central rotacional (DCCR). Os ensaios foram realizados nas condições experimentais estabelecidas no planejamentol. Após os ensaios, foi determinada a concentração remanescente de íons cádmio e crômio no sobrenadante de cada amostra e, a partir desses dados, foram calculados os valores das variáveis resposta, isto é, da capacidade de biossorção (q) e do percentual de remoção ($\%R$).

3.7.1 Delineamento experimental

Para a avaliação da biossorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} pelo MRCB e pelo BC foi adotado o DCCR de segunda ordem (Box e Wilson 1951; Van'T Klooster 1988), com quatro variáveis ou fatores independentes (k = 4): pH inicial da solução (X_1), tempo de contato (X_2), concentração inicial do íon metálico (X_3) e dose do biossorvente (X_4).

Este tipo de delineamento possibilita modelar o processo e avaliar os efeitos principais e interações. As Tabelas 1 e 2 apresentam os níveis codificados e reais de

cada fator para os ensaios de biossorção com Cd^{2+} e Cr^{6+}, respectivamente. Os níveis -2 e +2 representam os pontos axiais, -1 e +1 os níveis fatoriais e o 0 representa o ponto central. O valor atribuído a cada nível foi baseado em estudos prévios e em testes preliminares, de forma a abranger uma ampla faixa de condições operacionais com potencial aplicação prática.

Tabela 1. Níveis de variação do delineamento composto central rotacional para os ensaios de biossorção de Cd^{2+} com material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).

Fatores	**Unidade**	**Símbolo**	**-2**	**-1**	**0**	**+1**	**+2**
pH inicial	--	X_1	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Tempo de contato (t)	min	X_2	30	60	90	120	180
Concentração inicial do Cd^{2+} (C_o)	mg L^{-1}	X_3	10,0	25,0	50,0	75,0	100
Dose do biossorvente (C_B)	g L^{-1}	X_4	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0

Tabela 2. Níveis de variação do delineamento composto central rotacional para os ensaios de biossorção de Cr^{6+} com material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).

Fatores	**Unidade**	**Símbolo**	**-2**	**-1**	**0**	**+1**	**+2**
pH inicial	--	X_1	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Tempo de contato (t)	min	X_2	30	60	90	120	180
Concentração inicial do Cr^{6+} (C_o)	mg L^{-1}	X_3	10,0	25,0	50,0	75,0	100
Dose do biossorvente (C_B)	g L^{-1}	X_4	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0

O DCCR consistiu em 16 pontos fatoriais, 8 pontos em delineamento estrela e 7 pontos centrais, totalizando 31 ensaios. A Tabela 3 apresenta, a matriz do DCCR para os 4 fatores estudados na biossorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por MRCB e BC. Cada ensaio foi realizado em triplicata, totalizando 372 ensaios.

Tabela 3. Matriz do delineamento composto central rotacional para 2^4.

Ensaio	X_1	X_2	X_3	X_4
1	-1	+1	-1	+1
2	+1	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1	-1
4	-2	0	0	0
5	-1	+1	+1	-1
6	+1	-1	+1	+1
7	0	-2	0	0
8	0	0	0	0
9	-1	-1	+1	-1
10	0	0	0	0
11	0	+2	0	0
12	+1	+1	+1	+1
13	+1	+1	-1	+1
14	+1	-1	-1	-1
15	0	0	0	0
16	-1	+1	-1	-1
17	0	0	-2	0
18	0	0	0	0
19	+1	-1	-1	+1
20	0	0	+2	0
21	0	0	0	0
22	+1	+1	-1	-1
23	-1	-1	-1	-1
24	+2	0	0	0
25	-1	-1	-1	+1
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	+2
29	0	0	0	-2
30	-1	+1	+1	+1
31	-1	-1	+1	+1

X_1: pH inicial da solução; X_2: tempo de contato (min); X_3: concentração inicial do íon metálico (mg L^{-1}); X_4: dose do biossorvente (g L^{-1}).

3.7.2 Procedimento experimental

Os ensaios de biossorção foram conduzidos em batelada, em incubadora do tipo shaker (Solab®, modelo SL-221), com agitação orbital, utilizando frascos de Erlenmeyer de 125 mL, contendo 25,00 mL de soluções padrões de Cd^{2+} ou Cr^{6+} nas seguintes concentrações: 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 mg L^{-1}, preparadas a partir das soluções estoque, conforme descrito na seção 3.2. Os frascos foram tampados com filme de PVC. As doses de biossorvente utilizadas foram 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 g L^{-1}, com tempos de contato variando entre 30, 60, 90, 120 e 180 min, mantendo-se constantes a velocidade de agitação (150 rpm) e a temperatura (30 °C).

Foram conduzidos quatro conjuntos experimentais distintos: dois com o íon Cd^{2+} e dois com o íon Cr^{6+}, sendo cada íon, testado com o biossorvente MRCB e com o controle BC. O DCCR foi aplicado de forma independente para cada condição, a fim de investigar os efeitos das variáveis pH, concentração inicial do íon metálico, dose de biossorvente e tempo de contato, no percentual de remoção de cada íon e na capacidade adsortiva do MRCB e do BC

Ao final de cada ensaio, as suspensões foram centrifugadas e, em seguida, filtradas. As frações líquidas obtidas foram armazenadas em frascos de polietileno devidamente identificados e congeladas para posterior análise das concentrações residuais de cádmio e crômio. As frações sólidas (biossorventes após contato com os íons metálicos) foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi®, modelo MA035), acondicionadas em microtubos do tipo Eppendorf, selados com filme de vedação (Parafilm®), identificadas e armazenadas até as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conforme descrito nas seções 3.6.3 a 3.6.5. Essas análises visaram comparar a estrutura e composição do biossorvente MRCB e do controle BC antes e após contato com os íons metálicos de interesse.

3.7.3 Determinação das concentrações de cádmio e crômio

As concentrações de cádmio e crômio em solução, antes (C_o) e após (C_f) os ensaios de biossorção, foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-acetileno, em espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu®, modelo AA 680, com lâmpadas de catodo oco específicas para cádmio e crômio. As análises foram conduzidas em 228,8 nm, que corresponde à linha de absorção característica do cádmio e em 357,9 nm, que corresponde à linha de absorção característica do crômio.

As soluções padrões de cádmio e crômio usadas para a obtenção das curvas de calibração, cujos dados são apresentados nos Apêndices 2A e 2B, foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque de cada analito (procedências SpecSol e Fluka, respectivamente), contendo 1000 mg L^{-1} de cádmio ou crômio.

3.7.4 Cálculo das variáveis resposta

Para avaliar o potencial do MRCB e do BC para biossorção de Cd^{2+} e Cr^{6+}, e consequentemente, a eficiência do processo de biossorção, foram adotadas como variáveis-resposta a capacidade adsortiva (*q,* mg g^{-1}) e o percentual de remoção (*%R*), calculadas a partir das equações 1 e 2 a seguir (Ghoneim et al. 2014).

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \times V \quad (1)$$

$$R = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Nestas equções, C_o é a concentração inicial do íon metálico, Cd^{2+} ou Cr^{6+}, em solução (expressa em mg L^{-1}); C_f é a concentração de Cd^{2+} ou Cr^{6+} remanescente em solução (expressa em mg L^{-1}); *V* é o volume de solução (em L) e *m* é a massa de biossorvente (em g).

3.8 Estudo da cinética de adsorção

Nesta etapa, foram realizados ensaios de biossorção, em batelada e triplicata, a 30 °C e agitação de 150 rpm. Nos ensaios com Cd^{2+} foram adotadas as seguintes condições experimentais: solução de Cd^{2+} a 10 mg L^{-1}, pH 6,5 e 5,0 g L^{-1} de MRCB ou BC, enquanto nos ensaios com Cr^{6+} foi utilizada solução de Cr^{6+} a 65 mg L^{-1}, pH 2,0 e 15 g L^{-1} de MRCB ou BC, determinando-se as concentrações finais (C_f) de Cd^{2+} e Cr^{6+} na fase líquida após 5, 10, 30, 60, 90, 120 e 180 min do contato das soluções com os biossorventes.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Weber-Morris (ou modelo de difusão intrapartícula), descritos na Tabela 4, foram aplicados aos resultados dos ensaios realizados (Khan et al. 2025; Saravanan et al. 2022).

Tabela 4. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Weber-Morris (modelo de difusão intrapartícula) aplicados à adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).

Modelos Cinéticos	Equação Matemática	Descrição dos Parâmetros
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e\left[1 - e^{(-K_1 \cdot t)}\right]$	K_1: constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{(K_2 \cdot q_e^2 \cdot t)}{(1 + K_2 \cdot q_e \cdot t)}$	K_2: constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.
Weber-Morris (difusão intrapartícula)	$q_t = K_{id}\sqrt{t} + C$	K_{id}: constante de difusão intrapartícula. C: fator de correção da difusão na camada (intercepto).

q_t: capacidade adsortiva no tempo *t*; q_e: capacidade adsortiva no equilíbrio; *t*: tempo.

3.9 Estudo das isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados ensaios em batelada, com três repetições, por 60 min à 30 °C e com agitação de 150 rpm. Nos

ensaios com cádmio foram utilizadas soluções contendo 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 e 300 mg L^{-1} de Cd^{2+}, pH 6,5 e 5 g L^{-1} de MRCB ou BC, enquanto nos testes com crômio foram utilizadas soluções contendo 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 e 300 mg L^{-1} de Cr^{6+}, pH 2,0 e 15 g L^{-1} de MRCB ou BC.

Após os ensaios, foram determinadas as concentrações finais (C_f) de Cd^{2+} e Cr^{6+} na fase líquida e, aos resultados, foram aplicados os modelos não linearizados de isotermas de adsorção de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin (Saravanan et al. 2022; Wang e Chen 2009), conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5. Modelos não linearizados de isotermas de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin, aplicados à adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e biossorvente controle (BC).

Modelo de Isoterma	**Equação Matemática**	**Descrição dos Parâmetros**
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \cdot exp\{-K_{DR} \cdot \left[RTln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)\right]^2\}$	K_{DR}: constante de Dubinin-Radushkevich.
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	K_F: constante de Freundlich.
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot C_e \cdot K_L}{(1 + C_e K_L)}$	K_L: constante de Langmuir.
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{(K_{RP} \cdot C_e)}{\left(1 + \alpha_R \cdot {C_e}^{\beta}\right)}$	α_R e β: parâmetros de Redlich-Peterson. K_{RP}: constante de Redlich-Peterson.
Sips	$q_e = \frac{(q_m \cdot K_S \cdot {C_e}^n)}{(1 + K_S \cdot {C_e}^n)}$	K_S: constante de Sips.
Temkin	$q_e = \left(\frac{RT}{B}\right) ln\,(K_T \cdot C_e)$	B: constante de Temkin. K_T: constante de equilíbrio de Temkin.

q_e: capacidade adsortiva no equilíbrio; q_m: capacidade adsortiva máxima; C_e: concentração do adsorvato (Cd^{2+} ou Cr^{6+}) no equilíbrio; R: constante universal dos gases perfeitos; T: temperatura na escala Kelvin; n: fator de heterogeneidade.

3.10 Análise estatística

Os resultados dos ensaios de biossorção foram analisados por meio do software Origin Pro (OriginLab 2023), utilizando-se regressão com termos lineares, interações e termos quadráticos, análise de variância (ANOVA) e o teste de normalidade de Shapiro-Wilk para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não do modelo matemático. O mesmo software foi empregado para obtenção dos gráficos de superfície usados para determinar os valores ótimos dos fatores estudados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos na caracterização dos biossorventes e nos ensaios de biossorção de Cd^{2+} e Cr^{6+}. As análises foram conduzidas com o objetivo de compreender o comportamento dos materiais utilizados (material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB, e biossorvente controle, BC) à remoção de Cd^{2+} e Cr^{6+} em solução aquosa.

Inicialmente, são apresentados os dados referentes à caracterização dos biossorventes, a fim de elucidar possíveis modificações estruturais e funcionais decorrentes do cultivo microbiano e sua influência nos mecanismos de interação com os íons metálicos. Em seguida, são discutidos os resultados obtidos nos experimentos de otimização, nas análises cinéticas e de isotermas de adsorção, considerando a eficiência e os fatores que influenciaram os processos de remoção dos íons Cd^{2+} e Cr^{6+}.

4.1 Caracterização dos biossorventes

As análises aqui apresentadas buscaram identificar propriedades superficiais, composição elementar e grupos funcionais presentes nos materiais, bem como verificar possíveis alterações decorrentes da incubação do bagaço de cana com o consórcio bacteriano. As técnicas adotadas nesta etapa do estudo possibilitam avaliar características como morfologia superficial, composição elementar e presença de grupos funcionais, informações essenciais para a compreensão da interação entre os íons metálicos alvos e os materiais estudados.

4.1.1 Ponto de carga zero

Os pontos de carga zero (PCZ) do MRCB e do BC foram, respectivamente, 6,1±0,1 e 5,4±0,1 (Figura 1). Assim, em pH superior a 6,1; a superfície do MRCB apresenta carga líquida negativa, favorecendo a interação com espécies catiônicas como Cd^{2+}. O mesmo comportamento é observado para o BC, porém em pH superior a 5,4. Por outro lado, em pH inferior a esses valores, as superfícies dos materiais

tornam-se positivamente carregadas, favorecendo a interação com espécies aniônicas como $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} e $HCr_2O_7^-$, que são as formas nas quais o Cr^{6+} pode ocorrer em solução (Nascimento et al. 2020).

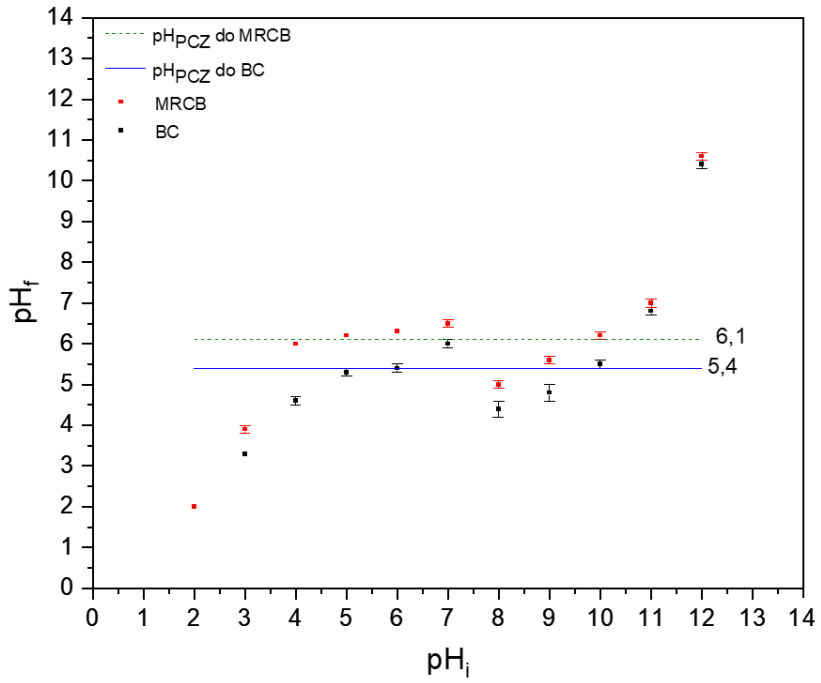


Figura 1. Ponto de carga zero (PCZ) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC).

Os valores de PCZ encontrados refletem as diferenças químicas na superfície desses biossorventes, tais como, diferenças nos grupos funcionais como por exemplo os grupos carboxila, presentes em maior quantidade em materiais lignocelulósicos. Este grupamento é desprotonado em meio alcalino, conferindo carga negativa à superfície. Grupamentos amina e fosfato, comumente presentes na membrana celular microbiana, tendem a sofrer protonação em meio ácido tornando a superfície positivamente carregada (Carvalho et al. 2021; Gadd 2009).

No caso do MRCB, devido ao processo de cultivo e incubação, biomoléculas microbianas, como proteínas e exopolissacarídeos, podem ter sido incorporadas ao bagaço, modificando sua composição química e, consequentemente, deslocando o PCZ para um valor diferente dos valores relatados na literatura para o bagaço de cana *in natura* (Santos et al. 2022).

Kerrou et al. (2021) determinaram PCZ de 4,69 para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*. Carvalho et al. (2021), utilizando o mesmo método de determinação

adotado no presente estudo, relataram valores de 5,95 e 5,59 para bagaço *in natura* e bagaço nanomodificado com magnetita, respectivamente. Já Santos et al. (2022) obtiveram PCZ = 7,12 para bagaço tratado com hexano e metanol, evidenciando que tratamentos químicos podem promover alterações nas características de superfície do material lignocelulósico. No presente estudo a incubação do bagaço de cana-de-açúcar em meio BHB por 7 dias, pode ter acarretado modificações na composição superficial do material, afastando-o do perfil típico do bagaço de cana *in natura*.

Diversos autores relataram ampla variação nos valores de PCZ de biomassas microbianas, que refletem diferenças estruturais e bioquímicas entre as cepas. Hou et al. (2015) reportaram PCZ = 5,0 para *Klebsiella* sp., enquanto Acioly et al. (2018) reportaram para *Pantoea agglomerans* UCP1320 este mesmo valor de PCZ. Huang et al. (2001) relataram valores semelhantes para *Escherichia coli* e *Bacillus subtilis*, enquanto Ozdemir et al. (2004) e Chang et al. (1997) reportaram PCZ = 6,0 para *Pantoea* sp. e *Pseudomonas aeruginosa* PU21, respectivamente. Hegazy et al. (2023) obtiveram PCZ = 7,05 para células arqueanas inativas, e Ozdemir et al. (2003) determinaram PCZ = 8,0 para *Ochrobactrum anthropi*. Essa variabilidade está associada à diversidade de grupos funcionais presentes na membrana celular microbiana, como grupamentos amina, carboxila, fosfato e hidroxila (Gadd 2009; Hlihor et al. 2014).

O PCZ é um parâmetro fundamental para o planejamento dos ensaios de adsorção, pois indica o pH no qual a carga líquida da superfície é nula. Valores de pH superiores ao PCZ resultam em superfícies carregadas negativamente, favorecendo a adsorção de cátions metálicos, como Cd^{2+}, enquanto valores inferiores promovem a retenção de ânions como os oxiânios que contêm Cr^{6+} (Carvalho et al. 2021).

Variações no pH alteram tanto o grau de ionização dos grupos funcionais do biossorvente quanto a especiação dos metais em solução. Por exemplo, Cd^{2+} permanece como cátion livre em ampla faixa de pH, enquanto Cr^{6+} pode estar presente como CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ ou $Cr_2O_7^{2-}$, dependendo do pH e da concentração (Costa et al. 2022). Esses aspectos influenciam diretamente as forças de interação eletrostática, a capacidade de adsorção e os mecanismos envolvidos no processo (Huang et al. 2001; Hummadi et al. 2023).

Vale ressaltar, que um meio muito alcalino, além de favorecer que a superfície do biossorvente se torne negativamente carregada, pode propiciar a precipitação de hidróxidos metálicos, como $Cd(OH)_2$ e $Cr(OH)_3$, que se acumulam na superfície do material adsorvente, podendo obstruir os poros e bloquear os sítios ativos do biossorvente, reduzindo sua capacidade de adsorção e dificultando sua regeneração, comprometendo a viabilidade de reuso do material e, consequentemente, a sustentabilidade do processo de tratamento (Costa et al. 2022; Hlihor et al. 2014; Hummadi et al. 2023).

Outro aspecto importante a ser ressaltado é a grande variabilidade do PCZ comparando-se a biomassa microbiana e a biomassa lignocelulósica, devido à complexidade e diversidade de grupos funcionais da membrana celular microbiana, que podem aumentar a versatilidade na captura de diferentes íons metálicos (Hegazy et al. 2023; Ozdemir et al. 2003; Kerrou et al. 2021). Esse aspecto reforça o potencial do MRCB para adsorver diferentes íons metálicos em condições variadas, conferindo-lhe vantagem sobre o bagaço de cana-de-açúcar.

Embora o ponto de carga zero (PCZ) forneça informações importantes sobre a carga superficial do biossorvente em diferentes faixas de pH, a realização de testes adicionais com variação do pH é fundamental, uma vez que esta variável influencia não apenas a superfície do material adsorvente, mas também a especiação dos íons metálicos em solução (Ali et al. 2022; Kumar et al. 2022; Santos et al. 2022). A especiação do cádmio e do crômio hexavalente, por exemplo, varia conforme o pH, o que pode afetar diretamente sua disponibilidade e afinidade por sítios de adsorção na superfície do biossorvente (Ali et al. 2022; Shabbirahmed et al., 2022). Dessa forma, a avaliação experimental do pH é essencial para identificar a condição mais favorável ao processo de biossorção, tanto do ponto de vista da química de superfície quanto da estabilidade das espécies metálicas presentes na solução.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias do BC e do MRCB, antes e após 60 min de contato com Cd^{2+}(aq) 10 mg L^{-1} (pH = 6,5) e Cr^{6+}(aq) 65 mg L^{-1} (pH = 2,0). A micrografia do BC (Figura 2A) mostra a estrutura fibrosa típica do bagaço de cana-

de-açúcar, composta por fibras alongadas e paralelas, com superfície relativamente lisa e algumas irregularidades e porosidade. Essa morfologia está alinhada com a descrição encontrada na literatura, que destaca a importância da porosidade e da ampla área superficial para a capacidade adsorvente do bagaço de cana-de-açúcar (Carvalho et al. 2021; Ramrakhiani et al. 2016).

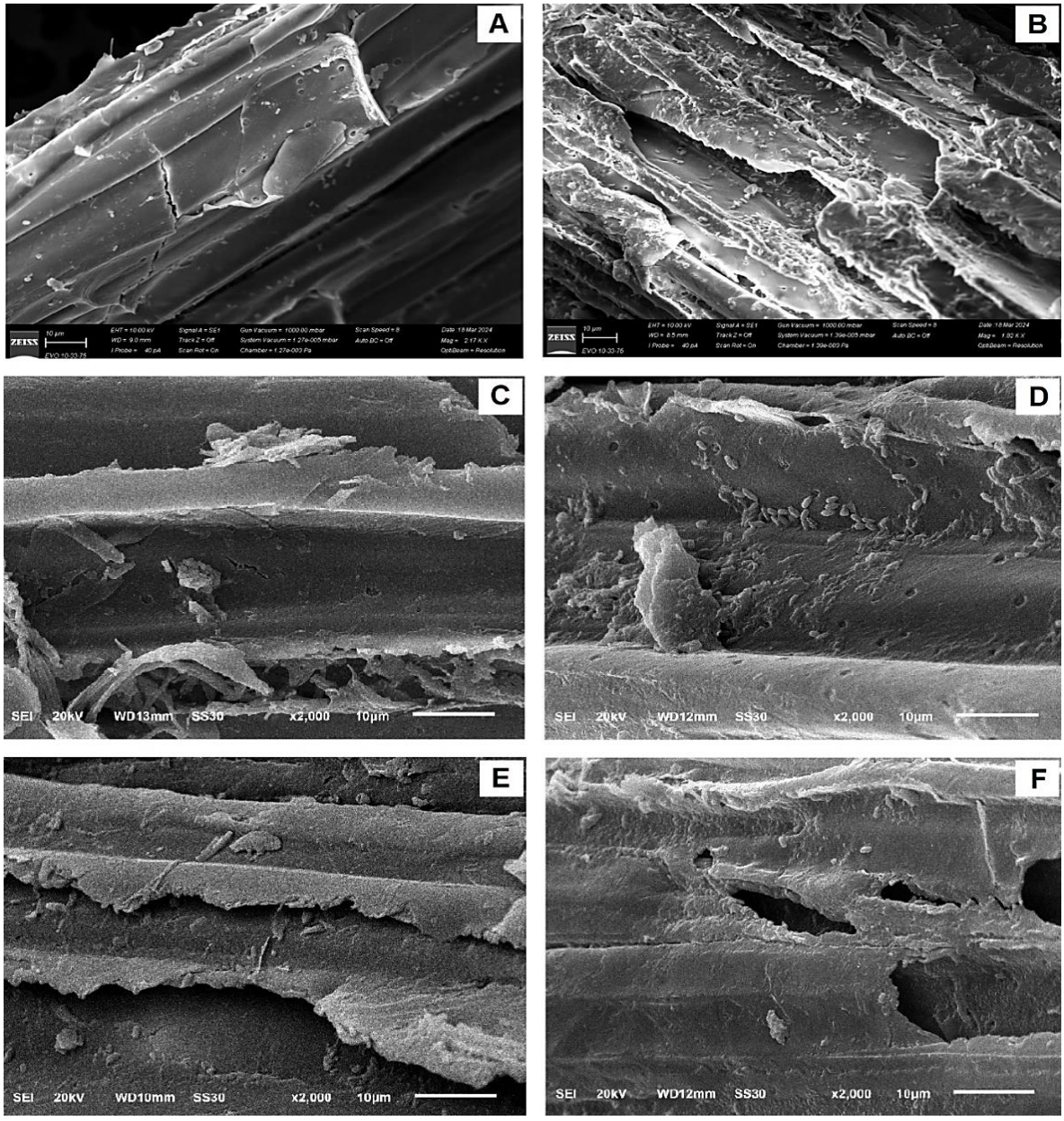


Figura 2. Micrografias, com aumento entre 1820 e 2170 vezes, do biossorvente controle (BC) e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB): BC (**A**) e MRCB (**B**), antes do contato com solução de Cd^{2+} ou de Cr^{6+}; BC (**C**) e MRCB (**D**), após contato com Cd^{2+}; BC (**E**) e MRCB (**F**), após contato com Cr^{6+}.

No MRCB (Figura 2B), observa-se uma superfície ligeiramente mais rugosa e irregular, com aumento discreto da porosidade e presença de células bacterianas aderidas. Essas modificações, ainda que sutis, indicam que a ação do consórcio microbiano promoveu alterações na estrutura do material, possivelmente expondo mais sítios ativos para adsorção, o que é consistente com relatos de que tratamentos biológicos aumentam a acessibilidade da superfície (Kumar et al. 2024; Saravanan et al. 2022). As micrografias resultantes da microscopia eletrônica de varredura do BC (Figura 3A) e do MRCB (Figura 3B) obtidas com aumento de 3.460 vezes, revelaram que o BC apresenta estrutura mais compacta, com menor quantidade de poros e baixa interconectividade enquanto o MRCB tem superfície mais porosa, com poros interconectados. Essas diferenças morfológicas sinalizam que o MRCB possui maior área superficial e acessibilidade aos sítios de adsorção, características estas, que podem favorecer o seu desempenho na remoção de íons metálicos (França et al. 2023; Nascimento et al. 2024).

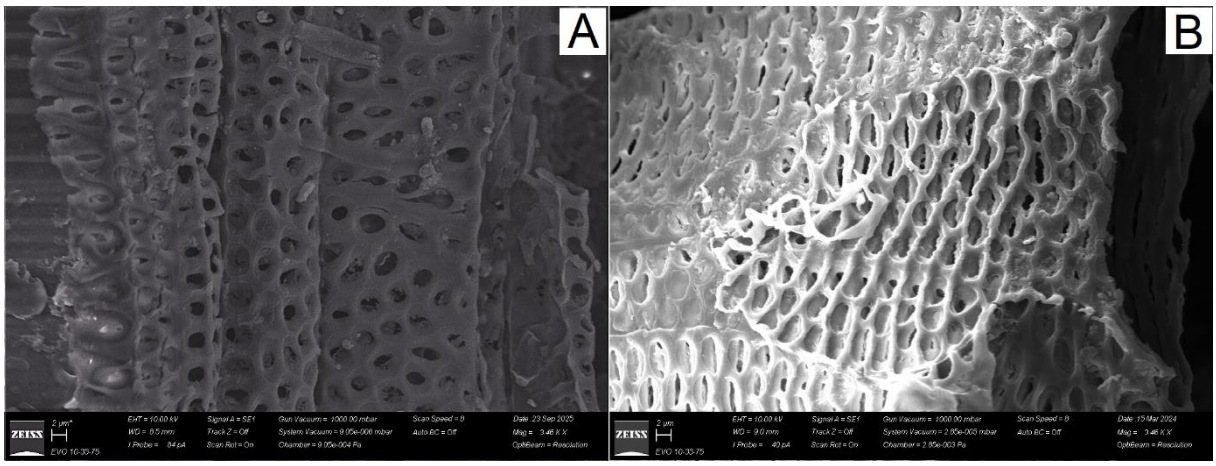


Figura 3. Micrografia, com aumento de 3.460 vezes, resultante da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do BC (**A**) e do MRCB (**B**).

Após o contato com a solução de Cd^{2+}, o BC (Figura 2C) passou a apresentar pequenas deformações superficiais e leve aumento nas fissuras, sugerindo à possível interação deste íon metálico com a superfície do BC, embora as mudanças sejam discretas, indicando que o bagaço mantém sua integridade estrutural (Garg et al. 2008; Ramrakhiani et al. 2016). No MRCB (Figura 2D), observa-se alteração igualmente sutil, com preservação da porosidade e textura rugosa, o que pode favorecer a adsorção dos íons Cd^{2+}, reforçando a hipótese de que a presença

da biomassa microbiana aumenta a capacidade adsorvente sem comprometer a estrutura do material (Carvalho et al. 2021; Saravanan et al. 2022).

Quanto ao contato com Cr^{6+}, as micrografias do BC (Figura 2E) mostram alterações superficiais também discretas, com leve aspereza e aumento na irregularidade da superfície, sugerindo à possível interação com ânions cromato sem causar danos estruturais aparentes (Carvalho et al. 2021; Huang et al. 2001). Já o MRCB (Figura 2F) mantém sua superfície rugosa e porosa, com a presença das células bacterianas e áreas aparentemente mais expostas, indicando que a estrutura degradada e as células microbianas contribuem para maior exposição dos sítios de adsorção (Kumar et al. 2024; Ramrakhiani et al. 2016).

Embora as modificações visualmente perceptíveis nas micrografias sejam discretas, elas reforçam que o tratamento biológico ao qual o bagaço de cana-de-açúcar foi submetido resultou em um material no qual os sítios adsortivos estão possivelmente mais expostos, refletindo em melhor desempenho do MRCB como adsorvente. Já o BC manteve uma morfologia mais estável e pouco modificada, condizente com sua menor eficiência na remoção dos íons metálicos.

4.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Na Tabela 6, são apresentados os resultados da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) do BC e do MRCB antes e após 60 min de contato com soluções de Cd^{2+} 10 mg L^{-1} (pH = 6,5) e Cr^{6+} 65 mg L^{-1}(pH = 2,0).

De acordo com os resultados o BC é composto principalmente por alumínio (Al), silício (Si), potássio (K), fósforo (P), ferro (Fe) e enxofre (S), elementos comumente presentes em materiais de origem vegetal, associados tanto aos minerais absorvidos naturalmente do solo quanto à adubação durante o crescimento da planta (Pang et al. 2021). Além disso, o meio de cultivo Bushnell Haas Broth (BHB) modificado, usado na incubação do BC e do consórcio bacteriano, continha $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, KH_2PO_4, $(NH_4)_2HPO_4$ e KNO_3 (Bushnell e Haas 1941), que são fontes de K, P, S e cálcio (Ca), sendo que, para simplificar o processo e reduzir custos, o BC e o MRCB não foram lavados após a incubação, o que justifica a presença do Ca nestes materiais.

Tabela 6. Composição do biossorvente controle (BC) e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB), determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), antes e após contato com soluções de Cd^{2+} e Cr^{6+}.

Componentes	BC	BC-Cd^{2+}	BC-Cr^{6+}	MRCB	MRCB-Cd^{2+}	MRCB-Cr^{6+}
Al (ppm)	10.990,197	-	-	13.068,775	-	-
Si (ppm)	10.484,334	-	7.401,732	10.183,541	7.733,277	10.741,736
K (ppm)	4.274,372	1.026,970	557,419	5.907,836	880,391	898,214
P (ppm)	3.061,971	2.296,896	1.408,301	4.977,587	1.840,569	2.140,368
Fe (ppm)	790,446	-	623,897	1.002,345	555,335	591,049
S (ppm)	323,537	2.892,998	-	489,646	828,789	-
Ca (ppm)	-	1.484,606	284,577	-	306,146	122,020
Cd (ppm)	-	-	-	-	34,086	-
Cr (ppm)	-	-	31,479	-	-	695,343
Celulose (%)	96,975	99,230	98,946	96,402	98,760	98,454

A celulose é o principal componente do BC, representando cerca de 97 % da sua composição, confirmando a predominância da estrutura celulósica no bagaço de cana-de-açúcar (Shabbirahmed et al. 2022). O MRCB apresenta composição elementar semelhante, com algumas variações atribuídas à presença das células bacterianas inativas e às modificações ocorridas durante o cultivo do consórcio microbiano. A celulose permanece como o componente predominante no MRCB, com aproximadamente 96 %, indicando que a estrutura lignocelulósica do bagaço foi preservada mesmo após o tratamento biológico.

Após o contato com Cd^{2+}, o BC apresentou redução nas concentrações de K, P e Fe, aumento expressivo de enxofre (S) e presença de cálcio (Ca). A presença do Ca pode estar relacionada a contaminações oriundas dos reagentes usados, como do sal fonte de Cd^{2+} ou da base para ajuste do pH. Curiosamente, o EDX não detectou cádmio na superfície do BC, o que pode indicar que o metal ficou abaixo do limite de detecção do equipamento ou que o Cd^{2+} foi adsorvido principalmente em poros internos não acessíveis à análise superficial do EDX (Part et al. 2015; Scimeca et al. 2018). O aumento no teor de celulose sugere que, durante o processo, pode ter ocorrido uma reorganização ou purificação da estrutura do material.

A não detecção do Al nas amostras de BC e MRCB após o contato com soluções de Cd^{2+} e Cr^{6+} pode ser decorrente de múltiplos fatores. Uma das hipóteses é a substituição do Al^{3+} presente nos sítios de adsorção por Cd^{2+} e Cr^{6+}, um processo que envolve a competição destas espécies químicas por sítios de adsorção (Abilio et al. 2021; Aguiar et al. 2022). Outra hipótese é a ocorrênciade pequenas perdas superficiais da biomassa durante o ensaio (Iwuozor et al. 2022) ou a limitação de detecção inerente à técnica analítica adotada (Pierangeli, et al. 2005). Especificamente para o Cr^{6+}, além dos fatores mencionados, é possível que o Al^{3+} tenha sido solubilizado pela solução de Cr^{6+}, em função da forte acidez dessa solução (pH =2,0). O pH é um parâmetro determinante na mobilidade e na estabilidade de cátions em superfícies minerais e biomassas lignocelulósicas (Iwuozor et al. 2022; Pierangeli, et al. 2005). Quanto ao Fe, sua ausência em BC-Cd^{2+} pode ser atribuída à competição com Cd^{2+} por sítios ativos, processo já relatado em estudos de adsorção com biomassas vegetais (Abilio et al. 2021; Aguiar et al. 2022). No caso do MRCB, entretanto, o Fe permaneceu detectável, possivelmente estabilizado por resíduos bacterianos e constituintes inorgânicos oriundos do cultivo, que contribuem para retenção adicional de metais (Acioly et al. 2018; Constâncio et al. 2020).

No caso do MRCB, após contato com Cd^{2+}, houve redução nas concentrações de Si, K, P e Fe, enquanto o metal Cd foi detectado, indicando a capacidade do material para adsorção (Gaur et al. 2021). Também foi observado aumento no teor de celulose, o que pode indicar modificações estruturais favoráveis à adsorção, como uma reorganização da matriz lignocelulósica (Kumar et al. 2019). Esses resultados reforçam a hipótese de que a presença das células bacterianas inativas e a degradação parcial do bagaço promovida pelo consórcio microbiano aumentam os sítios ativos disponíveis para interação com os íons metálicos (Gaur et al. 2021; Liang et al. 2020).

Após o contato com Cr^{6+}, o BC apresentou redução significativa nas concentrações de Si, K, P e Fe, além da detecção do metal Cr, confirmando a adsorção do Cr^{6+} pelo material (Gaur et al. 2021; Zhang et al. 2023). Também houve leve diminuição no teor de celulose, o que pode indicar alterações estruturais decorrentes da interação com os íons metálicos, possivelmente pela lixiviação de componentes lignocelulósicos (Li et al. 2020). Já no MRCB, após exposição ao Cr^{6+},

a concentração de Cr adsorvido foi ainda maior do que o observado para o BC, sugerindo que o MRCB é mais eficiente do que o BC para captura do metal, provavelmente devido ao aumento da porosidade e à maior exposição de sítios ativos resultantes da ação microbiana (Kumar et al. 2019; Liang et al. 2020). A manutenção do teor de celulose no MRCB indica que a estrutura lignocelulósica do bagaço foi parcialmente preservada mesmo após o contato com o Cr^{6+}, o que pode contribuir para a estabilidade do biossorvente durante o processo (Gaur et al. 2021; Ramrakhiani et al. 2016).

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Na Figura 4 são apresentados os espectros de FTIR obtidos na região de 4000 a 500 cm^{-1}, onde as bandas de transmissão foram relacionadas a presença de diferentes grupos funcionais.

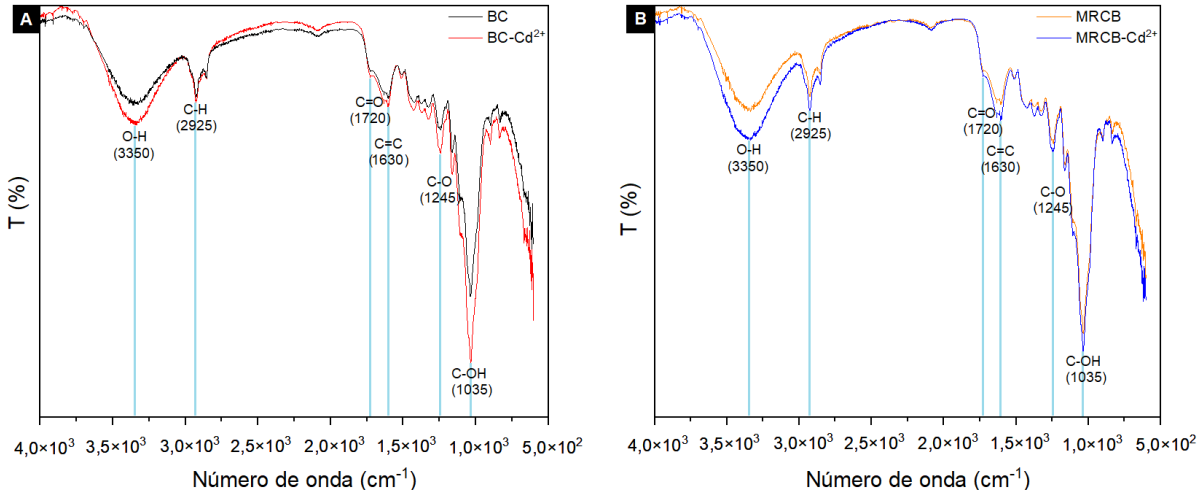


Figura 4. Espectros de FTIR para: **A.** biossorvente controle (BC); **B.** material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB), antes e após 60 min de contato com solução de Cd^{2+} 10 mg L^{-1}, pH = 6,5.

A análise por espectroscopia no FTIR foi utilizada para identificar grupos funcionais presentes no BC e no MRCB, os quais podem atuar como sítios de adsorção, bem como para avaliar a ocorrência de alterações após contato dos biossorventes com soluções de Cd^{2+} e Cr^{6+} que possam sinalizar a adsorção dos íons metálicos pelos materiais estudados. Esta técnica é amplamente empregada na caracterização de materiais lignocelulósicos, uma vez que permite monitorar

alterações nas ligações químicas que participam da adsorção de metais pesados (Bilba e Ouensanga 1996; Iwuozor et al. 2022; Lopes e Fascio 2004).

Cada ligação química geralmente apresenta uma banda característica de absorção ou transmissão de energia, de forma que a análise da posição, largura e intensidade destas bandas no espectro no infravermelho, permite identificar a composição e a estrutura dos grupos funcionais presentes em uma amostra (Rodríguez-Dias et al. 2015). Assim, a ocorrência de modificações na intensidade das bandas e o deslocamento das mesmas podem sinalizar a interação de íons metálicos com grupos funcionais presentes na biomassa (Licona-Aguilar et al. 2022).

Comparando-se os espectros do BC e do MRCB (Figura 4), nota-se que as bandas observadas em ambos são muito semelhantes, indicando a presença dos mesmos grupos funcionais, ou seja: grupos -OH em 3350 cm^{-1} (típicos de álcoois e fenóis), C-H em 2925 cm^{-1} (comuns em hidrocarbonetos), C=O em 1720 cm^{-1} (presentes em cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres),C=C em 1630 cm^{-1} (geralmente de cadeias alifáticas), C-O em1245 cm^{-1} (típicos de éteres, ésteres e álcoois), e C-OH em 1035 cm^{-1} (normalmente relacionado à álcoois ou fenóis) (Bilba e Owensanga 1996; Lopes e Fascio 2004). Essa semelhança era esperada devido à origem comum dos materiais, no entanto, o espectro do MRCB exibe bandas ligeiramente mais largas, principalmente nas regiões de O–H e C=O, sugerindo uma maior complexidade química da superfície, possivelmente devido à presença de biomoléculas residuais do cultivo bacteriano, como proteínas, lipopolissacarídeos e enzimas (Constâncio et al. 2020; Weiss et al. 2021).

Comparadno-se os espectros do BC e do BC-Cd^{2+}, percebem-se diferenças sutis em bandas correspondentes aos grupamentos C-OH (em 1035 cm^{-1}) e O-H (em 3350 cm^{-1}), discretamente mais largas e mais intensas no espectro do BC-Cd^{2+}, sugerindo possível interação do Cd^{2+} com os grupos hidroxil (Garg et al. 2008; Hou et al. 2015). Entre os espectros do MRCB e do MRCB-Cd^{2+} observa-se que as bandas em 3350 cm^{-1}, características do estiramento O-H de grupos hidroxil, e em 1720 cm^{-1}, características de estiramento C=O de grupos carboxil, sofreram leve alteração após contato do MRCB com Cd^{2+}, sinalizando possíveis interações destes grupamentos com o íon metálico (Ali et al. 2021; Long et al. 2021; Redha 2021). A interação do Cd^{2+} com esses grupos é documentada na literatura, sendo atribuída à

sua afinidade com sítios doadores de elétrons, como átomos de oxigênio de grupos ácidos e alcoólicos (Redha 2020; Wang e Chen 2009). O envolvimento simultâneo de O–H e C=O reforça a hipótese de que a biossorção ocorreu por múltiplos mecanismos, incluindo complexação e troca iônica (Akhtar et al. 2024; Ramrakhiani et al. 2016).

Para os espectros do BC e do MRCB após contato com Cr^{6+} (Figura 5), nota-se comportamento semelhante ao observado para o Cd^{2+}, com alterações nas mesmas bandas. No entanto, no espectro do MRCB-Cr^{6+}, surge uma banda adicional em ~2270 cm^{-1}, atribuída possivelmente a ligações -C≡N (nitrila) ou S–H (tiol), indicando modificações moleculares mais específicas e possivelmente associadas a interações com biomoléculas microbianas (Huang et al. 2020; Kumar et al. 2024; Mahmood-ul-Hassan et al. 2015). Este resultado sugere que o MRCB não apenas mantém os grupos ativos do bagaço, mas também apresenta grupos adicionais decorrentes da presença de resíduos de células bacterianas e seus metabólitos, aumentando a diversidade de grupos funcionais da superfície, favorecendo interações com múltiplos tipos de íons metálicos (Pham et al. 2022; Vijayaraghavan e Yun 2008).

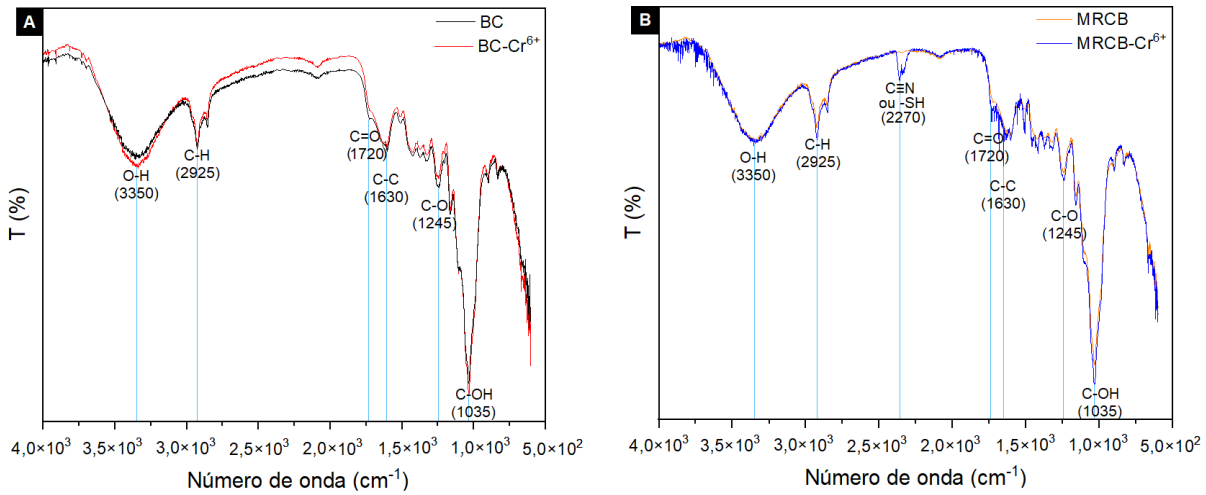


Figura 5. Espectros de FTIR para: **A.** biossorvente controle (BC); **B.** material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB), antes e após 60 min de contato com solução de Cr^{6+} 65 mg L^{-1}, pH = 2,0.

A comparação entre BC e MRCB evidencia que a associação do bagaço de cana-de-açúcar com o consórcio bacteriano modifica sutilmente a superfície do material, tornando-o potencialmente mais “reativo”. Essas observações corroboram com a literatura, que aponta que biossorventes lignocelulósicos modificados biologicamente apresentam maior capacidade de remoção de metais devido à

abertura na estrutura lignocelulósica e à presença de sítios ativos adicionais (Bhardwaj et al. 2025; Iwuozor et al. 2022; Raj et al. 2022).

4.2 Biossorção de cádmio

4.2.1 Resultados das variáveis resposta e modelos de regressão

Na Tabela 7 são apresentados os resultados dos ensaios de biossorção para o íon Cd^{2+}.

Tabela 7. Matriz do delineamento experimental e resultados (médias aritméticas e erro padrão) das variáveis resposta capacidade adsortiva (*q*) e percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+}, para o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3.

Ensaio	X_1	X_2 (min)	X_3 (mg L^{-1})	X_4 (g L^{-1})	BC		MRCB	
					q (mg g^{-1})	*%R*	*q* (mg g^{-1})	*%R*
1	4,0	120	25,0	20,0	0,71±0,03	57,43±2,92	1,04±0,04	84,92±3,29
2	6,0	120	75,0	10,0	2,08±0,16	28,31±2,13	3,48±0,25	47,40±3,42
3	6,0	60	75,0	10,0	2,03±0,19	27,64±2,59	3,32±0,38	45,23±5,11
4	3,0	90	50,0	15,0	0,32±0,06	9,93±2,01	1,13±0,12	34,98±3,84
5	4,0	120	75,0	10,0	1,26±0,10	17,90±1,47	2,59±0,38	36,89±5,41
6	6,0	60	75,0	20,0	1,57±0,14	42,66±3,74	2,18±0,18	59,39±4,86
7	5,0	30	50,0	15,0	1,49±0,02	49,04±7,68	1,85±0,14	60,93±4,77
8	5,0	90	50,0	15,0	1,36±0,03	44,73±9,12	1,82±0,21	60,00±6,91
9	4,0	60	75,0	10,0	1,89±0,16	26,95±2,34	2,45±0,27	34,95±3,90
10	5,0	90	50,0	15,0	0,99±0,10	32,56±3,04	1,98±0,06	65,14±1,85
11	5,0	180	50,0	15,0	1,09±0,12	35,89±3,71	2,06±0,11	67,86±3,52
12	6,0	120	75,0	20,0	1,53±0,02	41,59±5,72	2,41±0,08	65,57±2,15
13	6,0	120	25,0	20,0	0,56±0,02	55,08±2,15	0,86±0,01	85,02±0,31
14	6,0	60	25,0	10,0	1,39±0,07	68,26±3,51	1,64±0,04	80,76±2,05
15	5,0	90	50,0	15,0	1,02±0,07	33,74±2,22	1,47±0,29	48,42±9,61
16	4,0	120	25,0	10,0	1,08±0,08	43,92±2,97	1,73±0,19	70,41±7,51
17	5,0	90	10,0	15,0	0,47±0,02	71,90±3,05	0,58±0,01	89,19±0,74
18	5,0	90	50,0	15,0	1,05±0,10	34,65±3,00	1,83±0,07	60,34±2,33
19	6,0	60	25,0	20,0	0,59±0,06	58,05±5,70	0,87±0,02	85,34±1,50
20	5,0	90	100	15,0	1,67±0,05	25,50±0,68	3,43±0,13	52,24±1,97
21	5,0	90	50,0	15,0	1,22±0,12	40,23±3,97	1,86±0,22	61,38±7,20
22	6,0	120	25,0	10,0	1,12±0,04	55,34±2,02	1,65±0,04	81,13±1,99
23	4,0	60	25,0	10,0	1,10±0,15	44,89±6,06	1,75±0,13	71,00±5,24
24	7,0	90	50,0	15,0	1,22±0,05	39,30±1,75	2,37±0,09	76,14±3,00
25	4,0	60	25,0	20,0	0,69±0,07	55,77±5,69	1,04±0,01	84,85±1,09
26	5,0	90	50,0	15,0	0,99±0,10	32,70±3,21	1,91±0,12	63,06±3,91
27	5,0	90	50,0	15,0	1,10±0,18	36,25±5,83	1,84±0,13	60,63±4,18
28	5,0	90	50,0	25,0	0,76±0,04	41,50±2,23	1,13±0,16	61,79±8,73
29	5,0	90	50,0	5,00	3,53±0,10	38,71±1,14	2,50±0,25	27,43±2,77
30	4,0	120	75,0	20,0	0,92±0,10	26,35±2,94	2,08±0,10	59,34±2,93
31	4,0	60	75,0	20,0	1,20±0,03	34,09±1,03	1,85±0,01	52,84±0,31

X_1: pH inicial da solução; X_2: tempo de contato; X_3: concentração inicial de Cd^{2+}; X_4: dose do biossorvente.

Na Tabela 8 são apresentados os valores do coeficiente de determinação (R^2) para os modelos linear e quadrático de regressão aplicados, após os devidos ajustes, às variáveis resposta capacidade adortiva (*q*) e percentual de remoção de Cd^{2+} (%*R*), para avaliar o efeito dos fatores estudados, bem como de suas interações, na eficiência do processo de adsorção.

Tabela 8. Estimativa dos coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de regressão com termos lineares, interações e quadráticos, aplicados à capacidade adsortiva (*q*) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e ao percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+}.

Coeficiente de determinação		**BC**		**MRCB**	
		***q* (mg g^{-1})**	***%R***	***q* (mg g^{-1})**	***%R***
R^2	Modelo linear	0,63273	0,67876	0,85510	0,67203
	Modelo quadrático	0,81516	0,79609	0,85863	0,76139

Embora a regressão linear seja uma ferramenta comum na análise de dados experimentais de adsorção e, o coeficiente de determinação, um indicador da dispersão dos erros entre dados experimentais e previstos, os modelos lineares podem tornar o R^2 insuficiente para determinar o modelo com o melhor ajuste. Consequentemente, a avaliação da qualidade do ajuste requer a consideração de modelos não lineares, como o quadrático, e o uso do teste chi-quadrado (χ^2), que fornecem informações complementares sobre a adequação do modelo (Nasser et al. 2024).

A regressão de superfície de resposta, por sua vez, compreende um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas voltadas para o ajuste de equações polinomiais aos dados experimentais, permitindo descrever seu comportamento e viabilizar previsões estatísticas e é especialmente útil quando uma ou mais variáveis resposta são influenciadas por múltiplos fatores, pois possibilita capturar efeitos não lineares e interações entre as variáveis (Rodrigues 2021).

Os valores de R^2 indicam a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais e para ambos os biossorventes adotou-se o modelo quadrático de regressão, um modelo especialmente útil em biossorção, pois permite capturar a

curvatura e as interações não lineares entre fatores operacionais (Montgomery 2017; Rodrigues 2021).

Para o BC, os valores de R^2 (Tabela 8) sinalizam que o modelo quadrático explica bem a relação entre as variáveis independentes e as variáveis resposta. Comparando-se os valores de R^2 do BC com os do MRCB (Tabela 8), temos um ajuste ligeiramente melhor para a capacidade adsortiva, e menor ajuste para o percentual de remoção de Cd^{2+}. Os resultados sugerem que ambos os materiais apresentam potencial para remoção de Cd^{2+}, com diferenças associadas à composição e à estrutura dos biossorventes.

4.2.2 Efeito dos fatores estudados

Na Figura 6 são apresentados os gráficos de Pareto correspondentes à capacidade adsortiva (q) e ao percentual de remoção (%R) de Cd^{2+} pelo BC e pelo MRCB.

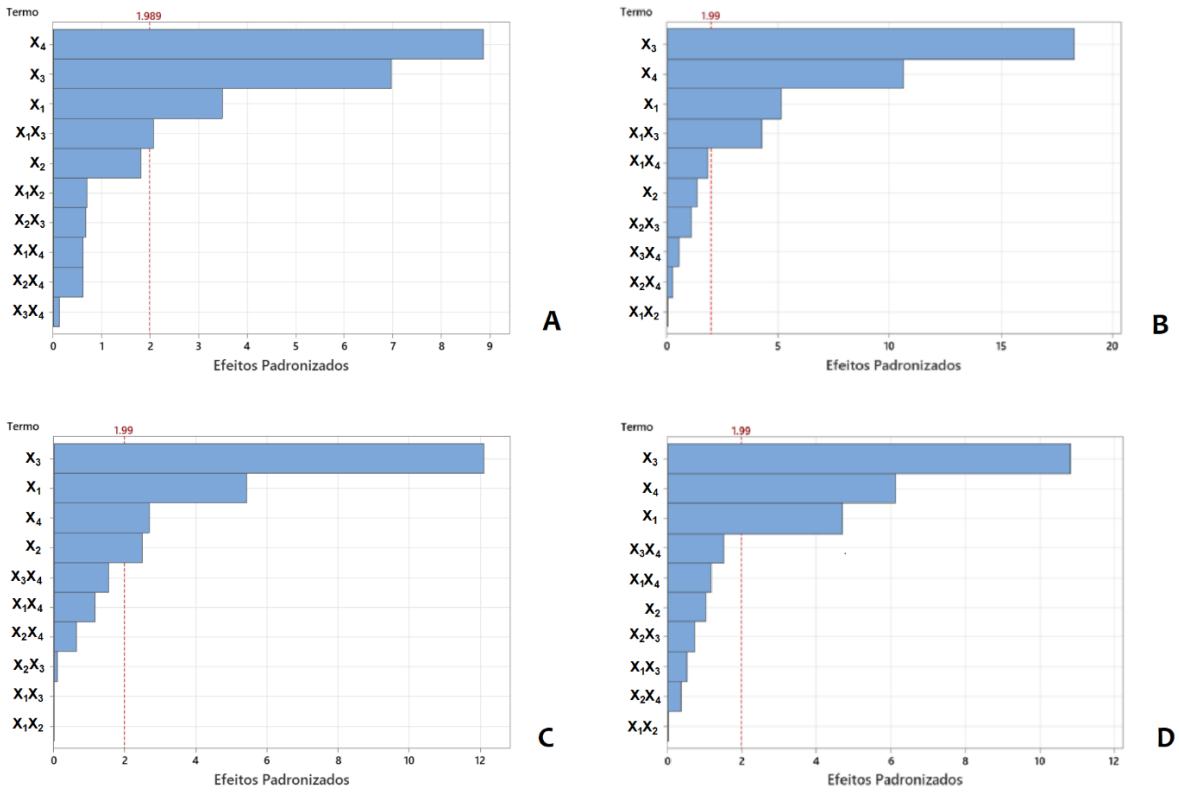


Figura 6. Gráficos de pareto para: capacidade adsortiva (q) do biossorvente controle, BC **(A)** e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB **(B)**; percentual de remoção (%R) de Cd^{2+} pelo BC **(C)** e MRCB **(D)**. X_1: pH inicial da solução; X_2: tempo de contato; X_3: concentração inicial de Cd^{2+}; X_4: dose do biossorvente.

Os gráficos de Pareto permitiram identificar os fatores e interações que tiveram efeito nas variáveis-resposta. Essas informações são essenciais para a compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção do íon metálico e para a definição de ajustes nos fatores operacionais, que visem à maximização da eficiência do processo.

Para o BC, os fatores, dose do biossorvente (X_4), concentração inicial de Cd^{2+} (X_3) e pH da solução (X_1), além da interação entre pH e concentração inicial de Cd^{2+} (X_1X_3), foram os que afetaram a capacidade adsortiva (*q*) (Figura 6A). Em relação à variável percentual de remoção (%*R),* a concentração inicial de Cd^{2+} (X_3) foi o fator mais relevante, seguido do pH da solução (X_1), da dose do biossorvente (X_4) e do tempo de contato (X_2) (Figura 6C). Para o MRCB, os fatores, concentração inicial de cádmio (X_3), dose do biossorvente (X_4) e pH da solução (X_1) foram os que afetaram tanto *q* quanto %*R* (Figuras 6B e 6D). A interação entre os fatores pH e concentração inicial de Cd^{2+} (X_1X_3) afetou apenas a capacidade adsortiva do MRCB (Figura 6B).

Na Tabela 9, são apresentados os resultados da regressão de superfície de resposta e análise de variância para a capacidade de biossorção (*q*) do BC e MRCB e para o percentual de remoção *(%R*) de Cd^{2+}.

Tabela 9. Resultados do ajuste da superfície de resposta para os fatores lineares e interações e suas significâncias para a capacidade adsortiva (*q*) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e para o percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+}.

Fator	BC				MRCB			
	q (mg g^{-1})		*%R*		*q* (mg g^{-1})		*%R*	
	Coef.	**Valor-*p***	**Coef.**	**Valor-*p***	**Coef.**	**Valor-*p***	**Coef.**	**Valor-*p***
X_1	1,05	$5,61\times10^{-4}$	29,46	$1,35\times10^{-4}$	Ns	ns	4,94	$7,92\times10^{-6}$
X_2	-0,002	0,021	-0,284	0,008	Ns	ns	ns	Ns
X_3	ns	ns	-1,48	$9,43\times10^{-16}$	Ns	ns	-1,48	$2,91\times10^{-12}$
X_4	ns	ns	ns	ns	-0,075	$4,09\times10^{-17}$	5,30	$1,22\times10^{-5}$
X_1X_2	ns	ns	ns	ns	Ns	ns	ns	Ns
X_1X_3	0,003	0,003	ns	ns	0,0052	$4,29\times10^{-33}$	ns	Ns
X_1X_4	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Ns
X_2X_3	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Ns
X_2X_4	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Ns
X_3X_4	ns	ns	0,0123	$1,88\times10^{-4}$	ns	ns	ns	Ns

Coef.: coeficiente estimado. Valor-*p* < 0,05: significativo; ns: não significativo. X_1: pH. X_2: tempo de contato (min). X_3: concentração inicial de Cd^{2+} (mg L^{-1}). X_4: dose de biossorvente (g L^{-1}).

No presente trabalho, o pH (X_1) foi um fator significativo para ambos os biossorventes, impactando tanto *q* quanto *%R*. No caso do BC, os coeficientes positivos (Tabela 9) tanto para *q* quanto para *%R* (1,05 e 29,46, respectivamente), sinalizam que um aumento do pH tende a favorecer a adsorção e a remoção de Cd^{2+} pelo BC. Para o MRCB, o pH foi significativo apenas para a variável *%R*. A importância do pH pode ser atribuída à natureza das interações entre grupos funcionais dos biossorventes e íons Cd^{2+}. Em soluções ácidas, íons H^+, presentes em alta concentração, podem competir com íons Cd^{2+} pelos sítios de adsorção, reduzindo a eficiência de remoção deste íon metálico.

À medida que o pH aumenta, a competição diminui, permitindo maior adsorção de Cd^{2+}. Paralelamente a isso, para valores de pH próximos da neutralidade, a desprotonação de grupos funcionais como carboxil (-COOH), hidroxil (-OH) e amino ($-NH_2$) favorece a interação destes grupamentos com íons Cd^{2+}, aumentando a adsorção (Souza et al. 2021). Esse comportamento é consistente com o de estudos relatados na literatura, que destacam o papel do pH na protonação e deprotonação de sítios ativos de adsorção em biossorventes lignocelulósicos e microbianos (Pierangeli et al. 2005; Vargas et al. 2018).

O tempo de contato (X_2) teve impacto significativo na capacidade adsortiva do BC e no percentual de remoção de Cd^{2+} (Tabela 9) e o coeficiente negativo, indica tendência de redução nos valores das variáveis resposta. Para o MRCB, o efeito deste fator não foi estatisticamente significativo. Em geral, inicialmente, a adsorção é rápida, devido à abundância de sítios de adsorção disponíveis, diminuindo à medida que esses sítios são ocupados, até atingir o equilíbrio (Piquet e Matelli 2022).

Tanto para o BC quanto para o MRCB a concentração inicial de Cd^{2+} (X_3) foi significativa para o percentual de remoção deste íon metálico, com coeficiente negativo (-1,48), sinalizando que concentrações mais altas de Cd^{2+} propiciam diminuição do percentual remoção (Tabela 9). Essa tendência é consistente com a literatura, que indica que, em concentrações mais elevadas de íon metálico, os sítios de adsorção disponíveis no biossorvente podem tornar-se saturados, acarretando redução do percentual de remoção (Vijayaraghavan e Yun 2008).

Para o MRCB, a dose de biossorvente (X_4) foi significativa para as variáveis *q* e %*R*, com coeficientes de -0,075 e 5,30; respectivamente (Tabela 9). O coeficiente

negativo para *q* indica que um aumento da dose do biossorvente pode levar à diminuição da capacidade adsortiva. Já o coeficiente positivo para *%R* sugere que um aumento na dose de MRCB pode propiciar aumento do percentual de remoção de Cd^{2+}. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que, com doses maiores de biossorvente, há mais sítios disponíveis para adsorção, aumentando o percentual de remoção. Entretanto, a capacidade adsortiva, expressa em mg de Cd^{2+} adsorvido por grama de biossorvente, pode diminuir devido à menor razão de íons metálicos por sítio de adsorção disponível (Costa Filho et al. 2022). Essa tendência de redução do *q* com o aumento da dose já foi observada em outros estudos com biomassa lignocelulósica (Ghoneim et al. 2014; Iwuozor et al. 2022), e está relacionada ao chamado “efeito de sobreposição de sítios”, no qual o excesso de biomassa pode causar aglomeração de partículas e bloqueio de poros.

A interação entre os fatores pH e C_o (X_1X_3) foi significativa tanto para a capacidade adsortiva do BC quanto para a do MRCB (Tabela 9), indicando que a influência do pH depende da concentração inicial de Cd^{2+}. Em pH mais alto, a maior disponibilidade de sítios de adsorção desprotonados pode compensar parcialmente o efeito negativo de altas concentrações de Cd^{2+}, enquanto em pH mais baixo, a competição com íons H^+ exacerba a redução na eficiência de remoção (Liu e Zhang 2022; Wang e Chen 2009).

A interação entre C_o e C_B (X_3X_4) foi significativa apenas para a variável *%R* relacionada ao BC (Tabela 9), indicando que a mesma pode ser afetada pela relação entre a quantidade de BC disponível e a concentração inicial de Cd^{2+}.

As estimativas dos coeficientes da regressão da capacidade adsortiva e do percentual de remoção, para o BC (equações 3 e 4) e para o MRCB (equações 5 e 6), em função dos fatores significativos, são apresentadas a seguir. Essas equações descrevem a relação entre as variáveis operacionais e as respostas avaliadas e permitem prever o comportamento do sistema dentro do intervalo estudado, identificar quais variáveis exercem maior influência e auxiliar na otimização das condições de biossorção para maximizar a remoção dos íons metálicos (Kumar et al. 2024; Wang e Chen 2009).

$$q = 1{,}40324 + 1{,}05372pH - 0{,}0023t - 0{,}37651C_B - 0{,}10151pH^2 + 0{,}00985{C_B}^2 + 0{,}00264pHC_o \quad (3)$$

$$\%R = 12{,}29783 + 29{,}46025pH - 0{,}28443t - 1{,}47833C_o - 2{,}47733pH^2 + 0{,}00107t^2 + 0{,}00811{C_o}^2 + 0{,}01231C_oC_B \quad (4)$$

$$q = 1{,}81038 - 0{,}07508C_B + 0{,}00515pHC_o \quad (5)$$

$$\%R = 33{,}82093 + 4{,}94466pH - 1{,}47919C_o + 5{,}30003C_B + 0{,}0094\ {C_o}^2 - 0{,}12715{C_B}^2 \quad (6)$$

4.2.3 Predição das condições experimentais para maximização do percentual de remoção de cádmio

Na Figura 7 são apresentados os gráficos de superfície de resposta gerados a partir dos resultados do DCCR, demonstrando o efeito dos fatores pH, tempo (*t*), concentração inicial de Cd^{2+} (C_o) e concentração do biossorvente (C_B) na remoção de Cd^{2+} por BC e MRCB.

As superfícies possibilitam identificar os fatores significativos para cada biossorvente. As cores nas superfícies representam a porcentagem de remoção (*%R*), variando do vermelho (alta remoção) ao azul (baixa remoção), permitindo a visualização dos valores ótimos para cada fator estudado. Observa-se que o MRCB apresentou maior eficiência na remoção de Cd^{2+}, comparado ao BC, alcançando valores preditos superiores a 90 % de remoção em condições otimizadas.

Na Tabela 10 são apresentados os valores ótimos dos fatores pH, concentração inicial de Cd^{2+} (C_o), tempo de contato (t) e concentração de biossorvente (C_B) para BC e MRCB, obtidos a partir das superfícies de resposta apresentadas na Figura 7. Estes valores representam as condições experimentais ótimas para a máxima remoção de Cd^{2+} por cada biossorvente.

Os valores medidos para %*R* foram inferiores aos preditos pelo modelo, em especial, o valor de %*R* relacionado ao BC (Tabela 10). Essa diferença pode ser atribuída à variabilidade experimental e a limitações dos modelos, os quais não capturam todos os fatores presentes nas condições reais (Montgomery 2017; Ott e Longnecker 2015).

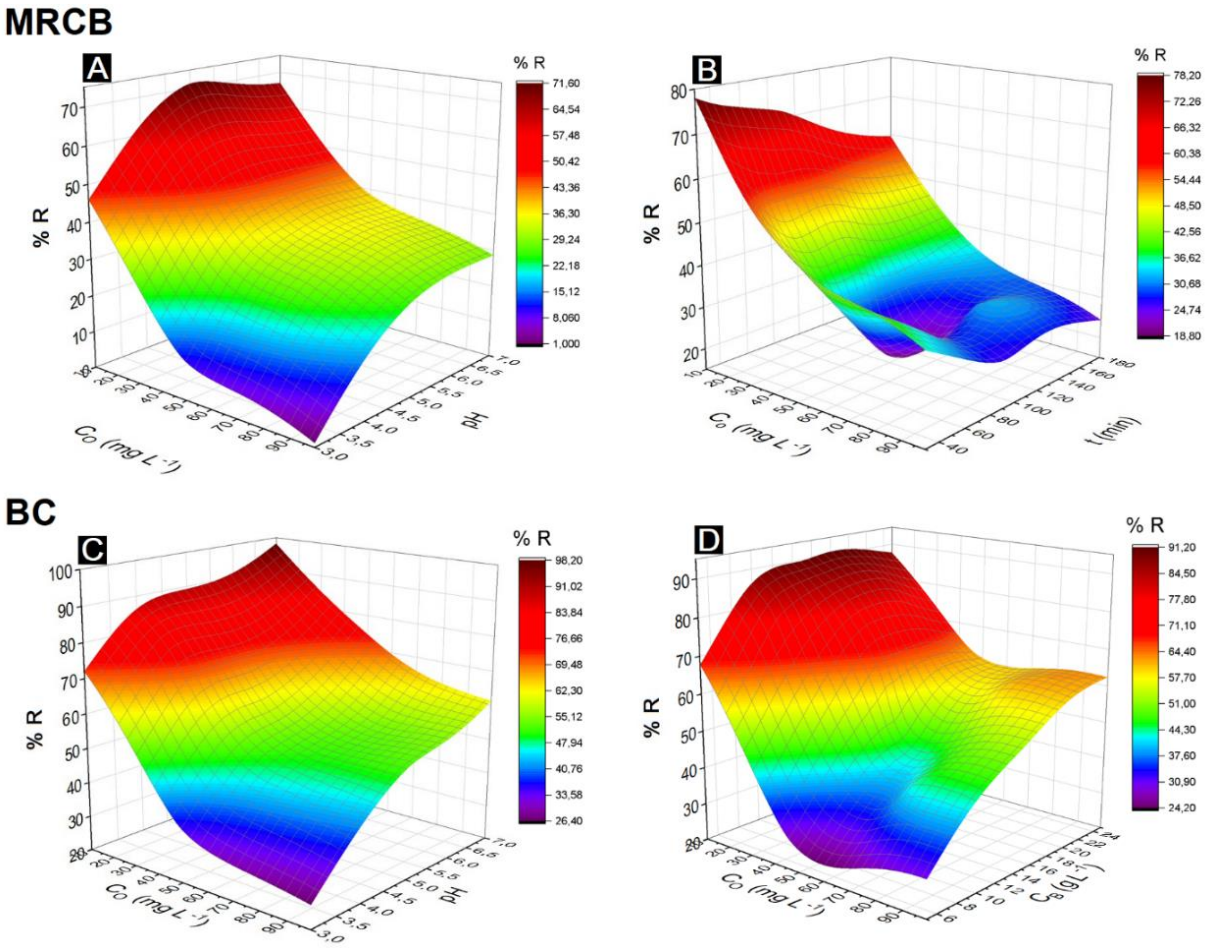


Figura 7. Superfícies de resposta para o percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+} pelo biossorvente controle, BC (**A** e **B**) e pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB (**C** e **D**), demonstrando o efeito de fatores significativos: tempo de contato (t) para BC (**B**), concentração do biossorvente (C_B) para MRCB (**D**), concentração inicial de cádmio (C_o) e pH para ambos os materiais (**A** e **C**).

Tabela 10. Valores ótimos de pH, concentração inicial de Cd^{2+} (C_o), tempo de contato (t) e dose de biossorvente (C_B) para o máximo percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC).

Biossorvente	pH	C_o (mg L^{-1})	t (min)	C_B (g L^{-1})	*%R* predito	*%R* medido*
BC	5,1	10,0	30	ns	78,07	49,63±5,77×10^{-3}
MRCB	6,9	10,0	ns	20,0	97,50	86,06±0,00**

ns: não significativo (Valor-*p* > 0,05); *média aritmética de três determinações e erro padrão; **Variação entre réplicas não detectada até a segunda casa decimal.

O pressuposto da hipótese de normalidade dos resíduos foi verificado pelo teste de Shapiro-Wilk (Shapiro e Wilk 1965), conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados do teste de normalidade aplicados aos resíduos da capacidade adsortiva (*q*) e do percentual de remoção (*%R*) de Cd^{2+} para o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC).

Teste de Normalidade	**BC**		**MRCB**	
	q **Valor-*p***	***%R*** **Valor-*p***	***q*** **Valor-*p***	***%R*** **Valor-*p***
Shapiro-Wilk	0,36117	0,62003	0,74398	0,01547

Nível de significância (α = 0,05).

4.3 Biossorção de crômio hexavalente

4.3.1 Resultados das variáveis resposta e modelos de regressão

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos ensaios de biossorção para Cr^{6+}. Na Tabela 13 são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos para os modelos linear e quadrático aplicados às variáveis resposta capacidade adsortiva (*q*) e percentual de remoção *(%R*) de Cr^{6+}. Tanto para o BC quanto para o MRCB o modelo quadrático apresentou melhor ajuste para ambas as variáveis resposta.

Os valores de R^2 (Tabela 13) indicam que, apesar de variações naturais no sistema experimental, o modelo quadrático representa satisfatoriamente o comportamento dos biossorventes frente ao Cr^{6+}, especialmente considerando a complexidade envolvida nos sistemas multivariados de biossorção. Estudos semelhantes com materiais lignocelulósicos e consórcios microbianos também adotaram modelagem polinomial para captar os efeitos combinados de diferentes fatores operacionais, embora os valores de R^2 variem conforme o tipo de biossorvente, contaminante e delineamento empregado (Rodrigues 2021; Rahman e Singh 2020; Raj et al. 2022).

Tabela 12. Matriz do delineamento experimental e resultados (médias aritméticas e erro padrão) das variáveis resposta capacidade de adsorção (*q*) e percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+}, para o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3.

Ensaio	X_1	X_2 (min)	X_3 (mg L^{-1})	X_4 (g L^{-1})	BC		MRCB	
					q (mg g^{-1})	*%R*	*q* (mg g^{-1})	*%R*
1	3,0	120	25,0	20,0	0,32±0,02	23,63±1,45	0,27±0,02	20,11±1,57
2	5,0	120	75,0	10,0	1,61±0,17	18,74±2,02	1,75±0,02	20,33±0,30
3	5,0	60	75,0	10,0	1,38±0,08	16,07±0,98	1,67±0,10	19,45±1,24
4	2,0	90	50,0	15,0	2,16±0,09	53,42±2,22	2,32±0,06	57,39±1,63
5	3,0	120	75,0	10,0	1,80±0,08	20,40±0,87	3,11±0,16	35,19±1,81
6	5,0	60	75,0	20,0	0,99±0,03	23,04±0,66	1,17±0,10	27,18±2,26
7	4,0	30	50,0	15,0	0,49±0,08	13,96±2,14	0,73±0,03	20,75±0,95
8	4,0	90	50,0	15,0	0,50±0,08	14,25±2,10	0,72±0,01	20,63±0,40
9	3,0	60	75,0	10,0	2,26±0,10	25,54±1,15	2,89±0,05	32,57±0,62
10	4,0	90	50,0	15,0	0,53±0,02	15,13±0,59	0,67±0,04	18,96±1,10
11	4,0	180	50,0	15,0	0,48±0,03	13,69±1,05	0,74±0,06	21,14±1,82
12	5,0	120	75,0	20,0	0,83±0,02	19,39±0,43	1,09±0,03	25,40±0,74
13	5,0	120	25,0	20,0	0,23±0,02	15,99±1,67	0,51±0,06	35,10±3,85
14	5,0	60	25,0	10,0	0,26±0,09	8,79±3,18	0,42±0,05	14,26±1,59
15	4,0	90	50,0	15,0	0,21±0,04	5,86±1,13	0,62±0,05	17,78±1,54
16	3,0	120	25,0	10,0	0,20±0,06	7,20±2,08	0,93±0,12	34,21±4,37
17	4,0	90	10,0	15,0	0,08±0,03	9,36±4,48	0,29±0,01	35,69±1,01
18	4,0	90	50,0	15,0	0,48±0,05	13,72±1,39	0,59±0,05	16,72±1,29
19	5,0	60	25,0	20,0	0,21±0,05	14,58±3,05	0,41±0,08	28,19±5,25
20	4,0	90	100	15,0	2,14±0,09	26,36±1,04	2,29±0,06	28,21±0,73
21	4,0	90	50,0	15,0	0,44±0,00	12,46±0,02	0,69±0,08	19,80±2,34
22	5,0	120	25,0	10,0	0,20±0,06	6,80±2,22	0,93±0,12	31,94±3,94
23	3,0	60	25,0	10,0	0,62±0,13	22,86±4,62	0,82±0,03	29,89±1,37
24	6,0	90	50,0	15,0	0,22±0,02	6,67±0,45	0,44±0,03	13,09±1,05
25	3,0	60	25,0	20,0	0,32±0,03	23,79±2,49	0,59±0,02	43,54±1,09
26	4,0	90	50,0	15,0	0,55±0,07	15,80±1,97	0,94±0,07	26,78±1,90
27	4,0	90	50,0	15,0	0,56±0,06	15,92±1,66	0,87±0,01	24,83±0,33
28	4,0	90	50,0	25,0	0,22±0,07	10,39±3,17	0,42±0,01	19,80±0,55
29	4,0	90	50,0	5,00	1,19±0,12	11,29±1,10	1,82±0,18	36,61±1,76
30	3,0	120	75,0	20,0	1,38±0,05	31,32±1,15	1,62±0,10	37,95±2,36
31	3,0	60	75,0	20,0	1,23±0,05	27,90±1,21	1,68±0,05	51,49±1,06

X_1: pH inicial da solução; X_2: tempo de contato; X_3: concentração inicial de Cd^{2+}; X_4: dose do biossorvente.

Tabela 13. Estimativa dos coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de regressão com termos lineares, interações e quadráticos, aplicados à capacidade adsortiva (*q*) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e ao percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+}.

Coeficiente de determinação		BC		MRCB	
		***q* (mg g^{-1})**	***%R***	***q* (mg g^{-1})**	***%R***
R^2	Modelo linear	0,8425	0,5419	0,5378	0,4693
	Modelo quadrático	0,9057	0,6888	0,9432	0,6428

4.3.2 Efeito dos fatores estudados

O efeito dos fatores pH, dose do biossorvente, concentração inicial de Cr^{6+} e tempo de contato, sobre as variáveis resposta *q* e *%R* foi avaliado por meio dos gráficos de Pareto (Figura 8) e a partir da análise de variância (Tabela 14).

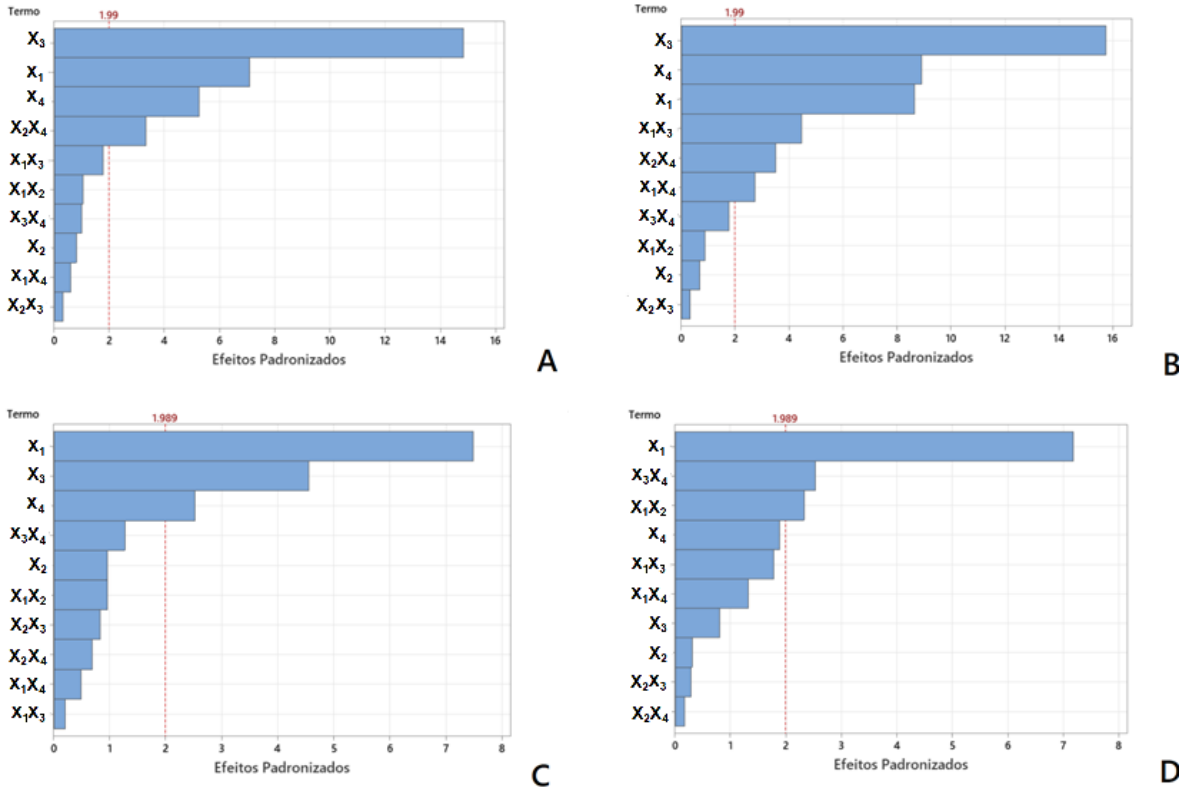


Figura 8. Gráficos de pareto para: capacidade adsortiva (*q*) do biossorvente controle, BC **(A)** e do material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB **(B)**; percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} pelo BC **(C)** e MRCB **(D)**. X_1: pH inicial da solução; X_2: tempo de contato; X_3: concentração inicial de Cd^{2+}; X_4: dose do biossorvente.

Para ambos os biossorventes, BC e MRCB, o pH, entre os quatro fatores estudados, foi o fator que exibiu efeito tanto para *q* quanto para *%R* (Figura 9).

Tabela 14. Resultados do ajuste da superfície de resposta para os fatores lineares e interações e suas significâncias para a capacidade adsortiva (*q*) do material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e do biossorvente controle (BC), e para o percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+}.

Fator	BC				MRCB			
	q (mg g^{-1})		*%R*		*q* (mg g^{-1})		*%R*	
	Coef.	**Valor-*p***	**Coef.**	**Valor-*p***	**Coef.**	**Valor-*p***	**Coef.**	**Valor-*p***
X_1	-1,321	$1{,}75\times10^{-11}$	-39,663	$1{,}44\times10^{-12}$	-1,509	$4{,}88\times10^{-11}$	-45,312	$4{,}39\times10^{-12}$
X_2	ns	ns	ns	ns	0,009	0,003	ns	Ns
X_3	0,033	$5{,}05\times10^{-7}$	0,143	$1{,}05\times10^{-8}$	0,050	$2{,}52\times10^{-13}$	-0,449	$8{,}85\times10^{-5}$
X_4	ns	ns	0,429	0,002	-0,190	$4{,}97\times10^{-6}$	2,156	$9{,}70\times10^{-6}$
X_1X_2	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,078	$5{,}71\times10^{-5}$
X_1X_3	-0,002	0,025	ns	ns	-0,006	$1{,}67\times10^{-8}$	ns	Ns
X_1X_4	ns	ns	ns	ns	0,025	$2{,}65\times10^{-5}$	ns	Ns
X_2X_3	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Ns
X_2X_4	ns	ns	ns	ns	$-5{,}39\times10^{-4}$	0,005	-0,020	$7{,}14\times10^{-5}$
X_3X_4	-0,001	$2{,}40\times10^{-7}$	ns	ns	-0,001	$1{,}67\times10^{-7}$	ns	Ns

Coef.: coeficiente estimado. Valor-*p* < 0,05: significativo; ns: não significativo. X_1: pH. X_2: tempo de contato (min). X_3: concentração inicial de Cr^{6+} (mg L^{-1}). X_4: dose de biossorvente (g L^{-1}).

Conforme os resultados apresentados na Tabela 14, tanto para o BC como para o MRCB, a variável pH foi significativa para ambas variáveis respostas, sendo o seu efeito negativo, ou seja, em meio ácido a biossorção do Cr^{6+} é favorecida. De acordo com a literatura, Cr^{6+} é mais estável em soluções ácidas, na forma de ânions como o $HCrO_4^-$, que interagem mais efetivamente com superfícies protonadas (Saravanan et al. 2022; Huang et al. 2020).

Assim, à medida que o meio se torna menos ácido, a eficiência de adsorção diminui, provavelmente devido à repulsão eletrostática entre a superfície negativamente carregada dos biossorventes e os ânions $HCrO_4^-$. Além disso, valores mais elevados de pH podem promover a predominância da espécie CrO_4^{2-} em solução, a qual apresenta menor reatividade à biossorção, devido à sua alta estabilidade, carga dupla negativa e baixa afinidade pelos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente. Essa condição também favorece a repulsão eletrostática, especialmente quando o biossorvente se encontra carregado

negativamente, o que reduz ainda mais a eficiência da adsorção de Cr^{6+} (Fenti et al. 2020; Teschke 2022; Redha 2020).

Tanto para o BC como para o MRCB, a concentração inicial de Cr^{6+} (X_3) e a dose de biossorvente (X_4) foram os outros fatores que afetaram *q* (Figuras 8A e 8B) e, no caso do BC, também afetaram a variável *%R* (Figura 8C).

Para ambos biossorventes a concentração inicial de Cr^{6+} (X_3) foi significativa (Tabela 14), com efeito positivo sobre *q* e *%R*, no caso do BC, refletindo haver tendência de aumento da quantidade de Cr^{6+} adsorvido com o aumento de sua disponibilidade na solução. Para o MRCB, X_3 teve impacto positivo sobre *q*, mas negativo sobre *%R* (Tabela 14), sugerindo possível saturação dos sítios de adsorção em altas concentrações.

A dose de biossorvente (X_4) foi significativa para o MRCB, com coeficiente negativo para *q* e positivo para *%R* (Tabela 14) o que é coerente com o esperado, pois doses maiores fornecem mais sítios de adsorção, aumentando o percentual de remoção, mas levam à diminuição da quantidade de metal adsorvida por grama do biossorvente, reduzindo o valor de *q* (Vijayaraghavan e Yun 2008; Costa Filho et al. 2022).

Algumas interações entre fatores também foram relevantes, especialmente para o MRCB. Destacam-se as interações entre pH e dose do biossorvente (X_1X_4) e entre pH e concentração inicial de Cr^{6+} (X_1X_3), que indicam que a influência de um fator depende do valor do outro — por exemplo, a capacidade adsortiva em diferentes valores de pH pode ser condicionada à espécie de Cr^{6+} predominante, cuja carga depende do pH ou à densidade de sítios ativos disponíveis (Liu e Zhang 2022).

As estimativas dos coeficientes da regressão da capacidade adsortiva e do percentual de remoção, para o BC (equações 7 e 8) e para o MRCB (equações 9 e 10), em função dos fatores significativos são apresentadas a seguir.

$$q = 2{,}55699 - 1{,}32094pH + 0{,}03261C_o + 0{,}14957pH^2 + 9{,}33729 \times 10^{-5}{C_o}^2 + 7{,}60247 \times 10^{-4}{C_B}^2 - 0{,}00217pHC_o - 0{,}00107C_oC_B \quad (7)$$

$$\%R = 91{,}60513 - 39{,}66305pH + 0{,}14318C_o + 0{,}42872C_B + 4{,}17965pH^2 \quad (8)$$

$$q = 3{,}98392 - 1{,}50914pH + 0{,}00877t + 0{,}04989C_o - 0{,}19038C_B + 0{,}14694pH^2 + 8{,}57205 \times 10^{-5}{C_o}^2 + 0{,}00446{C_B}^2 - 0{,}0059pHC_o + 0{,}02472pHC_B - 5{,}39375 \times 10^{-4}tC_B - 0{,}00107C_oC_B \quad (9)$$

$$\%R = 119{,}60617 - 45{,}312222pH - 0{,}44935C_o + 2{,}15583C_B + 3{,}98728\,pH^2 + 0{,}036\,{C_o}^2 + 0{,}07761\,pH\,t - 0{,}02014\,t\,C_B \quad (10)$$

4.3.3 Predição das condições experimentais para maximização do percentual de remoção de crômio hexavalente

Na Figura 9 são apresentados os gráficos de superfície de resposta para a biossorção de Cr^{6+} pelo BC e pelo MRCB. Estes gráficos permitem a visualização dos efeitos combinados dos fatores que afetaram o percentual de remoção do Cr^{6+} e predição das condições experimentais que propiciam maior remoção de Cr^{6+} pelos biossorventes considerados.

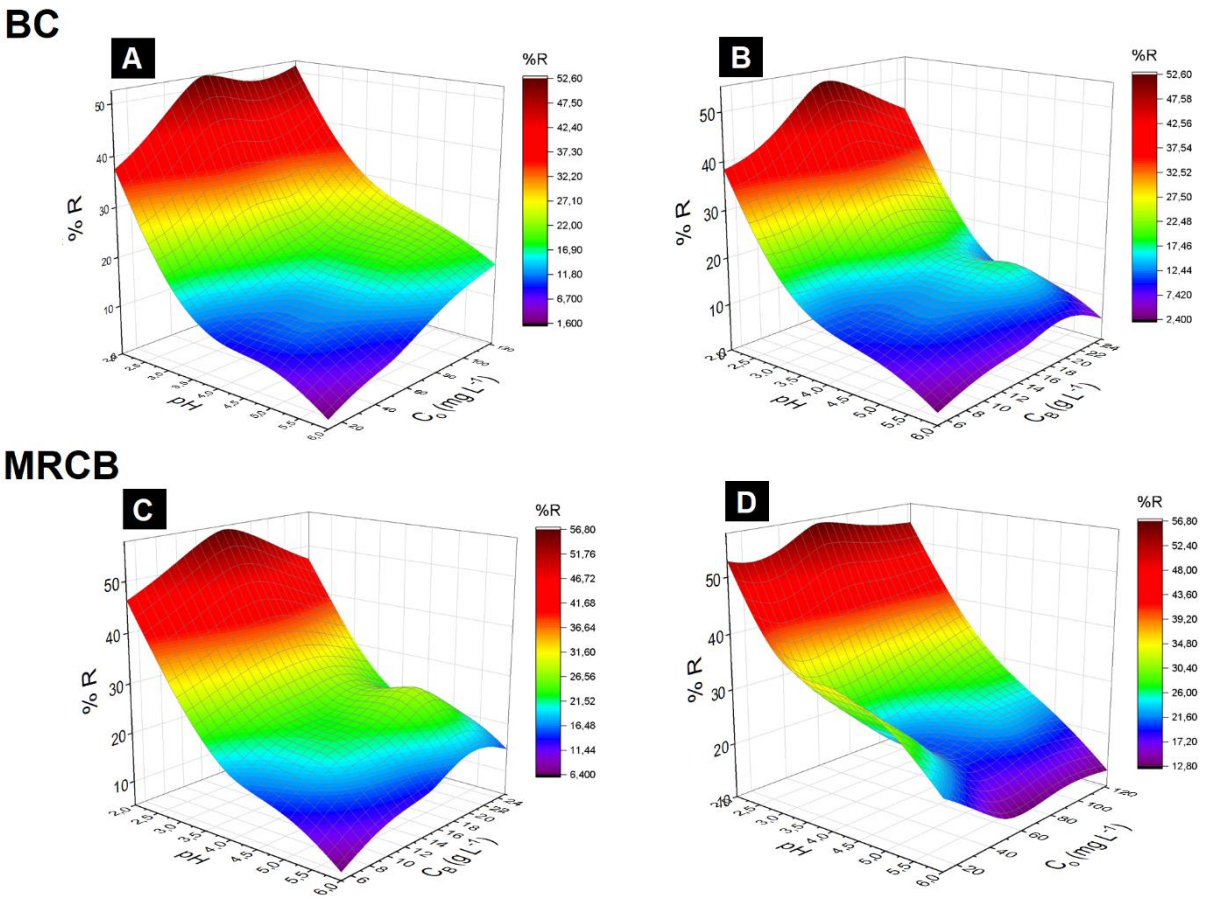


Figura 9. Superfícies de resposta para o percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} pelo biossorvente controle, BC (**A** e **B**) e pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano, MRCB (**C** e **D**), demonstrando o efeito de fatores significativos: concentração do biossorvente (C_B) para BC e MRCB (**B** e **C**), concentração inicial de cádmio (C_o) para BC e MRCB (**A** e **D**) e pH para ambos os materiais (**A, B, C** e **D**).

Na Figura 9, as cores quentes indicam maior remoção de Cr^{6+} e confirmam que as melhores condições operacionais envolvem meio fortemente ácido, concentração intermediária de Cr^{6+} e dose moderada de biossorvente, conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15. Valores ótimos de pH, concentração inicial de Cr^{6+} (C_o), tempo de contato (t) e dose de biossorvente (C_B) para o máximo percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC).

Biossorvente	pH	C_o (mg L^{-1})	t (min)	C_B (g L^{-1})	*%R* predito	*%R* medido*
BC	2,0	65,0	60	15,0	52,55	45,89±0,04
MRCB	2,0	65,0	60	15,0	57,90	51,49±0,02

*média aritmética de três determinações e erro padrão.

O MRCB apresentou desempenho superior ao BC, alcançando até 57,90 % de remoção predita, contra 52,55 % para o BC (Tabela 15). Na prática, os valores reais obtidos foram inferiores aos preditos: 45,89 % para o BC e 51,49 % para o MRCB. Essa diferença pode ser atribuída à variabilidade experimental e limitações dos modelos, que não capturam todos os efeitos presentes nas condições reais (Montgomery 2017; Ott e Longnecker 2015). Ainda assim, os resultados reforçam o potencial do MRCB como biossorvente mais eficiente em comparação ao BC.

A validação dos modelos estatísticos ajustados foi realizada por meio da análise de resíduos, adotando-se o teste de Shapiro-Wilk, que é considerado robusto para avaliar a distribuição dos resíduos em experimentos com tamanho amostral moderado (Razali e Wah 2011; D'Agostino et al. 1990) Na Tabela 16 são apresentados os resultados dos testes de normalidade aplicados às variáveis resposta, tanto para o BC quanto para o MRCB. Os valores-*p* (Tabela 16) indicam que, em sua maioria, não há evidências estatísticas para rejeitar a hipótese nula de normalidade, validando assim o uso dos modelos de regressão ajustados. O teste de Shapiro-Wilk apresentou valores-*p* elevados para todos os resíduos, reforçando a adequação dos ajustes.

Tabela 16. Resultados do teste de normalidade aplicado aos resíduos da capacidade adsortiva (*q*) e do percentual de remoção (*%R*) de Cr^{6+} para o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e para o biossorvente controle (BC).

Teste de Normalidade	BC		MRCB	
	q **Valor-*p***	***%R*** **Valor-*p***	***q*** **Valor-*p***	***%R*** **Valor-*p***
Shapiro-Wilk	0,987	0,210	0,994	0,990

Nível de significância (α) = 0,05.

4.4 Cinética da adsorção de cádmio e crômio hexavalente

A fim de compreender os mecanismos envolvidos na biossorção de Cd^{2+} e Cr^{6+}, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula de Weber-Morris foram aplicados aos resultados experimentais. Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os ajustes dos modelos para o MRCB (linhas sólidas) e para o BC (linhas pontilhadas), permitindo a comparação visual da cinética do processo de adsorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} por cada biossorvente.

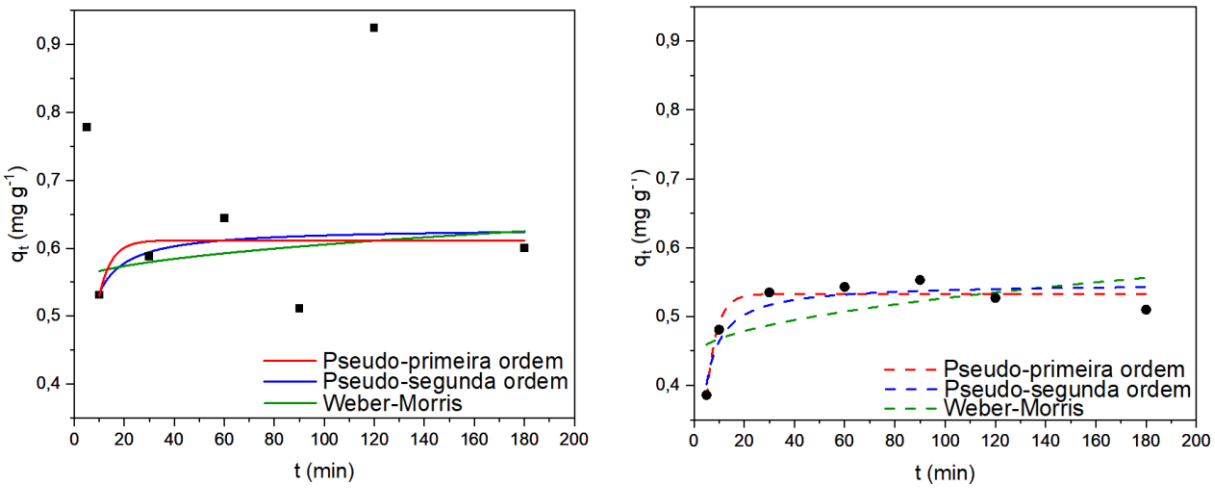


Figura 10. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.

No caso do Cd^{2+}, o equilíbrio de adsorção foi estabelecido em aproximadamente 30 min, para ambos biossorventes, BC e MRCB (Figura 10),

enquanto para o Cr^{6+} o equilíbrio foi atingido com cerca de 60 min de contato (Figura 11).

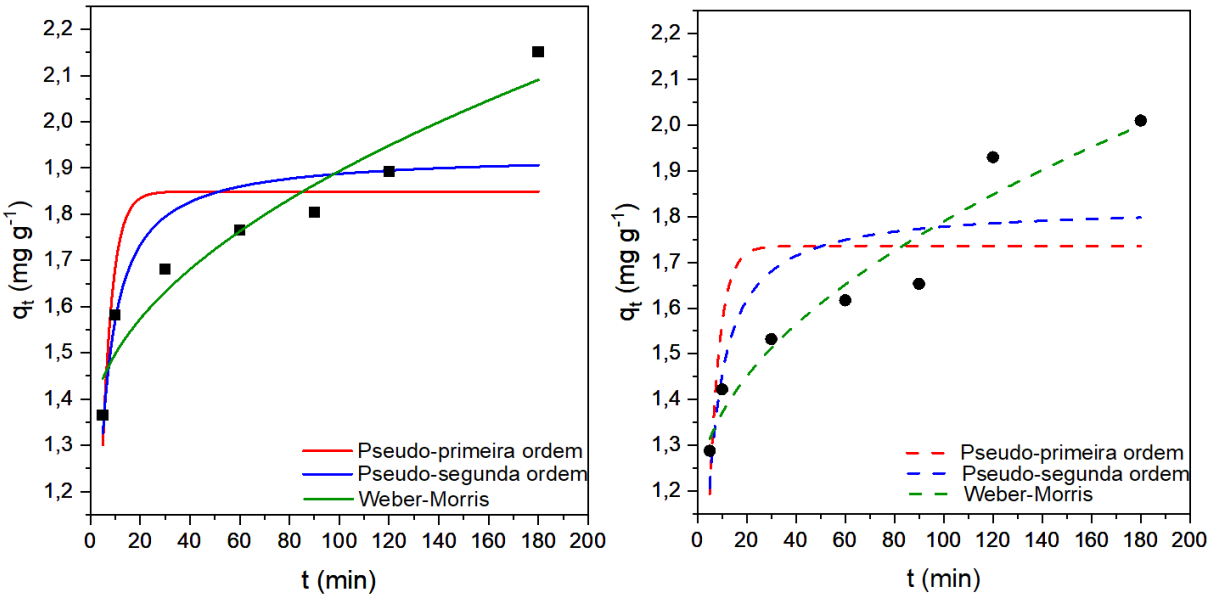


Figura 11. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.

Os parâmetros estimados para os modelos ajustados estão expostos nas Tabelas 17 e 18, referentes à biossorção de Cd^{2+} e de Cr^{6+}, respectivamente. A modelagem cinética da biossorção de Cd^{2+} revelou distintos padrões de ajuste entre os modelos testados. O modelo de Weber-Morris apresentou os menores valores de R^2 para ambos os biossorventes (Tabela 17), ou seja, não apresentou um bom ajuste para descrever a cinética do processo. Para o BC, o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor representou os dados, com R^2 de 0,9412 e baixo erro ($\chi^2 = 2{,}34\times10^{-4}$), seguido do modelo de pseudo-segunda ordem, cujo desempenho foi apenas ligeiramente inferior.

Para o MRCB, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou R^2 marginalmente superior comparado ao do modelo de pseudo-primeira ordem, mas os elevados desvios-padrão indicam menor precisão e confiabilidade do ajuste (Tabela 17). Assim, o modelo de pseudo-primeira ordem mostra-se mais adequado para ambos os biossorventes, indicando que a biossorção de Cd^{2+} é predominantemente controlada por processos de difusão externos à partícula, em que

o percentual de remoção é proporcional à concentração de soluto disponível na solução (Nasser et al. 2024). Esse comportamento é típico de sistemas com sítios de adsorção limitados, nos quais a velocidade do processo diminui à medida que esses sítios são ocupados (Omolabake-Abiodun et al. 2023).

Tabela 17. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.

Modelos Cinéticos	**BC**	**MRCB**
Pseudo-primeira ordem		
q_e (mg g^{-1})	0,53277 ± 0,00672	0,61151 ± 0,01699
K_1 (min^{-1})	0,25132 ± 0,0195	0,20132 ± 0,04041
R^2	0,9412	0,7421
χ^2	$2,3397\times10^{-4}$	$8,3799\times10^{-4}$
Pseudo-segunda ordem		
q_e (mg g^{-1})	0,54805 ± 0,0117	0,62985 ± 0,02254
K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	1 ± 0,22853	0,88197 ± 0,44026
R^2	0,87511	0,74462
χ^2	$4,9689\times10^{-4}$	$8,2982\times10^{-4}$
Weber-Morris (difusão intrapartícula)		
K_{id} [mg (g $min^{1/2})^{-1}$]	0,00867 ± 0,00491	0,00574 ± 0,00629
C (g mg^{-1})	0,44003 ± 0,04133	0,548 ± 0,05265
R^2	0,38339	0,29362
χ^2	0,00245	0,0023

Esses resultados corroboram estudos prévios nos quais foi observada a predominância do modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção de íons metálicos por materiais lignocelulósicos. No entanto, diversos estudos indicam melhor desempenho do modelo de pseudo-segunda ordem em sistemas com maior participação de interações químicas, como observado por Mahmood-ul-Hassan et al. (2015) para bagaço de cana e palha de trigo modificados, e por Siqueira et al. (2020) para bagaço de cana não modificado. O mesmo padrão foi reportado por Mohapatra et al. (2019), Mohadi et al. (2017) e Agha et al. (2024), que verificaram melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem ao empregar biomassa microbiana, incluindo *Spirulina* sp. Em contrapartida, Hu et al. (2024) observaram maior adequação do

modelo de pseudo-primeira ordem em estudos realizados com quatro diferentes microrganismos, evidenciando que fatores como tratamentos prévios e a própria natureza do biossorvente influenciam diretamente o comportamento cinético. Portanto, embora no presente estudo, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem tenha se mostrado mais adequado, a literatura reforça que o ajuste ótimo depende da composição, modificação e estrutura dos biossorventes.

Para o Cr^{6+}, o comportamento cinético foi distinto. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentaram coeficientes de determinação inferiores aos obtidos para o Cd^{2+}, com R^2 variando entre 0,494 e 0,755 (Tabela 18).

Tabela 18. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.

Modelos Cinéticos	**BC**	**MRCB**
Pseudo-primeira ordem		
q_e (mg g^{-1})	1,73551±0,0893	1,84885±0,07499
K_1 (min^{-1})	0,23307±0,07047	0,24321±0,05943
R^2	0,49461	0,60314
χ^2	0,0409	0,02899
Pseudo-segunda ordem		
q_e (mg g^{-1})	1,82346±0,8631	1,93033±0,07155
K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,21467±0,09074	0,2277±0,07995
R^2	0,68558	0,75503
χ^2	0,02545	0,0179
Weber-Morris (difusão intrapartícula)		
K_{id} [mg (g $min^{1/2})^{-1}$]	0,06132	0,05779±0,00718
C (g mg^{-1})	1,17627±0,05631	1,31534±0,06036
R^2	0,94373	0,92839
χ^2	0,00455	0,00523

O melhor ajuste foi obtido para o modelo de pseudo-segunda ordem para ambos os biossorventes (Tabela 18), especialmente para o MRCB (R^2 = 0,755; χ^2 = 0,0179), sugerindo uma contribuição mais expressiva de interações químicas nesse sistema. Ainda assim, os ajustes foram apenas moderados, o que sugere a

contribuição de múltiplos mecanismos (Nasser et al. 2024; Omolabake-Abiodun et al. 2023).

Diferentemente do observado para o Cd^{2+}, o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris forneceu os maiores valores de R^2 para o Cr^{6+} (Tabela 18), indicando que a difusão no interior das partículas exerce papel relevante no processo (Mohapatra et al. 2019; Hu et al. 2024). No entanto, os elevados valores do parâmetro C, especialmente para o MRCB (C = 1,315 mg g^{-1}), indicam que a resistência à difusão no filme líquido, ou seja, na camada externa, ainda representa uma barreira significativa ao transporte do Cr^{6+} até os sítios ativos (Mohadi et al. 2017). A ausência de platô nas curvas do modelo de Weber–Morris indica que a biossorção não é controlada exclusivamente por difusão intrapartícula, sugerindo a ocorrência de múltiplas etapas, como a difusão através da película externa e o transporte intrapartícula — especialmente relevantes no caso do Cr^{6+}, cujas curvas apresentaram maiores desvios da origem (Mohadi et al. 2017).

Esse conjunto de dados evidencia que a cinética de biossorção de Cr^{6+} envolve múltiplos mecanismos, com contribuição simultânea de adsorção superficial, difusão intrapartícula e resistência ao transporte externo. Isso está de acordo com o comportamento geralmente atribuído ao Cr^{6+}, que, por ocorrer na forma aniônica, apresenta características de transporte e adsorção distintas de cátions como o Cd^{2+} (Agha et al. 2024; Siqueira et al. 2020). Portanto, enquanto a cinética da biossorção de Cd^{2+} foi melhor representada por modelos associados à adsorção superficial e controle por difusão externa, o Cr^{6+} apresentou comportamento mais complexo, envolvendo mecanismos combinados.

As diferenças observadas entre estes íons metálicos e entre os biossorventes reforçam a necessidade de considerar as características físico-químicas dos poluentes e a natureza estrutural e funcional dos biossorventes na modelagem cinética de processos de biossorção (Mohapatra et al. 2019; Hu et al. 2024). Dessa forma, enquanto a cinética da biossorção de Cd^{2+} foi melhor descrita por modelos associados à adsorção superficial controlada por difusão externa (pseudo-primeira ordem), a do Cr^{6+} evidenciou maior complexidade, com forte influência da difusão no interior da partícula e do filme líquido.

4.5 Isotermas de adsorção de cádmio e crômio hexavalente

Os ajustes dos modelos isotérmicos para a biossorção de Cd^{2+} e Cr^{6+} pelos biossorventes estudados são apresentados nas Figura 12 e 13, respectivamente. As curvas correspondem aos ajustes dos modelos de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin, aplicados aos dados experimentais obtidos com o material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e com o bagaço de cana-de-açúcar (BC).

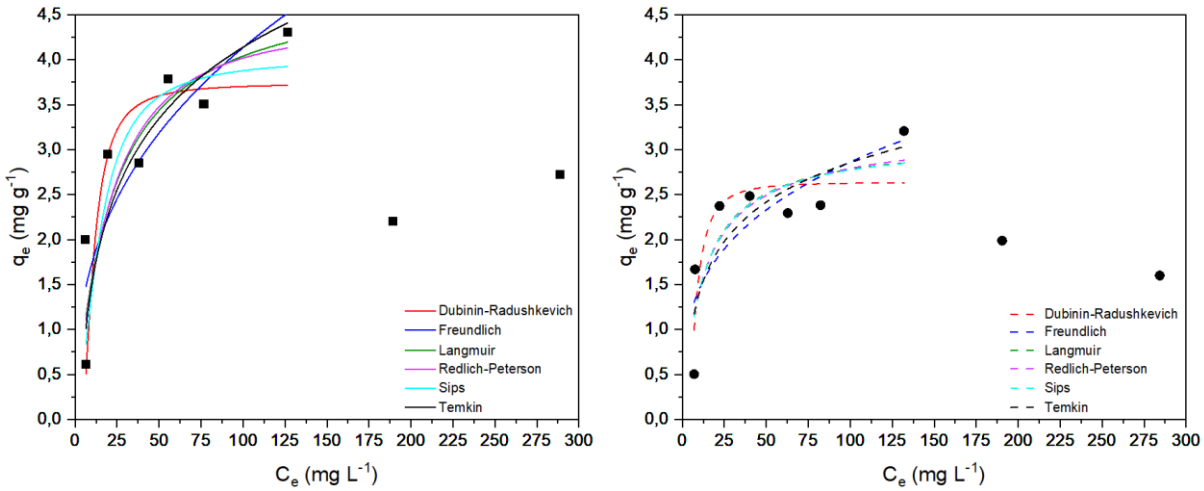


Figura 12. Modelos isotérmicos de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.

Os ajustes indicam o comportamento da adsorção em diferentes concentrações de equilíbrio, permitindo a comparação da afinidade e capacidade de adsorção de cada biossorvente.

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que descrevem a relação entre a quantidade de substância adsorvida por um material e a concentração dessa substância na fase líquida ou gasosa, em equilíbrio, a temperatura constante (Piquet e Matelli 2022). Testar diferentes modelos de isotermas é essencial para entender o comportamento da adsorção e estudar o que melhor representa os dados experimentais.

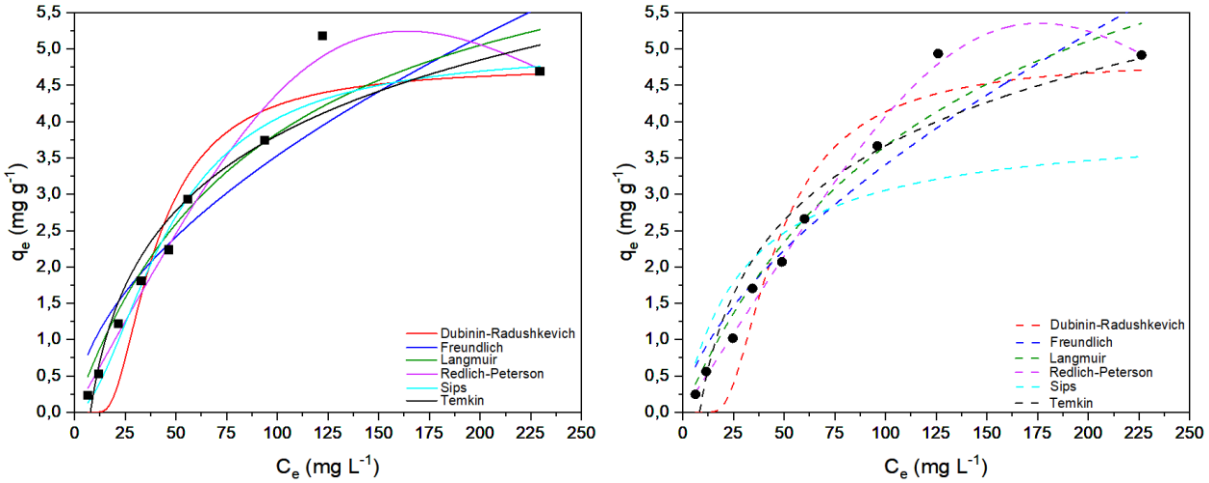


Figura 13. Modelos isotérmicos de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Linhas sólidas representam o ajuste dos modelos para o MRCB e linhas pontilhadas para o BC.

Nas Tabelas 19 e 20 são apresentados os parâmetros dos modelos de isotermas de Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Temkin aplicados à biossorção de Cd^{2+} e de Cr^{6+} por bagaço de cana-de-açúcar (BC) e material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB).

Em relação à biossorção de Cd^{2+}, com base nos parâmetros, no conhecimento sobre os materiais empregados e na observação de que alguns modelos tiveram diferenças sutis entre si, pode-se inferir que mais de um modelo descreva o comportamento dos biossorventes estudados. No caso do BC, os modelos de Dubinin-Radushkevich e de Langmuir (Figura 14) apresentaram coeficientes de determinação relevantes, R^2 (0,76616 e 0,74387, respectivamente), indicando bom ajuste aos dados, além de baixos valores de desvio-padrão e χ^2 (Tabela 19).

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre predominantemente em monocamadas, em superfície homogênea com número fixo de sítios ativos que têm a mesma energia de adsorção. Entretanto, ressalta-se que esse modelo é uma simplificação, e que a superfície do BC pode não ser perfeitamente homogênea. Assim, outras interações podem ocorrer simultaneamente como, por exemplo, a adsorção em microporos (Omolabake-Abiodun et al. 2023).

Tabela 19. Parâmetros dos modelos de isotermas de *Dubinin-Radushkevich*, *Freundlich*, *Langmuir*, *Redlich-Peterson*, *Sips* e *Temkin* para a biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.

Modelo de Isoterma	BC	MRCB
Dubinin-Radushkevich		
q_m (mg g^{-1})	2,64128 ± 0,21538	3,73818 ± 0,23997
K_{DR} (mol^2 J^{-2})	$8,70918\times10^{-6} \pm 3,03139\times10^{-6}$	$1,5287\times10^{-5} \pm 6,0744\times10^{-5}$
R (J mol^{-1} K^{-1})	8,314	8,314
T (K)	303,15	303,15
R^2	0,76616	0,8988
χ^2	0,2008	0,21002
Freundlich		
K_F [(mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$]	0,72834 ± 0,29907	0,72966 ± 0,34997
n	3,3647 ± 1,13767	2,65518 ± 0,80962
R^2	0,70055	0,80844
χ^2	0,25715	0,39752
Langmuir		
q_m (mg g^{-1})	3,11119 ± 0,42505	4,90369 ± 0,68724
K_L (L mg^{-1})	0,0834 ± 0,04524	0,04676 ± 0,02183
R^2	0,74387	0,88796
χ^2	0,21995	0,23251
Redlich-Peterson		
α_R (L $mg^{-1})^{\beta}$	0,10281 ± 0,2867	0,03017 ± 0,08538
β	0,96975 ± 0,36858	1,06968 ± 0,43757
K_{RP} (L g^{-1})	0,2775 ± 0,30342	0,20724 ± 0,1543
R^2	0,74441	0,88949
χ^2	0,27436	0,30576
Sips		
q_m (mg g^{-1})	3,10709 ± 1,18264	4,0229 ± 0,53174
K_S (L $mg^{-1})^{1/n}$	0,08293 ± 0,14446	0,01113 ± 0,02291
n	1,0 ± 0,96798	1,68982 ± 0,82045
R^2	0,74381	0,90721
χ^2	0,275	0,25673
Temkin		
R (J mol^{-1} K^{-1})	8,314	8,314
T (K)	303,15	303,15
B (J mol^{-1})	3979,60633 ± 1072,16197	2002,18623 ± 383,17879
K_T (L mg^{-1})	0,90831 ± 0,86087	0,37191 ± 0,18056
R^2	0,73566	0,89294
χ^2	0,22699	0,22218

O modelo Dubinin–Radushkevich considera o efeito da estrutura porosa do adsorvente, assume que a adsorção depende do preenchimento do volume dos

microporos, e é frequentemente utilizado para distinguir entre processos de adsorção física e processos de adsorção química, sendo especialmente adequado para materiais com estrutura microporosa, como carvões ativados, zeólitas e materiais lignocelulósicos, e comumente aplicado a fluidos gasosos (Omolabake-Abiodun et al. 2023; Al-Ghouti e Da'Ana 2020).

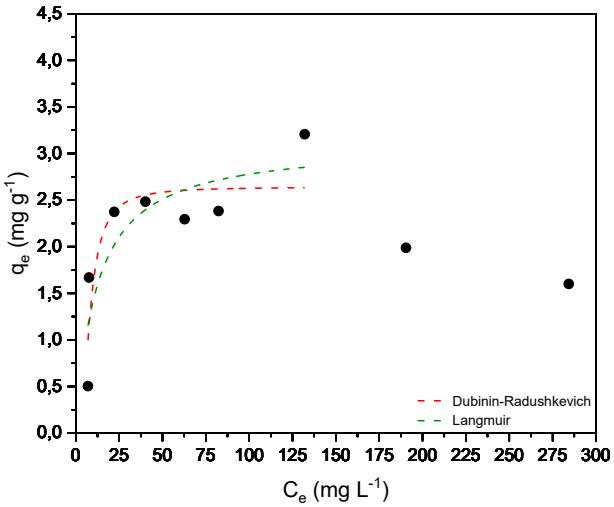


Figura 14. Modelos isotérmicos de Dubinin-Radushkevich e Langmuir, os quais em relação aos demais modelos apresentaram melhor ajuste à biossorção de Cd^{2+} pelo biossorvente controle (BC).

Para o MRCB, os modelos de Temkin e de Sips (Figura 15) apresentaram os coeficientes de determinação mais elevados, R^2 (0,89294 e 0,90721, respectivamente), indicando ajuste aos dados superior ao do BC, além de ter baixos valores de desvio-padrão e χ^2 (Tabela 19).

O modelo de Temkin incorpora um fator que descreve explicitamente as interações entre o adsorvato e a superfície do adsorvente e postula que, devido a essas interações, o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície, desconsiderando concentrações muito baixas ou muito altas (Araújo et al. 2018). O modelo de Sips é um modelo híbrido que combina as características dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas com formação de monocamadas. Este modelo corrige a limitação do modelo de Freundlich para altas concentrações, onde este prevê adsorção ilimitada. Em altas concentrações, o modelo de Sips se comporta como o de Langmuir, prevendo uma capacidade máxima de adsorção, e em baixas concentrações, ele se aproxima do modelo de Freundlich (Foo e Hameed 2010).

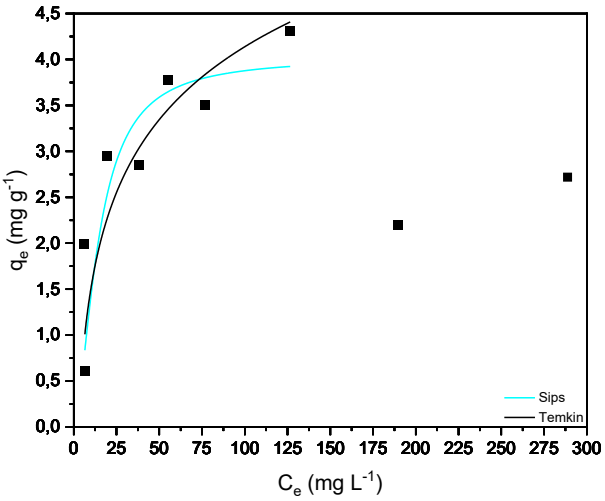


Figura 15. Modelos isotérmicos de Temkin e Sips os quais em relação aos demais modelos apresentaram melhor ajuste à biossorção de Cd^{2+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB).

No caso da biossorção de Cr^{6+}, tanto o BC quanto o MRCB apresentaram melhor ajuste aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson (Figura 16), com coeficientes de determinação (R^2) elevados e baixos valores de qui-quadrado (χ^2), evidenciando a adequação desses modelos aos dados experimentais (Tabela 20).

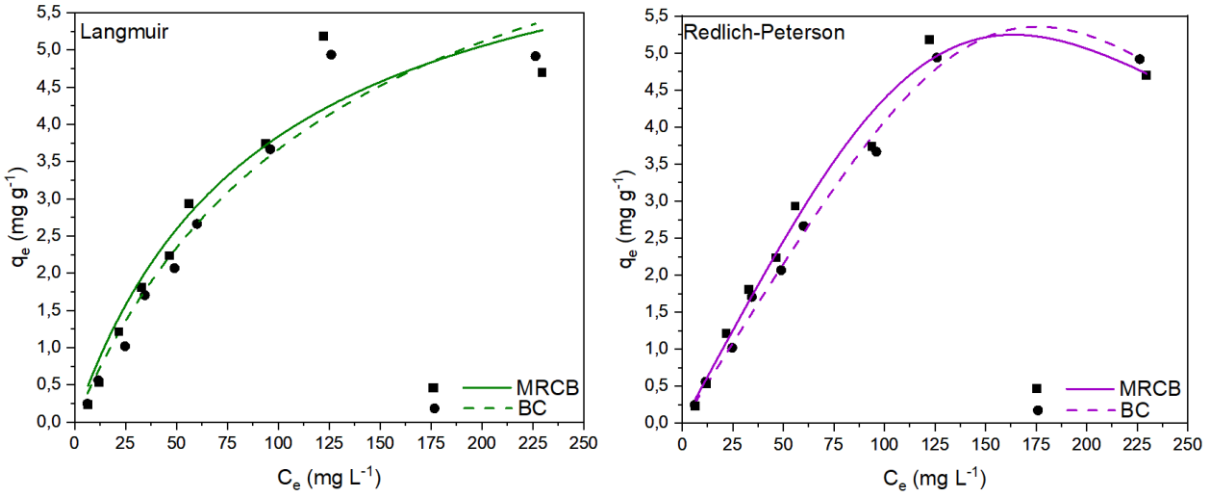


Figura 16. Modelos isotérmicos de Langmuir e Redlich-Peterson, os quais em relação aos demais modelos apresentaram melhor ajuste à biossorção de Cr^{6+} pelo biossorvente controle (BC) e pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB).

Tabela 20. Parâmetros dos modelos de isotermas de *Dubinin-Radushkevich*, *Freundlich*, *Langmuir*, *Redlich-Peterson*, *Sips* e *Temkin* para a biossorção de Cr^{6+} pelo material residual do cultivo do consórcio bacteriano (MRCB) e pelo biossorvente controle (BC). Número de repetições, n = 3. As variações para mais ou para menos de cada parâmetro correspondem ao desvio padrão.

Modelo de Isoterma	BC	MRCB
Dubinin-Radushkevich		
q_m (mg g^{-1})	4,86213±0,37129	4,76313±0,3781
K_{DR} (mol^2 J^{-2})	$2,57118\times10^{-4}\pm5,53195\times10^{-5}$	$1,90556\times10^{-4}\pm4,67364\times10^{-5}$
R (J mol^{-1} K^{-1})	8,314	8,314
T (K)	303,15	303,15
R^2	0,92476	0,91299
χ^2	0,26813	0,3102
Freundlich		
K_F [(mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$]	0,20336±0,0882	0,28194±0,13602
n	1,63376±0,24266	1,8217±0,33927
R^2	0,91451	0,86752
χ^2	0,30469	0,4723
Langmuir		
q_m (mg g^{-1})	8,43239±1,34676	7,3877±1,19048
K_L (L mg^{-1})	0,00769±0,00228	0,01081±0,0036
R^2	0,959	0,93661
χ^2	0,14613	0,22599
Redlich-Peterson		
α_R (L $mg^{-1})^{\beta}$	$1,08385\times10^{-8}\pm6,11328\times10^{-8}$	$4,45726\times10^{-7}\pm1,94698\times10^{-6}$
β	3,38018±1,0254	2,75731±079066
K_{RP} (L g^{-1})	0,04326±0,00204	0,05022±0,00388
R^2	0,99363	0,98418
χ^2	0,0265	0,06578
Sips		
q_m (mg g^{-1})	4,00±2,44823	5,00±0,55055
K_S (L $mg^{-1})^{1/n}$	0,0323±0,08651	$8,22703\times10^{-4}\pm0,00142$
n	1±1,08184	1,85547±0,50151
R^2	0,73215	0,96042
χ^2	1,11367	0,16462
Temkin		
R (J $mol^{-1}K^{-1}$)	8,314	8,314
T (K)	303,15	303,15
B (J mol^{-1})	1707,24183±199,7373	1684,23649±186,0628
K_T (L mg^{-1})	0,11991±0,02745	0,12764±0,02794
R^2	0,91336	0,92201
χ^2	0,30878	0,27802

O modelo de Redlich-Peterson é um modelo empírico de três parâmetros que combina elementos dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo especialmente

versátil por descrever tanto superfícies homogêneas quanto heterogêneas, o que pode justificar seu bom desempenho nos sistemas estudados (Piquet e Matelli 2022). Já o modelo de Langmuir, como discutido anteriormente, pressupõe superfície homogênea e adsorção em monocamada e assume que uma vez que uma molécula ocupa um sítio, não há possibilidade de adsorção adicional nesse local, o que sugere que esse tipo de interação é predominante nos sistemas de remoção de Cr^{6+} por ambos os biossorventes, sobretudo considerando a boa definição dos platôs nas curvas experimentais (Al-Ghouti e Da'Ana 2020).

Embora os modelos de Dubinin-Radushkevich e Temkin também tenham apresentado bons ajustes ($R^2 > 0,91$), os valores mais baixos de χ^2 observados nos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson reforçam sua capacidade de representar adequadamente a distribuição dos dados (Tabela 20). Os valores de q_m estimados para o BC (8,432 mg g^{-1}) e para o MRCB (7,388 mg g^{-1}) no modelo de Langmuir indicam que ambos os materiais possuem boa capacidade de adsorção para Cr^{6+}, embora as interações específicas e a heterogeneidade superficial possam influenciar os mecanismos envolvidos (Omolabake-Abiodun et al. 2023; Araújo et al. 2018).

Os resultados obtidos indicam que diferentes modelos isotérmicos podem descrever satisfatoriamente os dados, a depender do biossorvente e do íon metálico avaliado, refletindo a complexidade dos mecanismos de adsorção e as particularidades estruturais dos materiais utilizados (Al-Ghouti e Da'Ana 2020; Piquet e Matelli 2022). Assim, os dados obtidos reforçam que o comportamento do MRCB como biossorvente varia de acordo com a natureza do íon metálico alvo (Zinicovscaia et al. 2017).

As Tabelas 21 e 22 a seguir apresentam informações que possibilitam comparar o "desempenho" do MRCB com o de outros tipos de biomassas, as quais conforme relatado na literatura, também foram estudadas como adsorventes para íons Cd^{2+} e Cr^{6+}, respectivamente.

Ao analisar o desempenho do MRCB em relação ao de outros biossorventes descritos na literatura, nota-se que sua capacidade de adsorção para Cd^{2+} (4,02 mg g^{-1}) não está entre as mais elevadas, especialmente quando comparada a de microrganismos como *Bacillus xiamenensis* (42,36 mg g^{-1}) e *Streptomyces lunalinharesii* (24,8 mg g^{-1}), que se destacam pela alta capacidade adsortiva em

condições específicas (Javed et al. 2024; Veneu et al. 2012). No entanto, o MRCB apresentou desempenho superior a materiais como a palha de milho imaculada (3,30 mg g^{-1}) (Haris et al. 2022) e teve resultados próximos aos da *Eichhornia crassipes* (7,45 mg g^{-1}) (Saraswat e Raj 2010). Esses dados sugerem que, mesmo não sendo o biossorvente mais eficiente em termos absolutos, o MRCB mostra-se competitivo.

Tabela 21. Capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) de diferentes tipos de biomassa como adsorventes para íons Cd^{2+}.

Biossorvente	**$q_{máx}$ (mg g^{-1})**	**Condições experimentais***	**Citação**
MRCB	**4,02**	**30 °C; 150 rpm; 60 min; C_B = 5,0 g L^{-1}; pH 6,5.**	**Este trabalho**
Bacillus cereus	6,91	60 min; pH 8,0.	Javed et al. (2024)
Bacillus xiamenensis	42,36	60 min; pH 8,0.	Javed et al. (2024)
Eichhornia crassipes	7,45	25 °C; 150 rpm; 120 min; C_B = 2,5 g L^{-1}; C_o = 20 mg L^{-1}; pH 5,0.	Saraswat e Raj (2010)
Palha de milho degradada	9,84	C_B = 400 g L^{-1}; 8 h; pH 5,0.	Haris et al. (2022)
Palha de milho imaculada	3,30	C_B = 400 g L^{-1}; 8 h; pH 5,0.	Haris et al. (2022)
Pteris vittata L. pelletizado	13,51	30 °C; 150 rpm; 120 min; C_B = 20 g L^{-1}; pH 6,0.	Prabhu et al. (2020)
Streptomyces lunalinharesii	24,8	25 °C; pH 5,0.	Veneu et al. (2012)
Talo de milho	20,17	20 °C; pH 7,0.	Birgili et al. (2024)
Resíduos da produção de chá	20,77	25 °C; pH 5,8.	Birgili et al. (2024)
Semente de uva	11,9	20 °C; pH 3,0.	Birgili et al. (2024)

*Algumas variáveis não foram explicitadas pelos autores.

Para Cr^{6+}, os resultados foram ainda mais promissores: o MRCB apresentou uma capacidade adsortiva de 7,39 mg g^{-1}, sendo mais eficaz que o próprio bagaço de

cana-de-açúcar (1,76 mg g^{-1}) (Alomá et al. 2014), e outros materiais vegetais como *Pteris vittata* (1,66 mg g^{-1}) (Prabhu et al. 2020). Embora não tenha superado biossorventes como talo de milho (16,84 mg g^{-1}) (Birgili et al. 2024), é importante considerar que o MRCB é um subproduto residual do cultivo microbiano, sem necessidade de tratamento adicional. Assim, seu uso alia desempenho satisfatório a um forte apelo ambiental e econômico, reforçando seu potencial como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes contaminados por metais pesados.

Tabela 22. Capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) de diferentes tipos de biomassa como adsorventes para íons Cr^{6+}.

Biossorvente	**$q_{máx}$ (mg g^{-1})**	**Condições experimentais***	**Citação**
MRCB	**7,39**	**30 °C; 150 rpm; 60 min; C_B = 15 g L^{-1}; pH 2,0.**	**Este trabalho**
Bacillus cereus	14,15	60 min; pH 2,0.	Javed et al. (2024)
Bacillus xiamenensis	5,69	60 min; pH 2,0.	Javed et al. (2024)
Bagaço de cana-de-açúcar	1,76	150 rpm, C_B = 10 g L^{-1}, 25 °C.	Alomá et al. (2014)
Eichhornia crassipes	4,11	25 °C; 150 rpm; 120 min;C_B = 2,5 g L^{-1}; C_o = 20 mg L^{-1}; pH 5,0.	Saraswat e Raj (2010)
Casca de amendoim	4,08	120 rpm, C_B = 2,0 g L^{-1}, 41,5 °C, pH 8,0	Bayuo et al. (2019)
Casca de laranja	7,14	5 h; 100 rpm; C_B = 22,4 g L^{-1}; pH 2,0.	Ben Khalifa et al. (2019)
Pteris vittata L. Pelletizado	1,66	30 °C; 150 rpm; 120 min; C_B = 20 g L^{-1}; pH 2,0.	Prabhu et al. (2020)
Talo de milho	16,84	80 °C, pH 9,6.	Birgili et al. (2024)
Resíduos da produção de chá	13,32	20 °C; pH 2,0.	Birgili et al. (2024)
Semente de uva	9,16	20 °C; pH 5,0.	Birgili et al. (2024)

*Algumas variáveis não foram explicitadas pelos autores.

5. CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou o potencial promissor do material residual do cultivo de um consórcio bacteriano (MRCB), composto por biomassa bacteriana associada a bagaço de cana-de-açúcar, como biossorvente de baixo custo e ambientalmente amigável para a remoção de cádmio (Cd^{2+}) e crômio hexavalente (Cr^{6+}) de solução aquosa. O desempenho do MRCB foi comparado ao do bagaço de cana-de-açúcar, como biossorvente controle (BC), com base em caracterizações físico-químicas e em ensaios de biossorção conduzidos em batelada.

A otimização dos fatores operacionais permitiu atingir valores preditos de até 97,50 % de remoção de Cd^{2+} com o MRCB, superando o desempenho do BC (78,07 %). Para Cr^{6+}, a remoção predita máxima foi de 57,90 % com o MRCB e 52,55 % com o BC, reforçando o papel da modificação microbiana na melhoria da capacidade adsortiva. A eficiência aprimorada do MRCB pode estar relacionada à maior diversidade de grupos funcionais e à estrutura porosa resultantes da ação microbiana, que propiciou uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção. Para ambos os biossorventes, o pH inicial foi um fator crítico, afetando significativamente tanto a capacidade adsortiva quanto o percentual de remoção de Cd^{2+} e Cr^{6+}. A concentração inicial dos metais e a dose do biossorvente também influenciaram a eficiência do processo, especialmente no caso do MRCB.

Os dados experimentais da biossorção de Cd^{2+} pelo BC foram melhor descritos pelos modelos de isotermas de Dubinin-Radushkevich e Langmuir, enquanto os dados do MRCB ajustaram-se melhor aos modelos de Temkin e Sips. Para Cr^{6+}, os dados de ambos os biossorventes ajustaram-se preferencialmente aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, sugerindo comportamento misto e adsorção em monocamada.

Quanto à cinética, os dados da adsorção de Cd^{2+} por ambos os biossorventes foram melhor representados pelo modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo a predominância de mecanismos de difusão superficial. Para o Cr^{6+}, os modelos de pseudo-segunda ordem e de Weber-Morris se ajustaram aos dados, com intercepto elevado, indicando que além da difusão intrapartícula, o processo envolve etapas de natureza química, como interações específicas com grupos funcionais da biomassa e possíveis reações de troca iônica.

A utilização de resíduos agroindustriais e biomassa bacteriana como biossorventes representa uma alternativa sustentável, economicamente viável e tecnicamente eficaz para a remediação de águas contaminadas com metais pesados. O MRCB, em particular, é um material promissor, ao combinar a adsorção típica dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana com a bioadsorção promovida pela biomassa bacteriana, sem requerer tratamentos adicionais ou custos elevados de produção, promovendo o aproveitamento de resíduos agroindustriais e microbiológicos, alinhado aos princípios da bioeconomia e da sustentabilidade.

6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo demonstrou o potencial do material residual do cultivo de um consórcio bacteriano (MRCB) para a remoção eficiente de Cd^{2+} e Cr^{6+}, abrindo caminho para diversas oportunidades de aprofundamento e desenvolvimento tecnológico. Para o avanço da pesquisa, é importante realizar experimentos em escala piloto, utilizando águas contaminadas reais, a fim de avaliar a eficiência desse biossorvente em condições ambientais e operacionais mais próximas da realidade, além de estimar a viabilidade técnica e econômica para o tratamento de efluentes industriais.

Outro aspecto importante a ser investigado é a regeneração do MRCB após a adsorção e a possibilidade de reutilizá-lo em mais de um ciclo de adsorção, visando avaliar a manutenção da capacidade adsorvente e a redução dos custos operacionais, o que é fundamental para garantir a sustentabilidade e a aplicabilidade em sistemas contínuos de tratamento. Paralelamente, é recomendável ampliar o espectro de contaminantes estudados, testando a capacidade do biossorvente para remover outros metais potencialmente tóxicos, o que pode ampliar o campo de aplicação desse do MRCB.

Por fim, a pesquisa pode explorar mais especificidades do desenvolvimento de biossorventes híbridos, combinando resíduos agroindustriais e biomassa microbiológica, com o objetivo de potencializar a capacidade adsorvente, a seletividade e a resistência mecânica dos biossorventes. Essas investigações podem contribuir como alternativas sustentáveis e economicamente viáveis no tratamento de águas contaminadas, alinhando-se aos desafios ambientais contemporâneos e às demandas por tecnologias verdes e inovadoras.

7. REFERÊNCIAS

Abilio TE, Soares BC, José JC, Milani PA, Labuto G, Carrilho ENVM (2021) Hexavalent chromium removal from water: adsorption properties of *in natura* and magnetic namodified sugarcane bagasse. **Environmental Science and Pollution Research**. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11726-8

Acioly L, Vilar JC, Silveira AB, Almeida FC, Andrade RFS, Campos-Takaki GM (2018) An investigation on the heavy metal tolerance and antibiotic profile of the *Pantoea agglomerans* UCP1320. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences** 6(11): 4145–4151. https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.611.486

Agha HM, Jawad AH, Wilson LD, Alothman ZA (2024) Preparation and characterisation of chitosan/bacterial *Escherichia coli* biocomposite for malachite green dye removal: modeling and optimisation of the adsorption process. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. https://doi.org/10.1080/03067319.2024.2426730

Aguiar ABS, Costa JM, Espirito Santo G, Sancinetti GP, Rodriguez RP (2022) Removal of metals by biomass derived adsorbent in its granular and powdered forms: adsorption capacity and kinetics analysis. **Sustainable Chemistry** 3:535–550. https://doi.org/10.3390/suschem3040033

Akhtar MS, Ali S, Zaman W (2024) Innovative adsorbents for pollutant removal: exploring the latest research and applications. **Molecules** 29:4317. https://doi.org/10.3390/molecules29184317

Al-Ghouti MA, Da'Ana DA (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials** 393:122383. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383

Ali K, Javaid MU, Ali Z, Zaghum MJ, Narayanasamy S (2021) Biomass-Derived Adsorbents for Dye and Heavy Metal Removal from Wastewater. **Adsorption Science & Technology**. https://doi.org/10.1155/2021/9357509

Alomá IC, Rodríguez I, Calero M, Blázquez G (2014) Biosorption of Cr^{6+} from aqueous solution by sugarcane bagasse. **Desalination and Water Treatment** 52(26–28): 5912–5922. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.812521

Aminu D, Oyegoke T, Enuwa OF, Mahmud DA, Galadima MS (2024) Evaluating the adsorption potential of sugarcane bagasse and lemongrass for Chromium (VI) removal in wastewater treatment. **Journal of Environmental Science** 31(3):96–116. https://doi.org/10.52326/jes.utm.2024.31(3).09

Aniagor CO, Aly AA, Mohamed LA, Hashem A (2024) Removal of methylene blue dye from contaminated wastewater using lignocellulosic biomasses: a comparative study. **Waste Management Bulletin** 2:213–225. https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.05.003

Araújo CST, Almeida ILS, Rezende HC, Marcionilio SMLO, Léon JJL, Matos TN (2018) Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum*

lycocarpum) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal** 137:348–354. https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.009

Asare-Donkor NK, Kwaansa-Ansah EE, Opoku F et al. (2015) Concentrations, hydrochemistry and risk assessment of selected heavy metals along the Jimi River and its tributaries in Obuasi, a gold mining enclave in Ghana. **Environmental Systems Research** 4:12. https://doi.org/10.1186/s40068-015-0037-y

Bakatula EN, Richard D, Neculitas MC, Zagury GJ (2018) Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research** 25:7823–7833. https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7

Bayuo J, Pelig-Ba KB, Abukari MA (2019) Adsorptive removal of chromium(VI) from aqueous solution unto groundnut shell. **Applied Water Science** 9:107. https://doi.org/10.1007/s13201-019-0987-8

Ben Khalifa E, Rzig B, Chakroun R, Nouagui H, Hamrouni B (2019) Application of response surface methodology for chromium removal by adsorption on low-cost biosorbent. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 189:18–26. https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2019.03.014

Bhardwaj A, Bansal M, Garima, Wilson K, Gupta S, Dhanawat M (2025) Lignocellulose biosorbents: unlocking the potential for sustainable environmental cleanup. **International Journal of Biological Macromolecules** 294:139497. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139497

Bilba K, Ouensanga A (1996) Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 38:1. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00952-7

Birgili B, Haykiri-Acma H, Yaman S (2024) Biossorção de chumbo, cromo hexavalente e cádmio de solução aquosa por biomassa torrefeita. **International Journal of Environmental Science and Technology** 21:8049–8062. https://doi.org/10.1007/s13762-024-05507-w

Box GEP, Wilson KB (1951) On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)** 13(1):1–45. https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1951.tb00067.x

Brasil (2009) Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. https://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf

Brasil (2011) Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 430, de 13 de maio de 2011. https://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf

Bunde DA (2022) **Efeitos de exposição ao cromo hexavalente (Cr(VI)) e resposta da defesa antioxidante em *Exiguobacterium indicum* HG8: estresse oxidativo e potencial de bioacumulação**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Bushnell LD, Haas HF (1941) The utilization of certain hydrocarbons by microorganisms. **Journal of Bacteriology** 41:653-673. https://doi.org/10.1128/jb.41.5.653-673.1941

Carvalho JTT, Milani PA, Consonni JL, Labuto G, Carrilho ENVM (2021) Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research** 28:24744–24755. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11345-3

Carvalho MAR, Botero WG, de Oliveira LC (2022) Natural and anthropogenic sources of potentially toxic elements to aquatic environment: a systematic literature review. **Environmental Science and Pollution Research** 29:51318–51338. https://doi.org/10.1007/s11356-022-20980-x

CETESB (2022) Ficha de informação toxicológica – cádmio. São Paulo. https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cadmio.pdf

CETESB (2022) Ficha de informação toxicológica – crômio. São Paulo. https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cromio.pdf

Chakraborty R, Renu K, Eladl MA, Kumar S, Singh S (2022) Mechanism of chromium-induced toxicity in lungs, liver, and kidney and their ameliorative agents. **Biomedicine & Pharmacotherapy** 181:117629. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.117629

Chang J-S, Law R, Chang C-C (1997) Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of Pseudomonas aeruginosa PU21. **Water Research** 31:1651-1658. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00008-0

Cohen ER, Rocha-Filho RC, Fausto R (coords.) (2018) Grandezas, unidades e símbolos em físico-química. **Sociedade Brasileira de Química**, São Paulo, 272 p. ISBN 978-85-64099-19-7

Constâncio MTL, Sacco LP, Campanharo JC, Castellane TCL, Souza ACO, Weiss B, Varani AM, Alves LMC. Exploring the potential of two bacterial consortia to degrade cellulosic biomass for biotechnological applications. **Current Microbiology**, 77, 1–11 (2020). https://doi.org/10.1007/s00284-020-02136-7

Costa Filho MC da, Pontes Neto AMA, Martelli MC (2022) The use of zeolitic compounds as adsorbents for the removal of heavy metals (Pb, Cu, Cr and Mn): a review. **Research, Society and Development** 11:e250111638159. https://doi.org/10.33448/rsd-v11i16.38159

D'Agostino RB, Belanger A, D'Agostino Jr RB (1990) A Suggestion for Using Powerful and Informative Tests of Normality. **The American Statistician** 44:316–321. https://doi.org/10.1080/00031305.1990.10475751

Das J, Sarkar A, Sil PC (2015) Hexavalent chromium induces apoptosis in human liver (HepG2) cells via redox imbalance. **Toxicology Reports** 2:600–608. https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2015.03.013

European Union (2012) Commission Staff Working Document European Overview (1/2): Accompanying the Document Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the Implementation of the Water Framework Directive (2000/60/EC) River Basin Management Plans. SWD/2012. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52012SC0379

Fenti A, Chianese S, Iovino P, Musmarra D, Salvestrini S (2020) Cr(VI) sorption from aqueous solution: a review. **Applied Sciences** 10:6477. https://doi.org/10.3390/app10186477

Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EGP, Portugal LA, dos Reis PS, Souza AS, dos Santos WNL. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, *597*(2), 179–186. https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011

Fiorentini EF, Bonilla-Petriciolet A, Escudero LBV (2025). Graphene oxide functionalized with L-asparagine applied to crystal violet dye removal from water and wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, 32, 89–101. https://doi.org/10.1007/s11356-024-35733-1

França AA de, Cabral AMD, Vale P de ACB do, Oliveira ADM de, Carvalho FFR de, Medeiros AN de, Santos GC de L (2023) Experimental design used in the evaluation of milk production. **Research, Society and Development** 12:e17612441125. https://doi.org/10.33448/rsd-v12i4.41125

Gadd GM (2009) Fungal metal biosorption. In: Gadd GM (ed) Fungi in Bioremediation. **Cambridge University Press**, Cambridge, 403–422

Garg U, Kaur MP, Jawa GK, Sud D, Garg VK (2008) Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials** 154:1149-1157. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.040

Gaur VK, Sharma P, Gaur P, Varjani S, Ngo HH, Guo W (2021) Sustainable mitigation of heavy metals from effluents: Toxicity and fate with recent technological advancements. **Environmental Science and Pollution Research** 28(6):7297–7313. https://doi.org/10.1080/21655979.2021.1978616

Genchi G, Sinicropi MS, Lauria G, Carocci A, Catalano A (2020) The effects of cadmium toxicity. International **Journal of Environmental Research and Public Health** 17(11):3782. https://doi.org/10.3390/ijerph17113782

Ghoneim MM, El-Desoky HS, El-Moselhy KM, Amer A, El-Naga EHA, Mohamedein LI, Al-Prol AE (2014) Removal of cadmium from aqueous solution using marine green algae, Ulva lactuta. **Egyptian Journal of Aquatic Research** 40:235-242. https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.08.005

Hamid NHA, Rushdan AI, Nordin AH, Husna SMN, Norrahim MNF, Cavaleiro VF, Tahir MIHM, Li GX, Quan TL, Abdullah AM (2024) A state-of-art review on the sustainable

technologies for cadmium removal from wastewater. **Water Reuse** 14:312–341. https://doi.org/10.2166/wrd.2024.143

Haris M, Hamid Y, Wang L, Wang M, Yashir N, Su F, Saleem A, Guo J, Li Y (2022). Cd diminution through microbial mediated degraded lignocellulose maize straw: Batch adsorption and bioavailability trials. **Journal of Environmental Management**, 298, 114042. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114042

Hegazy GE, Soliman NA, Ossman ME et al (2023) Isotherm and kinetic studies of cadmium biosorption and its adsorption behaviour in multi-metals solution using dead and immobilized archaeal cells. **Scientific Reports** 13:2550. https://doi.org/10.1038/s41598-023-29456-5

Hlihor RM, Favier L, Simion AI, Gavrilescu M (2014) Recent advances in biosorption of heavy metals: support tools for biosorption equilibrium, kinetics and mechanism. **Environmental Engineering and Management Journal**, 20(4), 537–556

Hossan S, Hossain S, Islam MR, Kabir MH, Ali S, Islam MS, Imran KM, Moniruzzaman M, Jahan MT, Parvez AK, Mahmud ZH (2020). Bioremediation of hexavalent chromium by chromium resistant bacteria reduces phytotoxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 17, 6013. https://doi.org/10.3390/ijerph17176013

Hou Y, Cheng K, Li Z, Ma X, Wei Y, Zhang L, Wang Y (2015) Biosorption of cadmium and manganese using free cells of klebsiella sp. isolated from waste water. **PLoS ONE** 10:e0140962. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140962

Hu S, Wei Z, Liu T et al (2024) Adsorption of Hg2+/Cr6+ by metal-binding proteins heterologously expressed in Escherichia coli. **BMC Biotechnology** 24:15. https://doi.org/10.1186/s12896-024-00842-9

Huang MS, Pan J, Zheng LP (2001) Removal of heavy metals from aqueous solutions using bacteria. **Journal of Shanghai University** 5:253-259. https://doi.org/10.1007/s11741-996-0035-4

Huang H, Jia Q, Jing W, Dahms H-U, Wang L (2020) Screening strains for microbial biosorption technology of cadmium. **Chemosphere** 251:126428. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126428

Hummadi KK, Zhu L, He S (2023) Bioadsorption of heavy metals from aqueous solution using ZnO modified date pits. **Scientific Reports** 13:22779. https://doi.org/10.1038/s41598-023-50278-y

International Agency for Research on Cancer - IARC (2012) Chromium (VI) compounds. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans** 100C. Lyon: IARC. https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012

Iwuozor KO, Oyekunle IP, Oladunjoye IO, Ibitogbe EM, Olorunfemi TS (2022) A review on the mitigation of heavy metals from aqueous solution using sugarcane bagasse. **Sugar Tech** 24:1167–1185. https://doi.org/10.1007/s12355-021-01051-w

Javed S, Ali A, Alam S, Rafique M, Gul B, Chaudhary HJ, Santali EY (2024) Biosorption of cadmium and chromium from wastewater using Bacillus xiamenensis and Bacillus cereus isolated from the sugarcane rhizosphere. **ACS ES&T Water** 4:9. https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00406

Kerrou M, Bouslamti N, Raada A, Elanssari A, Mrani V, Slimani MS (2021) The Use of Sugarcane Bagasse to Remove the Organic Dyes from Wastewater. **International Journal of Analytical Chemistry**. https://doi.org/10.1155/2021/5570806

Khan MTA, Hassan SHA, Al-Battashi H, Abed RMM (2025) Biosorption of hexavalent chromium using algal biomass: Isotherm and kinetic studies. **Algal Research** 85:103867. https://doi.org/10.1016/j.algal.2024.103867

Kumar A, Mukherjee G, Ahuja V, Gupta S, Tarighat MA, Abdi G (2024) Biosorption and transformation of cadmium and lead by Staphylococcus epidermidis AS-1 isolated from industrial effluent. **BMC Microbiology** 24:420. https://doi.org/10.1186/s12866-024-03568-y

Lau AMP, Ferreira FJFF, Rosa Filho EF (2024) Impact analysis of soil, surface and groundwater in tannery area, southern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, 141:104932. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2024.104932

Licona-Aguilar ÁI, Torres-Huerta AM, Domínguez-Crespo MA, Palma-Ramírez D, Conde-Barajas E, Negrete-Rodríguez MXL, Rodríguez-Salazar AE, García-Zaleta DS (2022) Reutilization of waste biomass from sugarcane bagasse and orange peel to obtain carbon foams: Applications in the metal ions removal. **Science of the Total Environment** 831:154883. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154883

Liu C, Zhang H-X (2022) Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 10:107393. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107393

Long J, Yu M, Xu H, Huang S, Wang Z, Zhang X-X (2021). Characterization of cadmium biosorption by inactive biomass of two cadmium-tolerant endophytic bacteria Microbacterium sp. D2-2 and Bacillus sp. C9-3. **Ecotoxicology**, 30, 1419–1428. https://doi.org/10.1007/s10646-021-02363-z

Lopes WA, Fascio M (2004) Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova** 27:670-673. https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400025

Mahmood-ul-Hassan M, Suthar V, Rafique E, Ahmad R, Yasin M (2015) Sorption kinetics of cadmium, chromium and lead on chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw. **Environmental Monitoring and Assessment** 187:470. https://doi.org/10.1007/s10661-015-4692-2

Manjuladevi M, Sri OM (2017) Heavy metals removal from industrial wastewater by nano adsorbent prepared from Cucumis melo peel activated carbon. **Journal of Nanomedicine Research** 5:00102. https://doi.org/10.15406/jnmr.2017.05.00102

Ministério da Saúde (2021) Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da União 1:119, 7 maio 2021.

Mohadi R, Hermansyah H, Hariani PL, Hanafiah Z, Zulkifli H (2017) Kinetic and Thermodynamic Study Removal of Co(II) Using Biosorbent Spirulina sp. in Aqueous Solution. **Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry** 2:3. https://doi.org/10.24845/ijfac.v2.i3.83

Mohapatra RK, Parhi PK, Pandey S, Bindhani BK, Thatoi H, Panda CR (2019) Active and passive biosorption of Pb(II) using live and dead biomass of marine bacterium Bacillus xiamenensis PbRPSD202: Kinetics and isotherm studies. **Journal of Environmental Management** 247:121-134. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.073

Montgomery DC (2017) Design and Analysis of Experiments. 9 ed. **Hoboken: Wiley.** https://bcs.wiley.com/he-bcs/Books?action=index&itemId=1119320933&bcsId=10790

Nascimento RF do, Lima ACA de, Vidal CB, Melo D de Q, Raulino GSC (2020) Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2 ed. Fortaleza: **Imprensa Universitária da UFC**. ISBN: 978-65-990722-7-7.

Nascimento JS dos, Batista LG, Barbosa WF, Belo LP, Silva JF da, Costa GH da S, Emiliano PC (2024) Data transformations for ANOVA assumption violations in agrarian sciences subfields: a systematic review, simulation study, and practical guidelines. **Revista Delos** 17:e2782. https://doi.org/10.55905/rdelosv17.n61-138

Nasser SM, Moussa MA, Trari M (2024) Understanding the rate-limiting step adsorption kinetics onto biomaterials for mechanism adsorption control. **J Biomater Appl**. https://doi.org/10.1177/14686783241226858

Nieder R, Benbi DK (2024). Potentially toxic elements in the environment – a review of sources, sinks, pathways and mitigation measures. **Reviews on Environmental Health**, 39(3), 561–575. https://doi.org/10.1515/reveh-2022-0161

Okoro HK, Orosun MM, Oriade FA, Momoh-Salami TM, Ogunkunle CO, Adeniyi AG, Zvinowanda C, Ngila JC (2023) Potentially Toxic Elements in Pharmaceutical Industrial Effluents: A Review on Risk Assessment, Treatment, and Management for Human Health. **Sustainability** 15(8):6974. https://doi.org/10.3390/su15086974

Omolabake-Abiodun OA, Oluwaseun O, Oladayo OK, Omogun A, George AA, Opatola E, Orah RF, Isukuru EJ, Ede IC, Oluwayomi OT, Okolie JA, Omotayo IA (2023) Remediation of Heavy Metals Using Biomass-Based Adsorbents: Adsorption Kinetics and Isotherm Models. **Clean Technologies** 5:934-960. https://doi.org/10.3390/cleantechnol5030047

OriginLab (2024). *Origin User Guide 2024*. OriginLab Corporation. https://www.originlab.com/doc/user-guide

Othman AR, Imron MF, Ismail N'I, Kamaruzzaman MA, Sheikh Abdullah SR, Al-Baldawi IA, Kurniawan SB, Wan Jusoh HH, Ismail A, Abu Hasan H (2025). Biosorption of hexavalent chromium in aqueous solution by Bacillus cereus. **Environmental Technology & Innovation,** 37, 104015. https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104015

Ott RL, Longnecker M (2015) An Introduction to Statistical Methods and Data Analysis. 7 ed. Boston: **Cengage Learning**. https://archive.org/details/introductiontost0000ottl_7edi/mode/2up

Ozdemir G, Ozturk T, Ceyhan N, Isler R, Cosar T (2003) Heavy metal biosorption by biomass of Ochrobactrum anthropi producing exopolysaccharide in activated sludge. **Bioresour Technol** 90:71-74. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00088-9

Ozdemir G, Ceyhan N, Ozturk T, Akirmak F, Cosar T (2004) Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by Pantoea sp. TEM18. **Chemical Engineering Journal** 102:249-253. https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.01.032

Parades-Aguilar J, Agustin-Salazar S, Cerruti P, Ambrogi V, Calderon K, Gamez-Meza N, Medina-Juarez LA (2025) Agro-industrial wastes and their application perspectives in metal decontamination using biocomposites and bacterial biomass: a review. **World Journal of Microbiology and Biotechnology** 41:16. https://doi.org/10.1007/s11274-024-04227-0

Part F, Zecha G, Causon T, Sinner E-K, Huber-Humer M (2015) Current limitations and challenges in nanowaste detection, characterisation and monitoring. **Waste Management** 43:407-420. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.035

Pham VHT, Kim J, Chang S, Chung W (2022) Bacterial biosorbents, an efficient heavy metals green clean-up strategy: prospects, challenges, and opportunities. **Microorganisms** 10:610. https://doi.org/10.3390/microorganisms10030610

Piccoli V, Gonçalves GR dos, Cipriano DF, Freitas J, Schettino Jr MÂ (2020). Production of Phosphorus-Containing Activated Carbons From Coffee Husk and Application in Adsorption Processes. **Revista Virtual de Química**, 12(1), 75-88. https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200008

Pierangeli MAP, Guilherme LRG, Curi N, Silva MLN, Lima JM, Costa ETS (2005) Effect of pH on cadmium adsorption and desorption in Brazilian Oxisols. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 29:523-532. https://doi.org/10.1590/S0100-06832005000400005

Piquet ABM, Martelli MC (2022) Bioadsorbents produced from organic waste for dye removal: a review. **Research, Society and Development** 11:e27311326506. https://doi.org/10.33448/rsd-v11i3.26506

Prabhu SG, Srinikethan G, Hegde S (2020). Pelletization of pristine Pteris vittata L. pinnae powder and its application as a biosorbent of Cd(II) and Cr(VI). SN **Applied Sciences**, 2(1), 132. https://doi.org/10.1007/s42452-019-1906-1

PubChem Database. Cadmium (2023). **National Center for Biotechnology Information**. Available at: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cadmium

Qasem NAA, Mohammed RH, Lawal DU (2021) Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. **npj Clean Water** 4:36. https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0

Rahimzadeh MR, Rahati Rahimzadeh M, Kazemi S, Moghadamnia A-A (2017) Cadmium toxicity and treatment: An update. **Caspian Journal of Internal Medicine** 8(3):135–145. https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135

Rahman Z, Singh VP (2020) Bioremediation of toxic heavy metals (THMs) contaminated sites: concepts, applications and challenges. **Environmental Science and Pollution Research** 27:27563–27581. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08903-0

Raj V, Chauhan MS, Pal SL (2022) Potential of sugarcane bagasse in remediation of heavy metals: a review. **Chemosphere** 307:135825. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135825

Raj D, Maiti SK (2020). Sources, bioaccumulation, health risks and remediation of potentially toxic metal(loid)s (As, Cd, Cr, Pb and Hg): an epitomised review. **Environmental Monitoring and Assessment**, 192, 108. https://doi.org/10.1007/s10661-019-8060-5

Ramrakhiani L, Ghosh S, Majumdar S (2016) Surface Modification of Naturally Available Biomass for Enhancement of Heavy Metal Removal Efficiency, Upscaling Prospects, and Management Aspects of Spent Biosorbents: A Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology** 180:41–78. https://doi.org/10.1007/s12010-016-2083-y

Razali NM, Wah YB (2011) Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors, and Anderson-Darling tests. **Journal of Statistical Modeling and Analytics** 2:21–33. https://www.api.semanticscholar.org/CorpusID:18639594

Redha AA (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. **Arabian Journal of Basic and Applied Sciences**, 27(1), 183–193. https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1756177

Richards S, Dawson J, Stutter M (2019). The potential use of natural vs commercial biosorbent material to remediate stream waters by removing heavy metal contaminants. **Journal of Environmental Management**, 231, 275-281. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.019

Rodríguez-Díaz JM, Prieto García JO, Bravo Sánchez LR, Silva MGC, Silva VL, Arteaga-Pérez LE (2015) Comprehensive characterization of sugarcane bagasse ash for its use as an adsorbent. **Bioenergy Res**. https://doi.org/10.1007/s12155-015-9646-6

Rodrigues AC (2021) Response Surface Analysis: A Tutorial for Examining Linear and Curvilinear Effects. **Revista de Administração Contemporânea** 25:6. https://doi.org/10.1590/1982-7849rac2021200293.en

Saffarian F, Hosseini SA, Roozbahani MM, Etminan A (2024). Evaluation of heavy metal fixation ability from drilling waste of oil and gas wells using treated sugarcane bagasse. **Frontiers in Environmental Science**, 12. https://doi.org/10.3389/fenvs.2024.1402618

Sahu D, Pervez S, Karbhal I, Tamrakar A, Mishra A, Verma SR, Deb MK, Ghosh KK, Pervez YF, Shrivas K, Satnami ML (2024) Applications of different adsorbent materials for the removal of organic and inorganic contaminants from water and wastewater – a review. **Desalination and Water Treatment** 317:100253. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100253

Santos FA dos, Pires MJR, Cantelli M (2011) Treatment of effluent from galvanoplasty by biosorption of chromium and iron with cone scales from the *Araucaria angustifolia*. **Revista Escola de Minas**, 64(4):499–504. https://doi.org/10.1590/S0370-44672011000500016

Santos BAP dos, Dall'Oglio EL, Siqueira AB de, Vasconcelos LG de, Morais EB de (2022) Chemically activated sugarcane bagasse for biosorption of ibuprofen from aqueous solution. **Matéria (Rio J**.) 27:e13186. https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1386

Saraswat S, Rai JPN (2010). Heavy metal adsorption from aqueous solution using Eichhornia crassipes dead biomass. **International Journal of Mineral Processing,** 94(3-4), 203–206. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.02.006

Saravanan A, Kumar PS, Yaashikaa PR, Karishma S, Jeevanantham S, Swetha S (2021) Mixed biosorbent of agro waste and bacterial biomass for the separation of Pb(II) ions from water system. **Chemosphere** 277:130236. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130236

Saravanan A, Kumar PS, Hemavathy RV, Jeevanantham S, Harikumar P, Priyanka G, Devakirubai DRA (2022) A comprehensive review on sources, analysis and toxicity of environmental pollutants and its removal methods from water environment. **Science of the Total Environment** 812:152456. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152456

Scimeca M, Bischetti S, Lamsira HK, Bonfiglio R, Bonanno E (2018) Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. **European Journal of Histochemistry** 62:2841. https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841

Shabbirahmed AM, Haldar D, Dey P, Patel AK, Singhania RR, Dong C-D, Purkait MK (2022) Sugarcane bagasse into value-added products: a review. **Environmental Science and Pollution Research** 29:62785–62806. https://doi.org/10.1007/s11356-022-21889-1

Shahriari T, Mehrdadi N, Tahmasebi M (2019) Study of cadmium and nickel removal from battery industry wastewater by using α–Fe_2O_3 nanoparticles. **Pollution** 5(3):515–524. https://doi.org/10.22059/poll.2018.268193.530

Shapiro SS, Wilk MB (1965) An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). **Biometrika** 52:591–611. http://links.jstor.org/sici?sici=0006-3444%28196512%2952%3A3%2F4%3C591%3AAAOVTF%3E2.0.CO%3B2-B

Silva GH (2024) **Estudo da co-digestão anaeróbia de biomassa vegetal e dejeto bovino: avaliação da produção de biogás e do cultivo de microalgas no digestato.** 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. DOI: https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.566

Siqueira TCA, Silva IZ, Rubio AJ, Bergamasco R, Gasparotto F, Paccola EAS, Yamaguchi NU (2020) Sugarcane Bagasse as an Efficient Biosorbent for Methylene Blue Removal: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. **International Journal of Environmental Research and Public Health** 17:526. https://doi.org/10.3390/ijerph17020526

Souza CCD, Suzuki KN, Latini RM, Canesin FDP, Teixeira AMRDF, Bernedo AVB (2021) Study of physico-chemical properties in the evaluation of adsorption in biochar produced from leaves of amendoeira-da-praia. **Engenharia Sanitária e Ambiental** 26:171-179. https://doi.org/10.1590/S1413-415220180079

Sutherland C, Chittoo BS, Samlal A (2023) The status of scientific development on the application of biosorption of heavy metals at laboratory and pilot-scale: a review. **Desalination and Water Treatment** 299:13–49. https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29699

Teschke R (2022) Aluminum, arsenic, beryllium, cadmium, chromium, cobalt, copper, iron, lead, mercury, molybdenum, nickel, platinum, thallium, titanium, vanadium, and zinc: Molecular aspects in experimental liver injury. **International Journal of Molecular Sciences**, 23(20), 12213. https://doi.org/10.3390/ijms232012213

Thanikaivelan P, Raghava Rao J, Unni Nair B, Ramasami T (2005) Recent trends in leather making: Processes, problems, and pathways. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 35(1):37–79. https://doi.org/10.1080/10643380590521436

Tyagi U, Anand N (2024) Sustainable and low-cost biomass derived adsorbents for the removal of toxic contaminants from wastewater: approaches and future perspective. **Waste Management Bulletin** 2:308–325. https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.05.010

United States (1972) Federal Water Pollution Control Act (Clean Water Act), 33 U.S.C. §1251 et seq. https://www.epa.gov/laws-regul

Van'T Klooster, H.A. (1988). Chemometrics in Environmental Analytical Chemistry. **Springer** 416–429. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2989-0_52

Vargas VMM, Dalmolin C, Pezzin SH, Oliveira MM, Peralta-Zamora P (2018) A Polianilina no Cenário Ambiental: Uma Abordagem Sobre Fotocatálise Heterogênea. **Química Nova** 41:315-325. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170175

Veneu DM, Pino GAH, Torem ML, Saint'Pierre TD. (2012). Remoção biossortiva de cádmio de soluções aquosas usando uma cepa de Streptomyces lunalinharesii. **Minerals Engineering**, 24(13), 1467–1470. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.08.005

Vijayaraghavan K, Yun Y-S (2008) Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances** 26:266–291. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002

Wang J, Chen C (2009) Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances** 27:195–226. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002

Weiss B, Souza ACO, Constancio MTL, Alvarenga DO, Pylro VS, Alves LMC, Varani AM (2021) Unraveling a lignocellulose-decomposing bacterial consortium from soil associated with dry sugarcane straw by genomic-centered metagenomics. **Microorganisms** 9:995. https://doi.org/10.3390/microorganisms9050995

World Health Organization (WHO) (2022) Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization. https://apps.who.int/iris/handle/10665/352532

Zhang W, Diao C, Wang L (2023) Degradation of lignin in different lignocellulosic biomass by steam explosion combined with microbial consortium treatment. **Biotechnology for Biofuels**, 16:55. https://doi.org/10.1186/s13068-023-02306-2

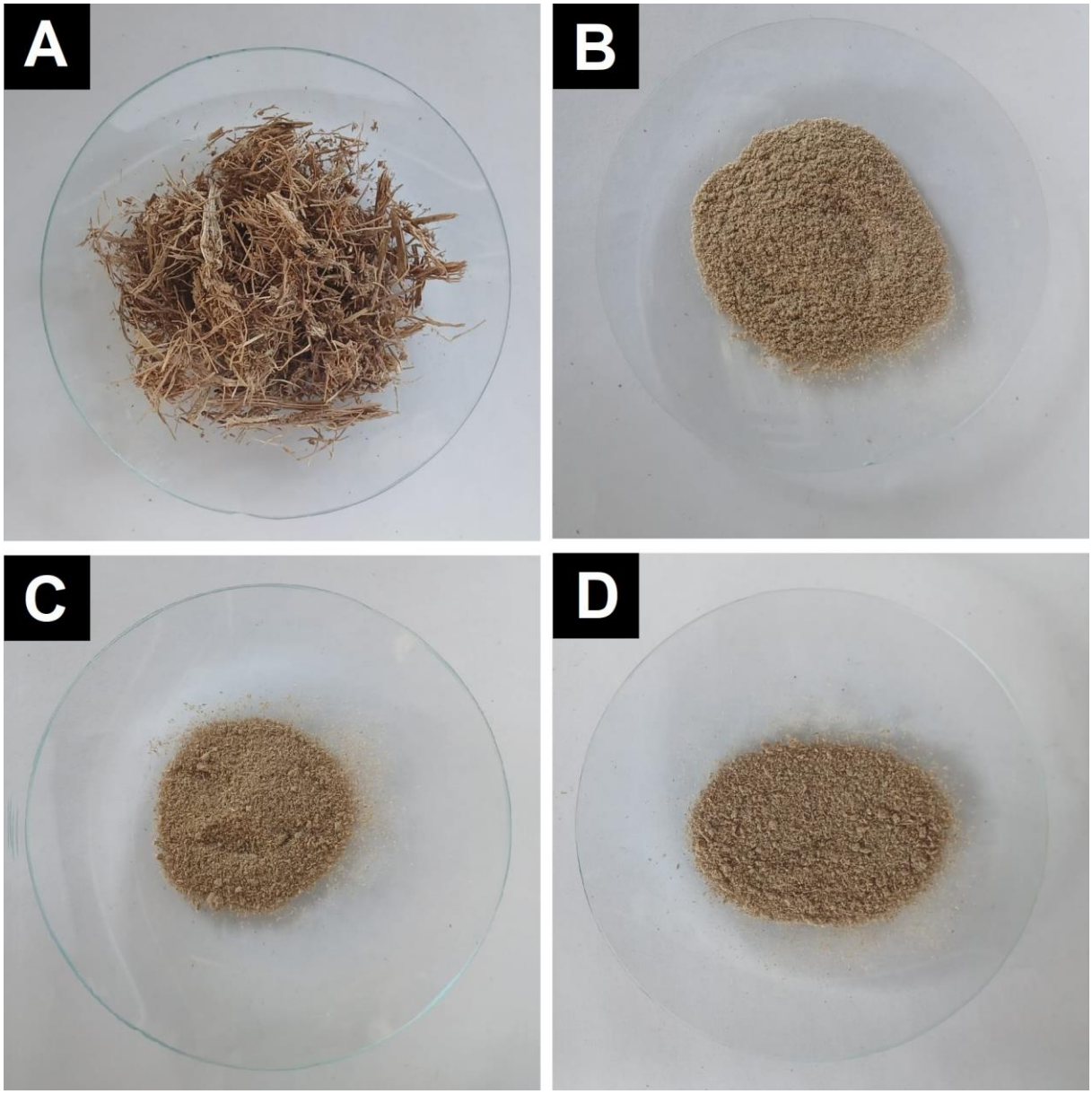
Zinicovscaia I, Yushin N, Rodlovskaya E, Kamanina I (2017) Biosorption of lead ions by cyanobacteria Spirulina platensis: kinetics, equilibrium and thermodynamic study. **Nova Biotechnologica et Chimica**, 16(2):105–112. https://doi.org/10.1515/nbec-2017-0015

Znad H, Awual MR, Martini S (2022). The utilization of algae and seaweed biomass for bioremediation of heavy metal-contaminated wastewater. **Molecules**, 27(4), 1275. https://doi.org/10.3390/molecules27041275

Zoroddu, MA, Aaseth, J, Crisponi, G, Medici, S, Peana, M, Nurchi, VM (2019). Essential metals for humans: A brief overview. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 195, 120–129. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.03.013

APÊNDICES

Apêndice 1. Bagaço de cana-de-açúcar: bruto (A); após processamento envolvendo lavagem, secagem, moagem e separação granulométrica (B); após incubação em meio de cultivo BHB sem a inoculação do consórcio bacteriano (C) e com o consórcio inoculado (D).



Apêndice 2A. Concentrações de Cd^{2+} nas soluções padrões, usadas para obtenção das curvas de calibração relacionadas à quantificação deste analito por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-acetileno.

Curva	Cd^{2+} (mg L^{-1})	Equação polinomial	R^2
1	0,50; 1,00; 2,00	$y = 1{,}3\times10^{-3}x^2 + 6\times10^{-2}x + 3{,}7\times10^{-3}$	1
2	2,00; 4,00; 8,00; 12,00	$y = -\,3\times10^{-4}x^2 + 3{,}65\times10^{-2}x + 1{,}9\times10^{-3}$	1
3	5,00; 10,00; 25,00; 50,00; 75,00	$y = -\,2\times10^{-5}x^2 + 6{,}8\times10^{-3}x + 2{,}5\times10^{-3}$	1

Apêndice 2B. Concentrações de Cr^{6+} nas soluções padrões, usadas para obtenção das curvas de calibração relacionadas à quantificação deste analito por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-acetileno.

Curva	Cr^{6+} (mg L^{-1})	Equação polinomial	R^2
1	2,00; 4,00; 8,00; 12,00	$y = -3\times10^{-4}x^2 + 2{,}16\times10^{-2}x + 2{,}1\times10^{-3}$	1
2	10,00; 20,00; 40,00; 70,00	$y = 2\times10^{-6}x^2 + 2{,}3\times10^{-3}x + 6\times10^{-4}$	0,999
3	10,00; 20,00; 40,00; 80,00; 120,00	$y = -4\times10^{-6}x^2 + 2{,}4\times10^{-3}x + 5{,}7\times10^{-3}$	1
4	13,00; 17,00; 26,00; 45,00; 80,00	$y = -1\times10^{-5}x^2 + 5{,}3\times10^{-3}x + 4{,}49\times10^{-2}$	0,999