



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**



ALINCE LAURA MODESTO LIMA

**ADSORÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE POR NANOCOMPÓSITO
MAGNÉTICO DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Jaboticabal – SP
2026

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ADSORÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE POR NANOCOMPÓSITO
MAGNÉTICO DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

ALINCE LAURA MODESTO LIMA

Orientador: Prof^a. Dr^a. Luciana Maria Saran

Trabalho apresentado à Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias -
UNESP, Câmpus de Jaboticabal, para
graduação em ENGENHARIA
AGRONÔMICA.

Jaboticabal - SP
Fevereiro/2026

L732a

Lima, Alinec Laura Modesto

Adsorção de crômio hexavalente por nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar / Alinec Laura Modesto Lima. -- Jaboticabal, 2026

88 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Agrônômica) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal

Orientadora: Luciana Maria Saran

1. Chromium. 2. Adsorção. 3. Nanocompósitos. 4. Cana-de-açúcar. 5. Biomassa vegetal. I. Título.

Alinec Laura Modesto Lima

**ADSORÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE POR NANOCOMPÓSITO
MAGNÉTICO DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, para obtenção do título de Bacharel em **Engenharia Agrônômica**.


Orientador: Profa. Dra. Luciana Maria Saran

Coorientador (se houver):


Área de Concentração: Química Ambiental/Biorremediação.

Trabalho aprovado em 12/02/2026


Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **LUCIANA MARIA SARAN**
Data: 12/02/2026 14:10:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Luciana Maria Saran
UNESP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Campus de Jaboticabal.

Documento assinado digitalmente
 **MARCILIO VIEIRA MARTINS FILHO**
Data: 20/02/2026 13:33:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcílio Vieira Martins Filho
UNESP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Campus de Jaboticabal.

Documento assinado digitalmente
 **TERESA CRISTINA TARLE PISSARRA**
Data: 20/02/2026 17:12:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Teresa Cristina Tarle Pissarra
UNESP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Campus de Jaboticabal.

Documento assinado digitalmente
 **HIRASILVA BORBA**
Data: 11/03/2026 08:40:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Hirasilva Borba
Chefe do Departamento

OFERECIMENTOS E AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Sílvia Aparecida e Antônio Roberto, por todo incentivo, esforço e dedicação para que eu pudesse cursar o ensino superior. Mesmo diante de dificuldades, nunca mediram esforços para que eu chegasse até aqui. Foram meu apoio constante, meu alicerce e minha maior motivação em todos os momentos desta jornada. Agradeço também aos meus tios, José e Edna, que me acompanharam durante o processo do vestibular, tornando possível a oportunidade de ingressar no ensino superior.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Luciana Maria Saran, deixo meu sincero reconhecimento pela confiança e por ter me acolhido como orientanda em um momento tão desafiador quanto a pandemia da Covid-19. Mesmo com as limitações impostas pela distância e falta de experiência, ela acreditou no meu potencial, ofereceu suporte constante e contribuiu de forma essencial para a realização deste trabalho, minha gratidão é imensa. Agradeço ainda às colegas de laboratório, Bianca, Daiane e Michelle, com quem tive o prazer de compartilhar experiências durante as iniciações científicas, a colaboração diária foi fundamental para o desenvolvimento e a conclusão deste trabalho.

À minha república, Chá-na-Brasa, deixo meu carinho especial por ter sido uma segunda família ao longo desses anos. A convivência, o apoio emocional, e a força nos momentos difíceis contribuíram profundamente para a minha formação pessoal e profissional.

Agradeço aos meus amigos Lívia, Ernesto e Sophia, pela amizade sincera, o apoio de vocês foi essencial para que eu me mantivesse firme e pudesse concluir esta etapa tão importante da minha vida.

À PROPE - Pró-Reitoria de Pesquisa da UNESP pelas bolsas de iniciação concedidas (Proposta N. 1639 – Edital 1/2020 - PIBIC e Proposta N. 4245 – Edital 04/2021 – PIBIC).

RESUMO

Há poucos relatos na literatura de estudos envolvendo o emprego da palha de cana-de-açúcar modificada quimicamente ou nanomodificada como bioissorvente para adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos, como o crômio hexavalente, Cr(VI), de soluções. O presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial da palha da cana-de-açúcar impregnada com nanopartículas de magnetita (NPM) para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Foram realizadas a síntese de NPM, a preparação do nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM), a determinação do ponto de carga zero (PCZ) deste material e a sua caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O nanocompósito exibiu PCZ em pH 6,94; o espectro de FTIR apresentou bandas típicas de grupos funcionais, como hidroxila e carbonila, e banda em 618 cm^{-1} , possivelmente relacionada ao estiramento de Fe–O típico da magnetita (Fe_3O_4). Nos ensaios de bioissorção, realizados em batelada, os maiores percentuais de remoção de Cr(VI) foram obtidos em pH 1,0 e 2,0. A maior concentração de Cr(III) em solução, resultante da redução do Cr(VI) pelo nanocompósito, ocorreu em pH 1,26. O percentual máximo de remoção do Cr(VI) foi 77,3 %, em solução contendo $166\text{ mg Cr(VI) L}^{-1}$, pH 2,0 e 25 g L^{-1} de PCAN-NPM. O modelo de isoterma de Freundlich foi o que descreveu melhor a bioissorção de Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM.

Palavras-chave: Biorremediação; bioissorção; metal pesado; resíduo lignocelulósico; adsorvente nanomodificado.

ABSTRACT

There are few reports in the literature on studies involving the use of chemically modified or nanomodified sugarcane straw as a biosorbent for the adsorption of potentially toxic metal ions, such as hexavalent chromium, Cr(VI), from solutions. The present study aimed to investigate the potential of sugarcane straw impregnated with magnetite nanoparticles (MNP) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. The synthesis of MNP, the preparation of the magnetic nanocomposite from in natura sugarcane straw (SS-MNP), the determination of the point of zero charge (PZC) of this material, and its characterization by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were carried out. The nanocomposite exhibited a PZC at pH 6.94; the FTIR spectrum showed typical bands of functional groups, such as hydroxyl and carbonyl, and a band at 618 cm^{-1} , possibly related to the Fe–O stretching characteristic of magnetite (Fe_3O_4). In batch biosorption experiments, the highest Cr(VI) removal percentages were obtained at pH 1.0 and 2.0. The highest concentration of Cr(III) in solution, resulting from the reduction of Cr(VI) by the nanocomposite, occurred at pH 1.26. The maximum Cr(VI) removal efficiency was 77.3% in a solution containing $166\text{ mg Cr(VI) L}^{-1}$, pH 2.0, and 25 g L^{-1} of SS-MNP. The Freundlich isotherm model best described the biosorption of Cr(VI) by the SS-MNP nanocomposite.

Keywords: Bioremediation; biosorption; heavy metal; lignocellulosic residue; nanomodified adsorbent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens das nanopartículas de magnetita sintetizadas.....	42
Figura 2 – Imagens dos bioissorventes.....	43
Figura 3 – Gráficos correspondentes ao ponto de carga zero (pHPCZ)	44
Figura 4 – Micrografias resultantes das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
Figura 5 – Gráficos resultantes das análises por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	48
Figura 6 - Imagens resultantes das análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	50
Figura 7 - Espectros resultantes das análises por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	53
Figura 8 – Concentrações residuais ou de equilíbrio (C_e) de cromo total, cromo hexavalente, Cr(VI) e cromo trivalente, Cr(III).....	58
Figura 9 – Capacidade de bioissorção (q) do nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar <i>in natura</i> (PCAN-NPM) e taxa de remoção (TR) do Cr(VI).62	
Figura 10 – Gráficos das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para bioissorção de Cr(VI).	64
Figura 11 – Valores de R_L a 30 °C para bioissorção de Cr(VI) por nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar <i>in natura</i>	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar, resultante de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	49
Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir aplicados aos resultados de ensaios de adsorção.....	65
Tabela 3 – Regressão linear para os modelos de Freundlich e Langmuir aplicados aos resultados de ensaios de adsorção.....	67
Tabela 4 – Capacidade adsortiva máxima (q_m) de biossorventes empregados para remoção de Cr(VI) de solução aquosa.....	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

C_B: dose do biossorvente.

C_e: concentração do adsorvato em solução no equilíbrio.

C_o: concentração inicial do adsorvato.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Cr: crômio.

Cr total: crômio total.

Cr(III): crômio trivalente.

Cr(IV): crômio tetravalente.

Cr(V): crômio pentavalente.

Cr(VI): crômio hexavalente.

CrO₄²⁻: íon cromato.

Cr₂O₇²⁻: íon dicromato.

DRX: difração de raios X

EDS: espectroscopia de energia dispersiva.

E^o: potencial padrão de eletrodo.

Fe₃O₄: magnetita.

FTIR: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

HCrO₄⁻: íon hidrogenocromato

K_F: constante de Freundlich.

K_L: constante de Langmuir.

K₂Cr₂O₇: dicromato de potássio.

MEV: microscopia eletrônica de varredura.

MEV-EDS: microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva.

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

MKAC: carvão ativado de caroço de manga (*Mango Kernel Activated Carbon*).

nm: nanômetro.

NPM: nanopartículas de magnetita.

O₂: oxigênio molecular.

OMS: Organização Mundial da Saúde.

PCAN: palha de cana-de-açúcar *in natura*.

PCAN-NPM: nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar *in natura*.

PCZ: ponto de carga zero.

pH: potencial hidrogeniônico.

pH_f: pH final das soluções de NaCl usadas na determinação do ponto de carga zero.

pH_i: pH inicial das soluções de NaCl usadas na determinação do ponto de carga zero.

pH₀: pH inicial da solução das soluções de Cr(VI).

pH_{PCZ}: pH no ponto de carga zero.

q_e: capacidade adsortiva no equilíbrio.

q_m: capacidade adsortiva máxima.

R²: coeficiente de determinação.

R_L: fator de separação de Langmuir.

rpm: rotações por minuto.

SB: bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

SB-NP: bagaço de cana-de-açúcar *in natura* nanomodificado com magnetita.

TR: taxa de remoção.

γ -Fe₂O₃: maghemita.

ΔH^0 : variação de entalpia padrão.

ΔS^0 : variação de entropia padrão.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1 Crômio: ocorrência, fontes e toxicidade.....	15
2.2 Biossorção e biossorventes: aspectos gerais.....	17
2.3 Palha da cana-de-açúcar: produção e aplicações.....	20
2.4 Adsorção por nanocompósitos magnéticos.....	23
2.5 Isotermas de adsorção.....	26
2.5.1 Modelo de Langmuir.....	28
2.5.2 Modelo de Freundlich.....	30
3. OBJETIVOS.....	32
3.1. Objetivo geral.....	32
3.2. Objetivos específicos.....	32
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1 Limpeza da vidraria e da frascaria.....	34
4.2 Reagentes e Soluções.....	34
4.3 Síntese de nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄).....	35
4.4 Preparação do nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (PCAN-NPM).....	35
4.5 Caracterização dos adsorventes.....	36
4.5.1 Preparação das amostras.....	36
4.5.2 Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	36
4.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	37
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) e microscopia eletrônica de transmissão ..	37
4.6 Biossorção de Cr(VI).....	38
4.7 Isotermas de adsorção.....	38

4.8 Determinação das concentrações de Cr total, Cr(VI) e Cr(III)	40
4.9 Análise dos resultados.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Síntese da nanopartícula magnética e preparação do nanocompósito ...	42
5.2 Caracterização dos biossorventes	44
5.2.1 Ponto de carga zero (PCZ).....	44
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
5.2.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	47
5.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	49
5.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	52
5.3 Ensaio de biossorção.....	55
5.3.1 Efeito dos fatores estudados nas concentrações de Cr total, Cr(VI) e Cr(III) remanescentes em solução.....	55
5.3.2 Efeito dos fatores estudados na capacidade de biossorção do nanocompósito e na taxa de remoção do Cr(VI)	60
5.4 Isotermas de adsorção	63
6. CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

Inúmeras atividades industriais originam efluentes que contêm elementos potencialmente tóxicos, como o crômio hexavalente, Cr(VI). Os efluentes gerados por indústrias que utilizam crômio geralmente o contêm no estado hexavalente, devido à oxidação do crômio trivalente, Cr(III), na presença de excesso de O₂. Quando esses efluentes são lançados no ambiente sem tratamento adequado para a remoção do Cr(VI), altas concentrações desta espécie química são introduzidas em corpos d'água nas proximidades das unidades industriais (Chandra; Kulshreshtha, 2004).

No Brasil, a resolução de nº 430, de 13/05/2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece que efluentes provenientes de qualquer fonte poluidora só podem ser despejados diretamente em corpos hídricos se as concentrações de Cr(III) e Cr(VI) não excederem 1,0 e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente (Brasil, 2011).

Entre os métodos mais comuns para a remoção do Cr(VI) de águas residuárias estão a filtração por membranas, precipitação química, osmose reversa, evaporação, troca iônica, extração por solventes, eletrodialise, ultrafiltração e adsorção (Conceição *et al.*, 2014; Sud *et al.*, 2008; Toledo *et al.*, 2013). Embora o carvão ativado seja um adsorvente eficaz para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de águas residuárias, é considerado um material caro (Kieling *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2011). Dessa forma, o tratamento de águas residuárias contendo estes íons é um vasto campo de pesquisa, com ênfase no desenvolvimento de estudos voltados ao emprego

de biomassas residuais, como biossorventes, para a remoção de contaminantes como o Cr(VI) (Dal Magro *et al.*, 2013; Kieling *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2011).

A biossorção apresenta diversas vantagens em comparação com outros métodos de tratamento, como baixo custo, alta eficiência, capacidade de regeneração dos biossorventes e recuperação dos metais (Sud *et al.*, 2008). Diversos tipos de biomassa têm sido estudados para a remoção e recuperação de íons metálicos potencialmente tóxicos, incluindo cascas de banana e laranja (Annandurai *et al.*, 2003), algas marinhas (Feng; Aldrich, 2004), *Aspergillus* (Kapoor *et al.*, 1999) e bagaço de cana-de-açúcar (Karnitz *et al.*, 2007), entre outros. Abilio *et al.* (2021) estudaram a incorporação de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) ao bagaço de cana-de-açúcar, e a aplicação do nanocompósito resultante para adsorção de Cr(VI).

Resíduos e subprodutos agroindustriais, especialmente aqueles que contêm celulose e lignina têm demonstrado grande potencial na biossorção de íons metálicos (Demirbas, 2008; Sud *et al.*, 2008). A palha da cana-de-açúcar, por exemplo, possui 41,09 % de celulose, 35,07 % de hemicelulose e 11,13 % de lignina (Pereira *et al.*, 2016), biopolímeros que apresentam grupos funcionais capazes de adsorver íons metálicos potencialmente tóxicos.

No Brasil, esse subproduto, gerado em larga escala durante a produção de açúcar e etanol, é deixado no solo, protegendo-o contra erosão, reduzindo sua exposição e preservando sua funcionalidade (Mercante, 2020). No entanto, a quantidade de palha produzida é ampla, e estudos indicam que parte desse material pode ser aproveitada em diferentes aplicações, desde que a sua retirada seja planejada de forma a não comprometer a conservação do solo

(Cherubin *et al.*, 2021; De Paula *et al.*, 2016; Pimentel *et al.*, 2024; Soltangheisi *et al.*, 2021)

Assim, a palha da cana, se destaca como um material com potencial para ser empregado como biossorvente (Ahmed *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2012). Embora o bagaço da cana-de-açúcar já tenha sido estudado, tanto *in natura* quanto modificado quimicamente ou nanomodificado, para a remoção de íons metálicos tóxicos (Abilio *et al.*, 2021; Carvalho, J. *et al.*, 2020), existem poucos estudos voltados para o uso da palha da cana-de-açúcar nesse contexto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Crômio: ocorrência, fontes e toxicidade

O crômio (Cr) é um elemento de ocorrência natural na crosta terrestre, cuja presença no meio ambiente decorre de fontes naturais, como o intemperismo de rochas e de fontes antrópicas, especialmente atividades industriais. Suas principais aplicações concentram-se na fabricação de ligas metálicas, curtimento de couro, galvanoplastia, produção de pigmentos, materiais refratários e tratamento de madeira, sendo que aproximadamente 90 % da produção mundial de Cr é destinada à indústria metalúrgica (Coetzee *et al.*, 2020; Kotás; Stasicka, 2000; Xu *et al.*, 2004).

A concentração natural de Cr nos solos varia de 1 a 3000 mg kg⁻¹, dependendo do tipo de rocha-mãe, da composição mineralógica e das condições climáticas. O principal mineral de ocorrência natural do Cr é a cromita (Fe,Mg,Al)Cr₂O₄, que pode conter Cr em diferentes estados de oxidação, predominantemente nos estados trivalente e hexavalente, Cr(III) e Cr(VI), respectivamente (Coetzee *et al.*, 2020).

Em águas superficiais, os teores de Cr variam de 0,5 a 100 nmol L⁻¹ em rios e lagos, e de 0,1 a 16 nmol L⁻¹ em águas marinhas (Kotás; Stasicka, 2000). Na atmosfera, o Cr é emitido na forma de partículas, fumaças ou aerossóis, em concentrações que variam de 1 ng m⁻³ em áreas rurais até 10 ng m⁻³ em regiões urbanas, sendo que 60 a 70 % das emissões resultam de ações antrópicas (ATSDR, 2015; Kotás; Stasicka, 2000).

No ambiente, o Cr ocorre principalmente nos estados de oxidação +3 e +6. O Cr(III) é um micronutriente essencial para humanos e animais,

desempenhando papel no metabolismo de lipídios e na regulação da glicemia. Em contrapartida, o Cr(VI) é altamente tóxico, mutagênico, corrosivo e carcinogênico, com potencial para causar danos severos aos sistemas respiratório, digestivo e dérmico (Kotás; Stasicka, 2000; Mohan; Pittman, 2006; Wang *et al.*, 2020). Essa toxicidade decorre de sua alta solubilidade, mobilidade e facilidade de atravessar membranas celulares, gerando espécies reativas intermediárias, como Cr(IV) e Cr(V), que provocam danos ao DNA e a proteínas celulares (Cheung; Gu, 2007; Dhal *et al.*, 2013).

A exposição humana ao Cr(VI) ocorre principalmente pela ingestão de água e alimentos contaminados, bem como pela inalação de partículas em ambientes poluídos. Os efeitos adversos incluem náuseas, diarreia, lesões hepáticas e renais, ulcerações gastrointestinais e câncer de pulmão. Há também evidências de que o Cr(VI) pode atravessar a placenta e comprometer o desenvolvimento fetal (ATSDR, 2015; Guertin, 2004). Devido à sua toxicidade e persistência ambiental, o Cr(VI) está incluído entre os 20 contaminantes prioritários listados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), sendo alvo de regulamentações rigorosas em diversos países.

Em condições oxidantes, o Cr(VI) apresenta alta estabilidade, formando espécies como CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , que possuem elevado potencial redox. Tais características tornam sua remoção do ambiente particularmente difícil, uma vez que essas espécies são altamente móveis em solos e podem atingir os lençóis freáticos, representando sério risco à qualidade da água potável (Wang *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2004).

2.2 Biossorção e biossorventes: aspectos gerais

A crescente geração de efluentes industriais contendo metais tóxicos tem impulsionado a busca por métodos de tratamento eficientes, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis. Técnicas convencionais, como precipitação química, troca iônica, filtração por membranas e tratamento eletroquímico, frequentemente apresentam desvantagens como altos custos operacionais, baixa eficiência para soluções diluídas e geração de resíduos tóxicos (Colla *et al.*, 2014; Elgarahy *et al.*, 2021; Freitas *et al.*, 2019; Wang; Chen, 2009).

Neste contexto, a biossorção destaca-se como uma alternativa promissora, sustentável e economicamente viável para a remoção ou recuperação de poluentes de soluções aquosas. A biossorção é um processo passivo de captura de espécies químicas dissolvidas, tais como íons metálicos, por materiais biológicos denominados biossorventes (Pájaro; Díaz, 2012; Torres, 2020).

Biossorventes são materiais derivados de transformações naturais ou artificiais de matéria orgânica viva ou morta, de origem vegetal, animal ou microbiana (Santos *et al.*, 2011). Dentre os mais utilizados destacam-se os resíduos agroindustriais, como palha e bagaço de cana-de-açúcar, que apresentam elevada disponibilidade e bom desempenho adsorptivo devido à presença de grupos funcionais ativos em suas estruturas (Landin-Sandoval *et al.*, 2020; Michelin *et al.*, 2022; Simón *et al.*, 2022). Outros exemplos incluem quitina e quitosana, derivados de crustáceos, ricos em grupos amina e carboxila, e microrganismos como fungos, bactérias, leveduras e algas (Saravanan *et al.*, 2023; Vega Cuellar *et al.*, 2022).

No processo de biossorção, poluentes presentes na fase líquida (adsorvatos) interagem com grupos funcionais hidroxila, carboxila e amina, entre outros, presentes na superfície da biomassa sólida (Dantas *et al.*, 2015; Freitas *et al.*, 2019). Os mecanismos envolvidos nesta interação incluem adsorção física e química, troca iônica, complexação, quimissorção, microprecipitação e fisissorção (Freitas *et al.*, 2019; Torres, 2020; Yaashikaa *et al.*, 2021). Por não depender da atividade metabólica celular, a biossorção pode ser realizada tanto com biomassa viva quanto morta, sendo esta última preferida por sua maior estabilidade e resistência a variações ambientais (Redha, 2020; Torres, 2020).

Entre as principais vantagens de se empregar biomassa morta estão a maior resistência a condições adversas, ausência da necessidade de nutrientes, facilidade de armazenamento e possibilidade de regeneração e reutilização da biomassa (Freitas *et al.*, 2019; Torres, 2020). No entanto, a forma física também influencia a aplicação, ou seja, biomassa em pó pode dificultar a sua separação da fase líquida e o uso em sistemas contínuos, enquanto biossorventes granulados tendem a ser mais estáveis e reutilizáveis (Freitas *et al.*, 2019).

A biossorção apresenta diversas vantagens, como simplicidade operacional, baixo custo, elevada eficiência mesmo em baixas concentrações de contaminantes e potencial de regeneração dos biossorventes (Gautam *et al.*, 2014; Freitas *et al.*, 2019; Vijayaraghavan; Balasubramanian, 2015). Além disso, esse processo contribui para a economia circular ao permitir o reaproveitamento de resíduos ou subprodutos biológicos e agroindustriais

como matéria-prima para remoção de poluentes, reduzindo impactos ambientais negativos (Landin-Sandoval *et al.*, 2020; Shamim, 2018; Torres, 2020).

A eficiência da biossorção é influenciada por diversos fatores operacionais, como pH, temperatura, tempo de contato, força iônica, concentração de biomassa e presença de íons competidores (Colla *et al.*, 2014; Freitas *et al.*, 2019; Torres, 2020). O pH exerce papel fundamental, pois influencia tanto a forma química dos metais quanto a ionização dos grupos funcionais do biossorvente. Em pH muito baixo, por exemplo, há competição entre íons H^+ e íons metálicos pelos sítios de adsorção, o que pode reduzir a eficiência do processo (Freitas *et al.*, 2019). Em soluções complexas, contendo múltiplos contaminantes, a competição entre os íons por sítios de ligação também pode comprometer o desempenho da biossorção (Abdi; Kazemi, 2015; Yaashikaa *et al.*, 2021).

Apesar de suas vantagens, a biossorção pode exigir etapas de pré-tratamento do adsorvente, com o objetivo de melhorar sua resistência mecânica ou aumentar a capacidade adsorptiva, o que pode elevar os custos iniciais (Yaashikaa *et al.*, 2021). Contudo, o reaproveitamento dos biossorventes ao longo de múltiplos ciclos contribui para otimizar o custo-benefício do processo e reduzir o volume de resíduos gerados (Gautam *et al.*, 2014).

Em síntese, a biossorção alia eficiência, sustentabilidade e viabilidade econômica, consolidando-se como uma estratégia valiosa para o enfrentamento da poluição por metais pesados. No entanto, os mecanismos envolvidos ainda não são totalmente compreendidos e continuam sendo objeto de estudo. A compreensão aprofundada desses fenômenos é essencial para o

aprimoramento de processos e sua aplicação em larga escala (Freitas *et al.*, 2019). A integração da biossorção com outras tecnologias de tratamento pode ampliar seu alcance e aplicabilidade na indústria (Elgarahy *et al.*, 2021; Vijayaraghavan; Balasubramanian, 2015).

2.3 Palha da cana-de-açúcar: produção e aplicações

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), pertencente à família Poaceae, é uma gramínea tropical de elevada importância econômica e energética. Destaca-se como uma das culturas agrícolas mais cultivadas no mundo, sendo o Brasil e a Índia os maiores produtores globais (Dhar *et al.*, 2019; Mod *et al.*, 2024). No Brasil, essa cultura ocupa cerca de 8,77 milhões de hectares, com produção estimada em 677 milhões de toneladas na safra de 2024/2025, sendo a região Sudeste responsável por mais de 70 % desse total (CONAB, 2025).

Durante o processamento industrial da cana-de-açúcar, além do caldo utilizado na produção de açúcar e etanol, são gerados dois resíduos lignocelulósicos principais: o bagaço e a palha. A palha, composta por folhas secas e pontas verdes, representa cerca de um terço da biomassa total da planta (Khatiwada *et al.*, 2016). Com a intensificação da mecanização da colheita, atualmente responsável por mais de 90 % das operações no Centro-Sul do país, e a gradual eliminação da queima dos canaviais em virtude de legislações ambientais, como a Lei nº 11.241/2002 (Estado de São Paulo, 2002), grandes volumes de palha passaram a ser deixados no campo (Sampaio *et al.*, 2019).

Estima-se que a quantidade de palha gerada varie entre 10 e 20 t de matéria seca por hectare ao ano (Silva *et al.*, 2019), podendo ultrapassar 70

milhões de toneladas anuais apenas na região Centro-Sul (Sampaio *et al.*, 2019). A composição química dessa biomassa inclui celulose (35 – 45 %), hemicelulose (25 – 35 %) e lignina (10 – 25 %), além de menores teores de compostos inorgânicos (Bilatto *et al.*, 2020; Dhar *et al.*, 2019; Vandenberghe *et al.*, 2021).

Apesar de seu potencial, a palha da cana-de-açúcar ainda é subutilizada. Em parte, isso se deve a desafios logísticos e tecnológicos, como os altos custos e a complexidade do transporte e da coleta (Bilatto *et al.*, 2020; Vandenberghe *et al.*, 2021). Ainda assim, a valorização dessa biomassa vem ganhando destaque em diferentes frentes. Do ponto de vista agrícola, seu uso como cobertura do solo contribui para a melhoria das propriedades físico-químicas do solo, aumento da matéria orgânica, retenção de umidade, reciclagem de nutrientes, controle de erosão e sequestro de carbono.

Quando presente em excesso, a palha pode estar associada a desafios como maior incidência de pragas, risco de incêndios e dificuldades no rebrote da soqueira em regiões frias (Sampaio *et al.*, 2019). Entretanto, tais efeitos podem ser mitigados por práticas adequadas de manejo integrado, controle biológico e monitoramento das áreas de cultivo, de modo que não constituem justificativas para a remoção indiscriminada da palha, mas sim para o estabelecimento de níveis de equilíbrio entre conservação do solo e aproveitamento da biomassa (Castro *et al.*, 2024; Moraes *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2021).

Energeticamente, a palha apresenta elevado poder calorífico e vem sendo utilizada na cogeração de eletricidade e calor em usinas sucroenergéticas (Alves *et al.*, 2015). Seu conteúdo lignocelulósico também a torna uma matéria-prima promissora para a produção de etanol de segunda geração e outros

produtos bioquímicos de alto valor agregado, como biocombustíveis, bioplásticos e materiais adsorventes (Carvalho, D. *et al.*, 2020; Dhar *et al.*, 2019; Vandenberghe *et al.*, 2021).

Particularmente no contexto ambiental, a palha tem sido estudada como precursor de nanomateriais com propriedades adsorventes, após passar por tratamentos físico-químicos, como carbonização, ativação química ou funcionalização (Mod *et al.*, 2024). Essa conversão tem permitido sua aplicação em tecnologias de remediação ambiental, sobretudo na remoção de metais pesados de efluentes industriais. Os nanocompósitos magnéticos derivados da palha têm demonstrado elevada eficiência na bioadsorção de contaminantes, como o Cr(VI) (Bilatto *et al.*, 2020; Robledo-Ortiz *et al.*, 2021).

Estudos com o bagaço de cana-de-açúcar, que possui composição similar à da palha, demonstraram que esse resíduo apresenta boa capacidade de adsorção de metais devido à presença de grupos funcionais como hidroxila e carboxila (Xavier *et al.*, 2018). Modificações químicas aumentam ainda mais essa capacidade, promovendo estabilidade e eficiência no processo de remoção de poluentes (Anastopoulos *et al.*, 2019). O mecanismo de bioadsorção do Cr(VI) envolve sua redução à Cr(III) por sítios de adsorção ricos em elétrons e a subsequente interação do Cr(III) com os grupos funcionais presentes no material adsorvente (Wang *et al.*, 2020; Yi *et al.*, 2020).

Assim, a valorização da palha da cana-de-açúcar como insumo para a produção de energia, biocombustíveis, insumos agrícolas e nanomateriais representa uma oportunidade estratégica para o desenvolvimento de soluções sustentáveis no setor agroindustrial brasileiro.

2.4 Adsorção por nanocompósitos magnéticos

A crescente demanda por tecnologias eficazes, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas tem impulsionado o desenvolvimento de materiais avançados para a remoção de poluentes, especialmente metais pesados. Neste contexto, os nanocompósitos magnéticos emergem como uma alternativa promissora, sobretudo para a adsorção de Cr(VI), um dos íons metálicos mais tóxicos frequentemente encontrados em efluentes industriais (Fatimah *et al.*, 2021; Maksoud *et al.*, 2020).

Esses materiais multifásicos resultam da incorporação de nanopartículas magnéticas principalmente de óxidos de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4) em matrizes orgânicas ou inorgânicas, geralmente porosas. As partículas de magnetita, quando sintetizadas em escala nanométrica (diâmetro < 100 nm), apresentam comportamento superparamagnético, ou seja, são fortemente atraídas por campos magnéticos externos, mas não retêm magnetismo residual após sua remoção, o que facilita sua recuperação e reutilização em processos cíclicos (Behrens; Appel, 2016; Nikic *et al.*, 2024).

A síntese de nanocompósitos magnéticos pode ser realizada por diferentes rotas, como coprecipitação, sol-gel, pirólise, automontagem e métodos solvotérmicos ou hidrotermais (Abdullah *et al.*, 2019; Fatimah *et al.*, 2021). Entre estas rotas, a técnica de coprecipitação é amplamente empregada devido à sua simplicidade, baixo custo, alto rendimento e aplicabilidade em larga escala, embora o controle rigoroso da morfologia e da distribuição de tamanho das nanopartículas ainda represente um desafio (Behrens; Appel, 2016).

A configuração híbrida dos nanocompósitos magnéticos permite reunir as propriedades físico-químicas da matriz com as características magnéticas das nanopartículas, resultando em materiais com alta área superficial, elevada densidade de sítios ativos, seletividade, boa estabilidade química e baixa toxicidade (Behrens; Appel, 2016; Fatimah *et al.*, 2021).

A eficiência de adsorção desses nanocompósitos depende de fatores como área superficial específica, dispersão e morfologia das nanopartículas, além da presença de grupos funcionais, como hidroxila, carboxila e carbonila, que atuam diretamente como sítios ativos para ligação com íons metálicos (Carvalho, J. *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, destaca-se a utilização de resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana e a casca de amendoim, como matrizes de suporte para nanopartículas magnéticas. Essa abordagem integra os princípios da bioeconomia e da economia circular, promovendo o reaproveitamento de resíduos abundantes e de baixo custo na produção de adsorventes ambientalmente amigáveis (Carvalho, J. *et al.*, 2020; Toledo-Jaldin *et al.*, 2020).

Tais biocompósitos, ao mesmo tempo em que contribuem para o gerenciamento de resíduos sólidos, exibem características morfológicas que favorecem a difusão de contaminantes até os sítios ativos e permitem a separação magnética pós-adsorção, dispensando processos convencionais de separação como filtração ou centrifugação (Abilio *et al.*, 2021; Rocío-Bautista *et al.*, 2016).

Abilio *et al.* (2021) obtiveram resultados promissores para adsorção de Cr(VI) utilizando nanocompósito de bagaço de cana-de-açúcar impregnado com

magnetita. A síntese desse material por coprecipitação, seguida de caracterização por técnicas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), confirmou a incorporação da fase magnética na matriz lignocelulósica e a presença de grupos funcionais relevantes para a adsorção (Carvalho, J. *et al.*, 2020).

Em meio altamente ácido (pH = 1,0), condição ideal para adsorção de Cr(VI), a capacidade adsortiva do nanocompósito foi 2,48 mg Cr(VI) g⁻¹, valor superior ao obtido para a biomassa não modificada (Abilio *et al.*, 2021). Além disso, a magnetização do bagaço não apenas potencializou sua capacidade de adsorção, como também facilitou a separação do biossorvente do meio aquoso.

Os mecanismos de adsorção em nanocompósitos magnéticos são diversos e podem envolver biossorção, termo que abrange diferentes processos físico-químicos de retenção de substâncias por materiais biológicos, como bioadsorção, complexação, troca iônica e precipitação. A bioadsorção representa um dos principais mecanismos da biossorção, sendo caracterizada pela ligação física e superficial de íons ou moléculas aos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente, sem envolvimento metabólico.

A predominância de cada mecanismo depende de fatores como o pH da solução e da natureza do contaminante (Fomina; Gadd, 2014). No caso do Cr(VI), em condições ácidas, a carga superficial positiva do bagaço magnetizado favorece a atração de espécies aniônicas, enquanto a estrutura porosa da matriz vegetal facilita a difusão dos íons até os sítios ativos (Carvalho, J. *et al.*, 2020).

Além da remoção de metais pesados, os nanocompósitos magnéticos de biomassa têm sido aplicados com sucesso na adsorção de pesticidas (Toledo-Jaldin *et al.*, 2020), corantes (Carvalho, J. *et al.*, 2020), radionuclídeos (Ding *et al.*, 2015) e fármacos, utilizando modelos de isothermas como Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips para descrever o equilíbrio de adsorção, além de ajustes cinéticos de pseudo-segunda ordem (Abilio *et al.*, 2021; Carvalho, J. *et al.*, 2020). A regeneração dos nanocompósitos também é viável, podendo ser realizada por meio de métodos físicos (ultrassom, irradiação) ou químicos (soluções ácidas ou alcalinas), sem perda significativa de eficiência (Abdullah *et al.*, 2019; Lasheen *et al.*, 2014).

Em síntese, os nanocompósitos magnéticos à base de resíduos lignocelulósicos representam uma solução tecnológica robusta para a remoção de Cr(VI) em meio aquoso, reunindo as vantagens estruturais da matriz lignocelulósica com as propriedades magnéticas do Fe_3O_4 . Sua síntese simples, alta eficiência, seletividade, reutilização e viabilidade econômica os posicionam como materiais promissores para aplicação em escala industrial na remediação de águas residuárias contaminadas por metais pesados.

2.5 Isothermas de adsorção

As isothermas de adsorção são ferramentas amplamente utilizadas para descrever as interações entre adsorvato e adsorvente em condições de equilíbrio. Elas fornecem informações fundamentais sobre o processo de adsorção, sendo essenciais para a compreensão e otimização de processos industriais e laboratoriais (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

O fenômeno da adsorção é conhecido e explorado pela humanidade há muito tempo, desempenhando papel crucial em processos de purificação e separação. Esse fenômeno de superfície ocorre predominantemente em meios sólidos porosos, nos quais uma mistura fluida, seja líquida ou gasosa, é atraída para a superfície sólida por forças físicas ou químicas. O desempenho do adsorvente está diretamente relacionado às suas características, como o alto volume de microporos, porosidade adequada e rede interna de poros que facilita a penetração das moléculas de adsorvato (Kong; Adidharma, 2019).

O estudo do equilíbrio de adsorção é fundamental, independentemente do número de componentes envolvidos no sistema. Essa informação permite avaliar a capacidade do adsorvente em acomodar o adsorvato, o que é essencial tanto para sistemas monocomponentes quanto multicomponentes (Ayawei *et al.*, 2017). Além disso, o equilíbrio isotérmico auxilia na compreensão da cinética e no dimensionamento de processos de adsorção em larga escala.

A isoterma de adsorção reflete o desempenho do adsorvente em equilíbrio, considerando que a temperatura do sistema é constante. Esse comportamento depende de fatores como a natureza química do adsorvato e do adsorvente, além de propriedades físicas da solução, incluindo pH, força iônica e temperatura (Yan *et al.*, 2017). A construção das isotermas ocorre quando o adsorvato e o adsorvente permanecem em contato por tempo suficiente para que seja atingido o equilíbrio dinâmico, no qual as concentrações do adsorvato na superfície do adsorvente e na solução se estabilizam (Rangabhashiyam *et al.*, 2018).

Nas últimas décadas, diversos modelos têm sido propostos para descrever isotermas de adsorção. Entre os mais conhecidos estão os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin e Toth. Três abordagens principais norteiam o desenvolvimento desses modelos: cinética de adsorção, baseada no equilíbrio dinâmico entre taxas de adsorção e dessorção; termodinâmica, focada na derivação de modelos com base em propriedades termodinâmicas; e curva característica, fundamentada na relação específica entre concentração e grau de acumulação do adsorvato na superfície (Wang; Guo, 2023).

As isotermas de adsorção são amplamente empregadas no projeto de processos industriais, especialmente na caracterização de sólidos porosos e no estudo da eficiência de adsorventes (Yang *et al.*, 2025). Elas permitem avaliar quantitativamente a capacidade de um adsorvente sob diferentes condições e projetar sistemas otimizados para fins específicos, como remoção de poluentes ou separação de componentes (Brito *et al.*, 2012).

2.5.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma proposto por Langmuir é um dos mais empregados na caracterização da adsorção de íons metálicos em superfícies sólidas, como biochars e nanocompósitos. Este modelo considera que a adsorção ocorre em uma única camada, distribuída uniformemente sobre uma superfície com quantidade limitada de sítios ativos iguais, e que não há interação entre as moléculas adsorvidas. A teoria baseia-se em um equilíbrio dinâmico entre os processos de adsorção e dessorção, o que implica em uma taxa líquida de

acúmulo nula na superfície do material adsorvente (Wang; Guo, 2023; Yang *et al.*, 2025).

Tradicionalmente, o modelo de Langmuir tem sido empregado para quantificar e comparar a capacidade de adsorção de diversos biossorventes (Swenson; Stadie, 2019). Langmuir classificou seis mecanismos de adsorção diferentes, que abrangem a diversidade química e estrutural dos materiais sólidos: i) adsorção de sítio único, onde a superfície possui locais idênticos capazes de hospedar uma única molécula; ii) adsorção multisítio, com diferentes tipos de locais disponíveis, sem interações significativas entre o adsorvato e o adsorvente; iii) adsorção generalizada, que trata materiais amorfos como um continuum de sítios de adsorção com várias afinidades; iv) adsorção cooperativa, onde os locais são idênticos, mas podem acomodar múltiplas moléculas, influenciando a energia do processo; v) adsorção dissociativa, na qual a molécula adsorvida sofre dissociação química; e vi) adsorção multicamadas, onde as moléculas podem formar camadas sucessivas sobre os sítios disponíveis (Raji *et al.*, 2023; Swenson; Stadie, 2019). Esses mecanismos refletem a versatilidade do modelo ao abordar diferentes cenários de adsorção.

O modelo de Langmuir propõe que a adsorção ocorre em uma única camada de moléculas, cuja espessura corresponde aproximadamente ao tamanho de uma molécula individual. Parte-se do princípio de que todos os sítios disponíveis na superfície do adsorvente são energeticamente equivalentes e uniformemente distribuídos, sem a presença de barreiras espaciais ou interações laterais entre espécies adjacentes adsorvidas. Além disso, considera-se que as moléculas, uma vez adsorvidas, permanecem fixas em seus sítios de

adsorção, com energia de ativação e entalpia de adsorção constantes e iguais em toda a superfície. O modelo também leva em conta a diminuição das forças intermoleculares atrativas à medida que aumenta a distância entre as moléculas, reforçando sua fundamentação teórica (Swenson; Stadie, 2019; Xing *et al.*, 2022).

2.5.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich descreve um processo de adsorção reversível e não ideal, sendo amplamente utilizado para superfícies heterogêneas. Diferentemente do modelo de Langmuir, que pressupõe a formação de monocamadas, o modelo de Freundlich admite a adsorção em multicamadas e não exige que o calor de adsorção e as afinidades sejam uniformes em toda a superfície do adsorvente (Vigdorowitsch *et al.*, 2021).

Originalmente desenvolvido para a adsorção em carvão animal, o modelo demonstrou que, em diferentes concentrações de soluto em solução, a proporção entre adsorvato e soluto para uma certa massa do adsorvente não é constante, sendo a soma das adsorções em cada sítio a quantidade total adsorvida (Vigdorowitsch *et al.*, 2021).

No modelo de Freundlich, os sítios de ligação mais fortes são ocupados primeiro, com um declínio exponencial na energia de adsorção à medida que o processo avança. Este modelo é especialmente útil para sistemas heterogêneos, como a adsorção de compostos orgânicos ou espécies altamente interativas, sendo aplicável tanto na fase líquida quanto na gasosa. No entanto, apresenta limitações, como uma faixa estreita de pressão em que é válido, devido ao

comportamento inadequado em relação à Lei de Henry em baixas pressões e à ausência de limite finito em altas pressões (Ayawei *et al.*, 2017).

Adicionalmente, o modelo de Freundlich reflete a heterogeneidade da superfície do adsorvente, considerando que a energia de adsorção está distribuída em regiões independentes, cada qual contendo locais com a mesma energia de adsorção. Essa energia é determinada pelas interações entre o adsorvente e o adsorvato, sem que haja interação entre as diferentes regiões (Ayawei *et al.*, 2017). Os parâmetros K_F (constante de Freundlich) e n (intensidade de adsorção) são dependentes da temperatura.

Para investigar a influência da temperatura sobre o processo, é possível determinar o calor de adsorção isostérica, que corresponde à quantidade de energia liberada ou absorvida quando uma quantidade fixa de adsorvato está adsorvida na superfície do adsorvente (ou seja, em cobertura constante). O calor de adsorção isostérica fornece informações sobre a força das interações entre adsorvente e adsorvato. A partir dos valores de K_F obtidos em diferentes temperaturas, pode-se aplicar a equação de Van't Hoff para calcular parâmetros termodinâmicos, como a variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°) do processo, fornecendo informações sobre sua natureza (endotérmica ou exotérmica) e viabilidade (Nascimento *et al.*, 2014).

Em resumo, o modelo de Freundlich é amplamente utilizado para sistemas que apresentam superfícies heterogêneas, permitindo a descrição de processos de adsorção em multicamadas em uma faixa limitada de concentrações. Sua simplicidade e aplicabilidade em diferentes condições tornam-no uma ferramenta valiosa na caracterização de materiais adsorventes.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O presente trabalho complementa estudos anteriores envolvendo a palha da cana-de-açúcar como bioissorvente para Cr(VI) e teve como objetivo geral estudar o potencial da palha da cana-de-açúcar *in natura* impregnada com magnetita (Fe_3O_4), ou seja, nanomodificada, para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

3.2. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- 1) Sintetizar as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e desenvolver o nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM).
- 2) Determinar o ponto de carga zero do nanomaterial desenvolvido e realizar a sua caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- 3) Avaliar o efeito dos fatores pH, tempo de contato, concentração inicial de Cr(VI) e dose do bioissorvente no percentual de remoção do Cr(VI) e na capacidade adsortiva do nanocompósito desenvolvido.
- 4) Determinar as concentrações de Cr total, Cr(VI) e Cr(III) após os ensaios de adsorção, com o intuito de identificar possíveis transformações redutivas durante o processo.

5) Ajustar os dados obtidos aos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich, visando determinar o modelo mais adequado ao processo de biossorção do Cr(VI) pelo nanocompósito.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Limpeza da vidraria e da frascaria

Todas as vidrarias empregadas nos ensaios, assim como os frascos destinados ao armazenamento de soluções foram previamente lavados com detergente neutro, enxaguados com água corrente e água deionizada. Posteriormente, foram mantidos em contato com solução de HNO_3 a 10 % (v/v) por no mínimo 24 h e em seguida enxaguados com água deionizada.

4.2 Reagentes e Soluções

Solução padrão estoque contendo 1.000 mg L^{-1} de Cr(VI) foi preparada em balão volumétrico, dissolvendo-se 2,8300 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de procedência Merck e grau de pureza p.a., com volume suficiente de água deionizada para a obtenção de 1,00 L da solução, que foi armazenada em frasco de vidro de cor âmbar. O dicromato de potássio usado para a preparação da solução estoque foi previamente seco em estufa, a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante.

Soluções de Cr(VI) com concentrações inferiores a 1.000 mg L^{-1} foram preparadas pela diluição da solução estoque e armazenadas em frascos de vidro de cor âmbar. Nos ensaios de bioadsorção, nos quais foi estudado o efeito do pH inicial das soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, o pH foi ajustado ao valor desejado, adicionando-se soluções de NaOH ou HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, foi determinada a concentração inicial do Cr(VI) em solução, por espectroscopia de absorção molecular na região visível, adotando-se o procedimento descrito na

norma técnica NBR 13.738 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (Brasil, 1996).

4.3 Síntese de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

A preparação de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foi realizada conforme proposto por Labuto e colaboradores (2018), a partir da mistura de soluções saturadas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,0 mL) e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mL), preparadas em HCl 1,0 mol L^{-1} . A mistura foi agitada durante 30 min enquanto 200 mL de solução de NH_3 0,7 mol L^{-1} foram adicionados lentamente com o auxílio de uma bureta. A suspensão resultante contendo nanopartículas de magnetita (NPM) foi centrifugada, o precipitado magnético foi decantado, lavado com água deionizada, enxaguado com etanol absoluto e colocado para secar em dessecador.

4.4 Preparação do nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM)

A palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN) foi preparada conforme descrito por Salata e colaboradores (2019). A preparação do nanocompósito de PCAN-NPM foi realizada pela adição da palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN) na suspensão aquosa de NPM, na proporção de 5:1 (PCAN:NPM), sendo a mistura aquecida a 80 °C por 30 min. Após a suspensão resultante atingir a temperatura ambiente, as partículas de PCAN-NPM foram lavadas sucessivamente com etanol, visando a remoção do excesso de reagentes e para

facilitar a secagem das partículas (Abilio *et al.*, 2021; Panneerselvam *et al.*, 2011).

4.5 Caracterização dos adsorventes

Nesta etapa do estudo, determinou-se o ponto de carga zero do nanocompósito de PCAN-NPM, assim como, foi realizada a sua análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para efeito de comparação, fez-se o mesmo para a PCAN e para a NPM.

4.5.1 Preparação das amostras

As amostras de NPM, PCAN e do nanocompósito de PCAN-NPM associadas ao Cr(VI) foram preparadas a partir de ensaios em batelada, realizados em erlenmeyers de 125 mL, contendo 25,00 mL de solução de Cr(VI) a 125 mg L⁻¹ (a 30 °C) na forma de K₂Cr₂O₇ aos quais foram adicionados 0,125 g dos adsorventes. As suspensões foram agitadas por 150 min (150 rpm). Ao final dos ensaios, as misturas foram centrifugadas, visando separar os adsorventes da fase líquida, que posteriormente foram secos em estufa à 60 °C até massa constante e armazenados em dessecador.

4.5.2 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ dos materiais de interesse (NPM, PCAN e nanocompósito de PCAN-NPM) foi utilizada solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, com

pH inicial (pH_i) ajustado para valores de 2 a 12, pela adição de solução de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Assim, alíquotas de 50 mL das soluções de NaCl foram transferidas para três frascos diferentes, aos quais foram adicionados 0,25 g dos adsorventes. Os frascos foram mantidos em agitação (150 rpm) por 24 h, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este período, foi medido o pH do líquido sobrenadante, isto é, o pH final (pH_f). O valor de pH correspondente ao PCZ foi determinado a partir do gráfico pH_i versus pH_f (Abilio *et al.*, 2021; Bakatula *et al.*, 2018).

4.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A identificação dos grupos funcionais e de possíveis sítios de adsorção relacionados à adsorção do Cr(VI) foi realizada por espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR). Para tanto, os espectros para PCAN, NPM e nanocompósito de PCAN-NPM, sem Cr(VI) e associados a esta espécie química, foram obtidos no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) e microscopia eletrônica de transmissão

Amostras de PCAN, NPM e nanocompósito de PCAN-NPM, sem Cr(VI) e associados a esta espécie química foram submetidas à MEV-EDS, para obtenção de micrografias que possibilitaram a análise da superfície e microanálise elementar das amostras e à análise por microscopia eletrônica de

transmissão, visando a determinação da morfologia e dimensão de suas partículas.

4.6 Bioissorção de Cr(VI)

Nesta etapa do trabalho, foram realizados ensaios de bioissorção em batelada, em Erlenmeyer de 125 mL, contendo 50,00 mL de solução de Cr(VI), na forma de $K_2Cr_2O_7$, a 30 °C e com agitação de 150 rpm, visando estudar o efeito do pH inicial (pH_0) da solução de Cr(VI), do tempo de contato, da concentração inicial do Cr(VI) em solução (C_0) e da dose do nanocompósito de PCAN-NPM, na remoção do Cr(VI). Para isso, foram avaliados valores de pH_0 entre 1,00 e 6,00; tempos de contato de 30, 60, 90, 120 e 150 min; C_0 48, 79, 111, 146 e 179 mg Cr(VI) L⁻¹; e doses do nanocompósito de PCAN-NPM de 5, 10, 15, 20 e 25 g L⁻¹.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e ao final, foram retiradas alíquotas para a determinação das concentrações do Cr(VI) e do Cr total remanescentes por espectroscopia de absorção molecular na região visível e por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-acetileno, respectivamente.

4.7 Isotermas de adsorção

Nesta etapa, foram realizados ensaios de bioissorção a 30 °C, com agitação constante (150 rpm) e soluções contendo diferentes concentrações iniciais de Cr(VI), C_0 : 25,1; 28,5; 46,4; 66,4; 97,6; 125; 157; 190; 258 mg L⁻¹, em

pH₀ 2,0; dose de PCAN-NPM igual a 20 g L⁻¹ e 150 min de contato entre o nanocompósito e Cr(VI).

As variáveis pH₀, dose do bioissorvente e tempo de contato foram fixadas de acordo com os valores nos quais se obteve a melhor resposta, isto é, nos quais foram obtidas as maiores remoções de Cr(VI). Aos resultados destes ensaios foram aplicados os modelos linearizados de isothermas de adsorção de Langmuir (equação 1) e Freundlich (equação 2) (Torab-Mostaedi *et al.*, 2013), visando verificar o modelo mais adequado para o Mostaedi *et al.*, 2013).

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

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Na equação 1, q_m é a capacidade máxima de adsorção do bioissorvente, isto é, a capacidade de adsorção do bioissorvente em contato com elevadas concentrações da espécie química de interesse; K_L é a constante de Langmuir, que está relacionada à afinidade do bioissorvente pela espécie química a ser removida da fase líquida (Cruz *et al.*, 2004). Na equação 2, n e K_f , correspondem a intensidade da adsorção e a constante de Freundlich, respectivamente. As variáveis q_e e C_e representam, respectivamente, a capacidade de bioissorção do material adsorvente e a concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (Ayawei *et al.*, 2017).

Para determinar se o processo de adsorção do Cr(VI) é favorável ou desfavorável segundo o modelo de Langmuir foram calculados os valores de R_L (fator de separação) para o nanocompósito de PCAN-NPM, de acordo com a

equação 3 (Nascimento *et al.*, 2014), considerando o intervalo de concentrações iniciais (C_o) estudado.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \times C_o} \quad (3)$$

4.8 Determinação das concentrações de Cr total, Cr(VI) e Cr(III)

Após os ensaios de biossorção, foi determinada por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-acetileno, a concentração do cromo total, [Cr(VI) + Cr(III)], remanescente na fase líquida. Adicionalmente, foi determinada na fase líquida, a concentração Cr(VI) remanescente e, por diferença, foi calculada a concentração do Cr(III) em solução.

A concentração remanescente do Cr(VI) foi determinada por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, empregando-se solução de 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico. O método colorimétrico da difenilcarbazida se baseia na reação, em meio ácido, do Cr(VI) com solução de 1,5-difenilcarbazida, produzindo um complexo de cor vermelha-violeta, que exibe absorbância máxima em 540 nm (Herrera *et al.*, 2013; Matos; Nóbrega, 2009). Para tanto, foi adotada como referência a norma técnica NBR 13.738 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT (Brasil, 1996).

4.9 Análise dos resultados

Para avaliar a eficiência de remoção do Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM, foi calculada a sua capacidade de biossorção e o percentual de

Cr(VI) removido (taxa de remoção), a partir das equações 4 e 5 (Ghoneim *et al.*, 2014):

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \times V \quad (4)$$

$$TR = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (5)$$

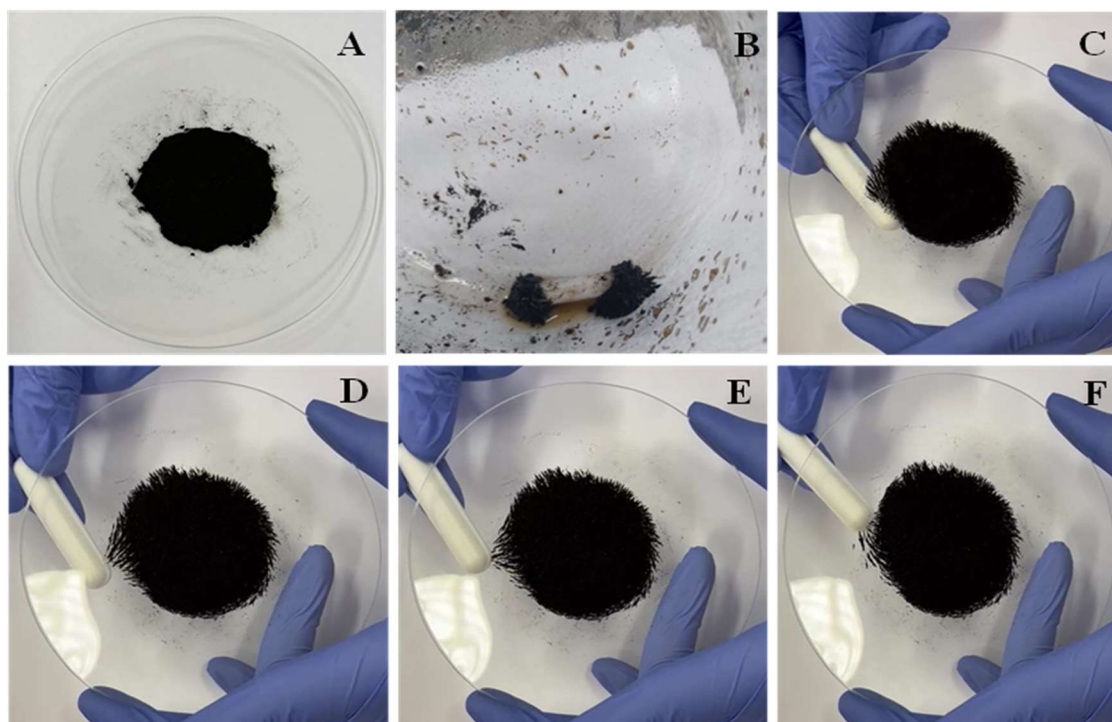
Nas equações 6 e 7: a variável q , representa a capacidade de bioissorção ou capacidade adsortiva (expressa em mg g^{-1}), que corresponde a quantidade de íons Cr(VI) adsorvida pela biomassa; C_o é a concentração inicial de Cr(VI) em solução (expressa em mg L^{-1}); C_f é a concentração final ou concentração remanescente de cromo total em solução (expressa em mg L^{-1}); V é o volume de solução (em L); m é a massa de bioissorvente utilizada (em g) e TR é a taxa ou percentual de remoção do íon metálico de interesse.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese da nanopartícula magnética e preparação do nanocompósito

Na Figura 1 são apresentadas imagens das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (NPM) sintetizadas, as quais foram posteriormente empregadas na preparação do nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) (Figura 2).

Figura 1 – Imagens das nanopartículas de magnetita sintetizadas (A) e do comportamento deste material diante de uma barra magnética ou ímã (B, C, D, E, F).



Fonte: elaboração própria.

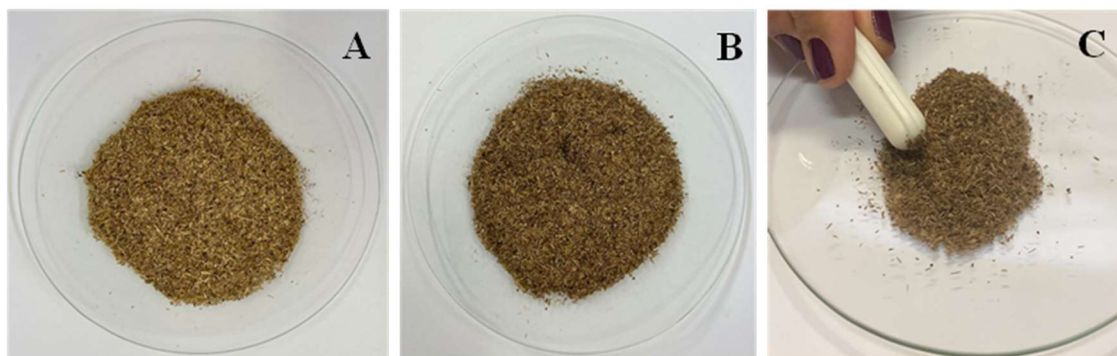
A magnetita (Fe_3O_4) pode ser sintetizada por vários métodos, sendo o método de co-precipitação, a partir do qual óxidos de ferro (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são preparados pela mistura estequiométrica de sais ferroso e férrico em meio aquoso, a via química mais simples e eficiente para obtenção de partículas magnéticas (Mascolo *et al.*, 2013). Ressalta-se que a precipitação completa de

Fe_3O_4 ocorre em pH entre 8 e 14, com uma razão estequiométrica de 2:1 ($\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$) (Laurent *et al.*, 2008). Portanto, neste processo, íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são geralmente precipitados em soluções alcalinas, como as de amônia, hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio (Mascolo *et al.*, 2013). Assim, no presente trabalho, a via adotada para a obtenção de NPM foi a co-precipitação, empregando-se solução de amônia como agente precipitante.

A magnetita, um material magnético formado pelos óxidos de ferro(II) e ferro(III), exibe características específicas originais. Sua organização estrutural é cúbica com cristais de elevada polaridade invertida, que possibilita classificá-la como uma nanopartícula de alto valor. Além da simplicidade da sua síntese, a magnetita se destaca por apresentar baixa toxicidade e pela sua biocompatibilidade (Carvalho, J. *et al.*, 2020).

Na Figura 2, está ilustrado o magnetismo exibido pelo nanocompósito de PCAN-NPM preparado. Para tanto, utilizou-se um ímã, que ao ser aproximado do nanocompósito foi capaz de atraí-lo (Figura 2C).

Figura 2 – Imagens dos bio sorventes, palha da cana-de-açúcar *in natura* (A) e nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura*, PCAN-NPM (B, C).



Fonte: elaboração própria.

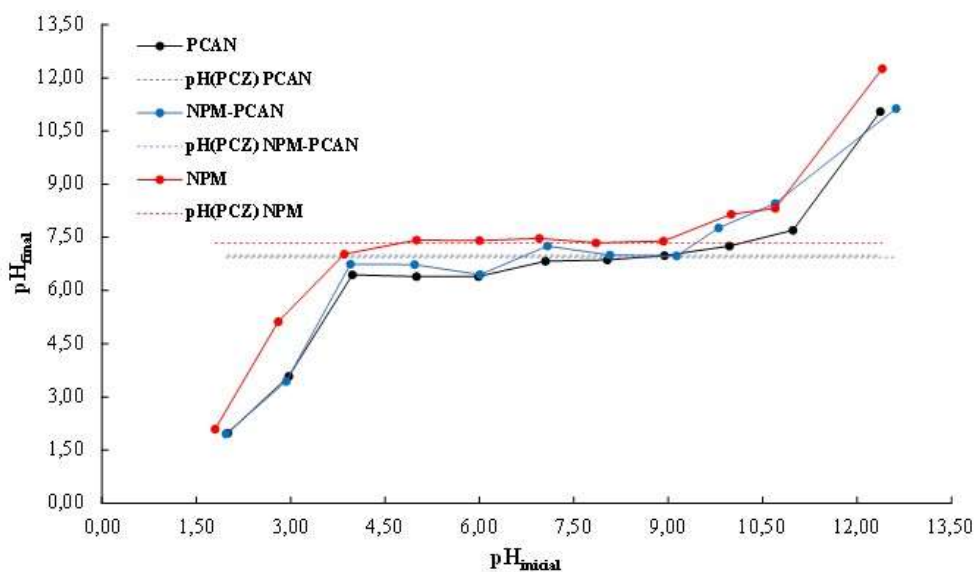
A associação de PCAN e nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , confere ao material resultante propriedades ferrimagnéticas e pode melhorar a capacidade de adsorção da biomassa, aumentando sua habilidade para sorção de espécies químicas potencialmente tóxicas, como o Cr(VI) . Além disso, facilita a sua retirada da solução, que pode ser efetuada pela utilização de um campo magnético (ímã), após o processo de sorção (Abilio *et al.*, 2021; Carvalho, J. *et al.*, 2020).

5.2 Caracterização dos biossorventes

5.2.1 Ponto de carga zero (PCZ)

Na Figura 3 a seguir, são apresentados os gráficos correspondentes ao PCZ da palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN), nanopartícula magnética (NPM) e nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM).

Figura 3 – Gráficos correspondentes ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN), nanopartícula magnética (NPM) e nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM).



Fonte: elaboração própria.

O PCZ é um índice da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH e corresponde ao valor de pH requerido para que a carga elétrica líquida do adsorvente seja nula. Assim, para valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Em contrapartida, para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (Nascimento *et al.*, 2014).

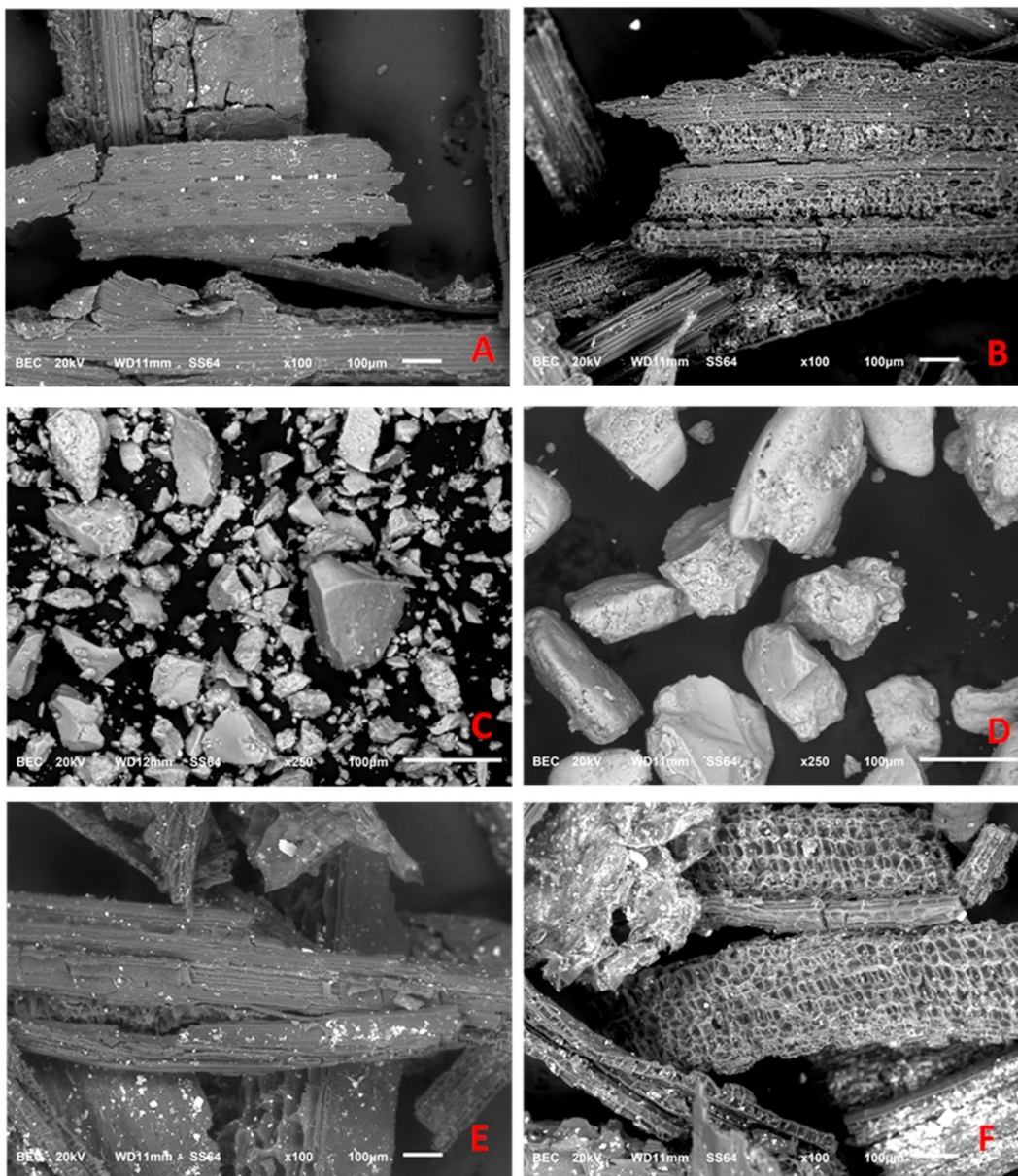
De acordo com a Figura 3, a PCAN tem $pH_{PCZ} = 6,98$; para a NPM, $pH_{PCZ} = 7,34$ e para o nanocompósito de PCAN-NPM, $pH_{PCZ} = 6,94$. Assim, em $pH < pH_{PCZ}$, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions, como o $HCr_2O_7^-$, é favorecida. Por sua vez, em $pH > pH_{PCZ}$ a carga superficial do adsorvente é negativa, favorecendo a adsorção de cátions.

Portanto, quando o nanocompósito de PCAN-NPM é inserido em solução cujo pH é inferior ao pH_{PCZ} sua superfície é protonada, tornando-se positivamente carregada e a adsorção de ânions é favorecida. Conseqüentemente, a superfície do adsorvente atrai e adsorve íons Cr(VI) que estão na forma de $HCrO_4^-$, que é aniônica. Em contrapartida, se o nanocompósito de PCAN-NPM for inserido em solução cujo pH é superior ao pH_{PCZ} , a carga superficial do adsorvente torna-se negativa e a adsorção de cátions é favorecida (Abilio *et al.*, 2021; Nascimento *et al.*, 2014).

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas micrografias obtidas por MEV (Figura 4), observa-se que a superfície da PCAN é relativamente lisa, com algumas irregularidades (Figura 4A) (Salata *et al.*, 2019).

Figura 4 – Micrografias resultantes das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN), nanopartícula magnética (NPM) e nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM), previamente ao contato com solução de Cr(VI) (A, C e E) e após contato com solução de Cr(VI) (B, D e F).



Fonte: elaboração própria.

Na superfície do nanocompósito de PCAN-NPM é possível observar aglomerados de nanopartículas de Fe_3O_4 (Figura 4E) (Abilio *et al.*, 2021). Nos adsorventes associados ao Cr (PCAN-Cr e PCAN-NPM-Cr) observam-se áreas mais claras (especialmente na Figura 4F), que representam um retro espalhamento maior de elétrons, indicando a presença de íons de cromo ou de ferro, sendo este, um dos componentes da magnetita (Abilio *et al.*, 2021; Carvalho, J. *et al.*, 2020).

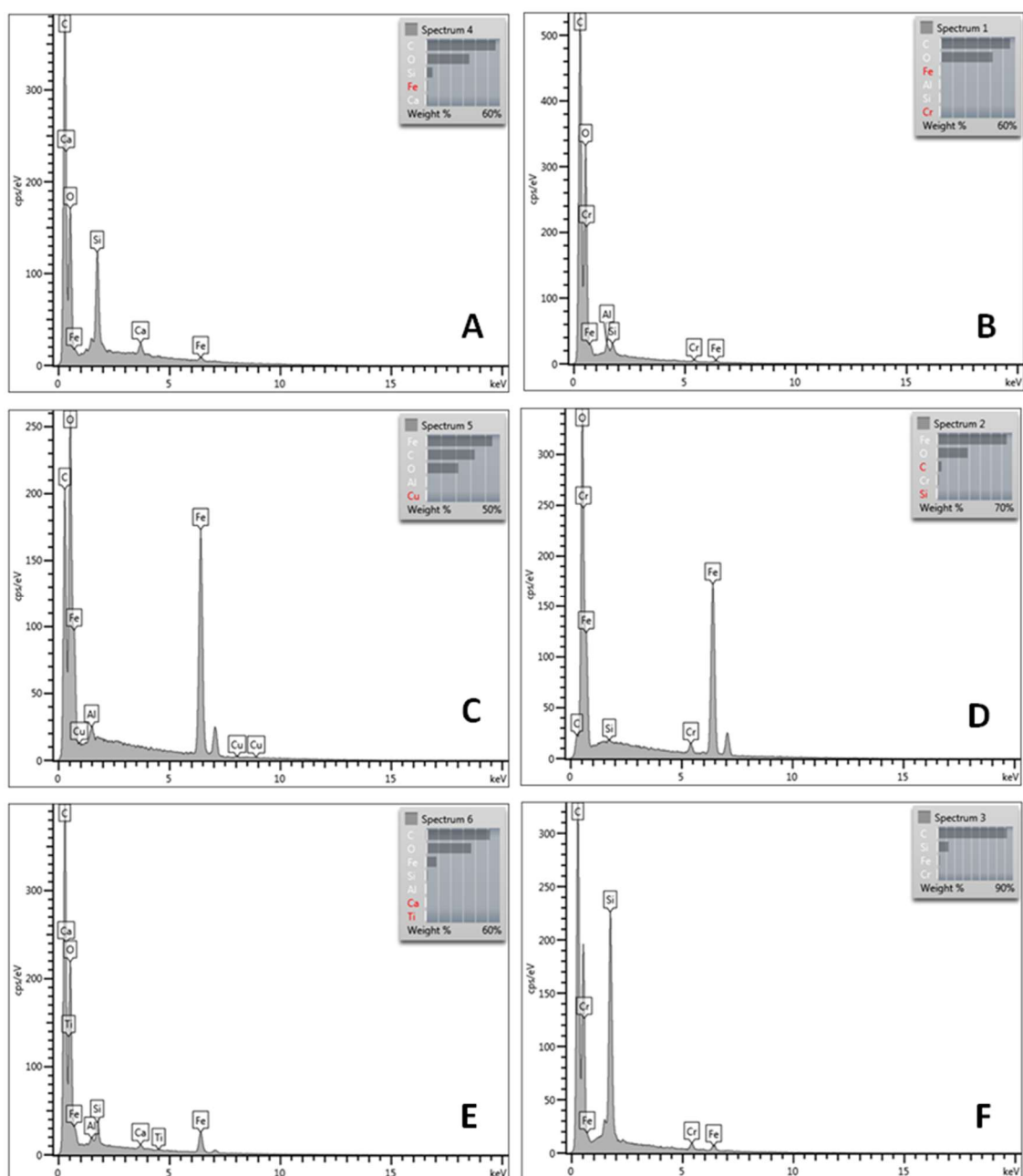
No nanocompósito de PCAN-NPM (Figura 4E) é possível observar nanopartículas de magnetita associadas com a PCAN, o que é devido às suas propriedades magnéticas que são responsáveis pela sua afinidade com partículas de PCAN (Abilio *et al.*, 2021).

5.2.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Na Figura 5 e na Tabela 1, são apresentados os resultados das análises de amostras de PCAN, NPM e nanocompósito de PCAN-NPM, por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), previamente e após o contato destas amostras com solução de Cr(VI).

De acordo com os gráficos da Figura 5 e os resultados apresentados na Tabela 1 as amostras analisadas têm carbono (C) e oxigênio (O) como elementos majoritários, devido a PCAN ser composta por macromoléculas como celulose, hemicelulose e lignina. Nas amostras de PCAN, PCAN-Cr, PCAN-NPM e PCAN-NPM-Cr a presença de alumínio (Al), silício (Si), ferro (Fe) e cálcio (Ca) é devida a estes elementos estarem entre os elementos essenciais à morfologia e fisiologia da cana-de-açúcar (Salata *et al.*, 2019).

Figura 5 – Gráficos resultantes das análises por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) de amostras de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN), nanopartícula magnética (NPM) e nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NP), previamente ao contato com solução de Cr(VI) (**A**, **C** e **E**) e após contato com solução de Cr(VI) (**B**, **D** e **F**), respectivamente.



Fonte: elaboração própria.

De acordo com os resultados das análises por EDS, os materiais PCAN, NPM e nanocompósito de PCAN-NPM não apresentaram Cr previamente ao contato com solução de Cr(VI). Entretanto, após contato, os percentuais de Cr foram 0,43; 1,87 e 1,88 %(m/m), respectivamente, evidenciando a adsorção de Cr(VI) por esses materiais.

Tabela 1 - Composição elementar, resultante de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), de amostras de palha da cana-de-açúcar *in natura*, nanopartícula magnética e nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura*, previamente ao contato com solução de Cr(VI) (PCAN, NPM e PCAN-NPM) e após contato com solução de Cr(VI) (PCAN-Cr, NPM-Cr e PCAN-NPM-Cr), respectivamente.

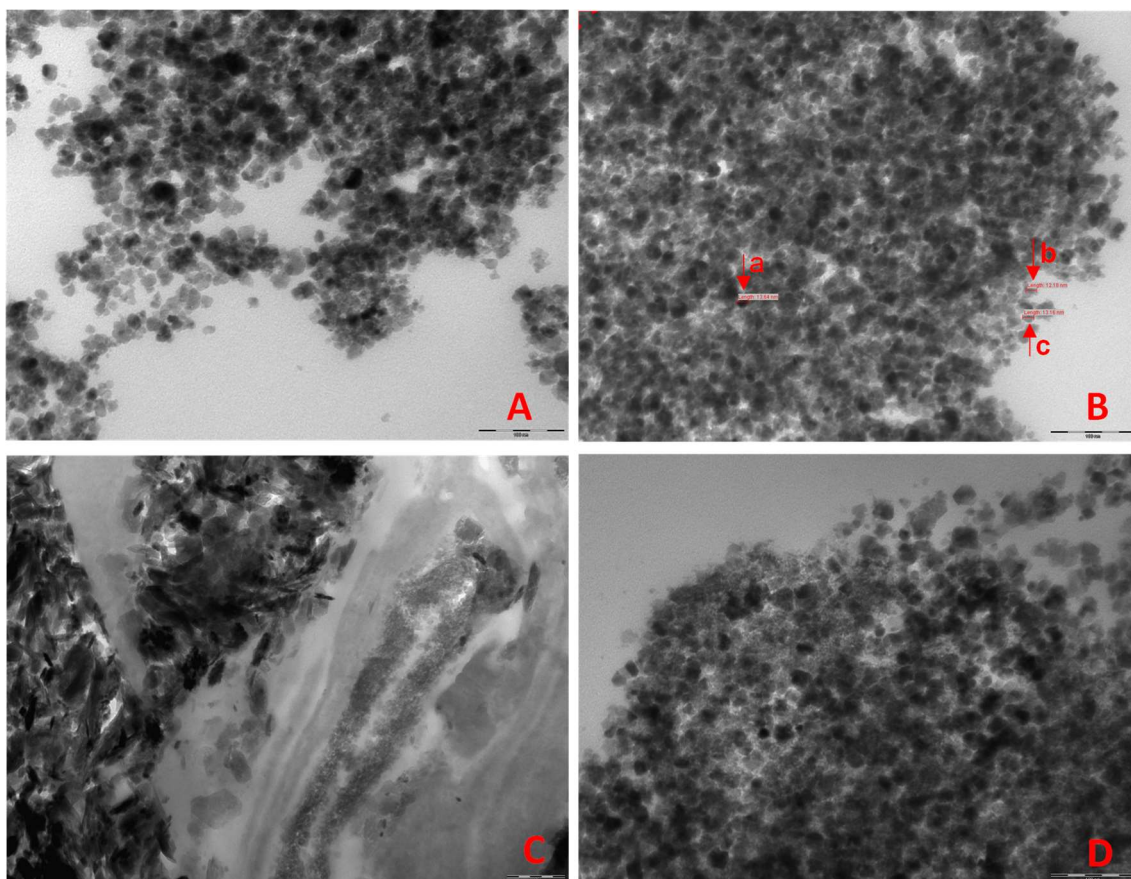
Material	C	O	Al	Si	Cr	Fe	Ca	Ti
	% (m/m)							
PCAN	56,53	35,20	-	5,46	-	1,41	1,40	-
PCAN-Cr	55,83	42,00	0,55	0,53	0,43	0,65	-	-
NPM	32,95	21,73	0,51	-	-	44,81	-	-
NPM-Cr	4,35	28,74	-	0,16	1,87	64,88	-	-
PCAN-NPM	51,90	36,86	0,48	1,30	-	8,78	0,48	0,21
PCAN-NPM-Cr	82,68	-	-	13,04	1,88	2,40	-	-

Fonte: elaboração própria.

5.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 6) permitem observar as características morfológicas das nanopartículas magnéticas (NPM) de magnetita (Fe_3O_4) e do nanocompósito formado com palha de cana-de-açúcar *in natura* (PCAN). Ressalta-se, que não foram obtidas imagens de boa qualidade para as amostras de PCAN e PCAN-NPM antes do contato com solução de Cr(VI).

Figura 6 - Imagens resultantes das análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostras de nanopartículas magnéticas (NPM) previamente **(A)** e após **(B)** contato com solução de Cr(VI) e de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN) **(C)** e nanocompósitos magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) **(D)** após contato com solução de Cr(VI). Escala: (A), (B) e (D) = 100 nm; (C) = 200 nm. As setas a, b e c apontam partículas cujos diâmetros foram medidos.



Fonte: elaboração própria.

Nota-se que antes do contato com solução de Cr(VI), as NPM, apresentam morfologia predominantemente esférica (Figura 6A). Após o contato com a solução de Cr(VI) (Figura 6B), as NPM mantiveram essa morfologia. As setas a, b e c, presentes na Figura 6B apontam partículas cujos diâmetros são 13,64; 12,18 e 13,16 nm, respectivamente

Esses valores estão de acordo com os obtidos para nanopartículas de magnetita sintetizadas por co-precipitação alcalina à temperatura ambiente,

conforme relatado por Mascolo *et al.* (2013), que obtiveram partículas com diâmetro entre 6 e 11 nm dependendo da base utilizada.

A boa dispersão e o pequeno tamanho das NPM sugerem que a adição lenta da solução de amônia durante a síntese favoreceu o crescimento controlado dos núcleos de Fe_3O_4 , resultando em partículas homogêneas, ainda que com leve tendência à aglomeração, comum em materiais magnéticos devido às interações dipolares (Labuto *et al.*, 2018; Laurent *et al.*, 2008).

Após contato com solução de Cr(VI), observa-se aumento da densidade e da sobreposição das nanopartículas, indicando a formação de aglomerados (Figura 6B). Essa aglomeração pode estar relacionada à adsorção de íons Cr(VI) na superfície das NPM, que altera a distribuição de cargas e as interações eletrostáticas entre as partículas. A aparência mais densa e o contraste mais elevado nas regiões escuras da imagem sugerem a presença de espécies adsorvidas, comportamento também relatado por Panneerselvam *et al.* (2011), que observaram acúmulo de íons metálicos (Ni^{2+}) sobre nanopartículas de Fe_3O_4 impregnadas em resíduos vegetais de chá.

A Figura 6C, correspondente à palha de cana-de-açúcar *in natura* (PCAN), revela uma estrutura fibrosa e irregular, típica de materiais lignocelulósicos, com regiões mais claras atribuídas à matriz orgânica composta por celulose, hemicelulose e lignina. Essa morfologia favorece a alta área superficial e a presença de grupos funcionais oxigenados, como grupos hidroxila, carboxila e carbonila, que atuam como sítios ativos de ancoragem para as nanopartículas magnéticas.

Na Figura 6D, que representa o nanocompósito de PCAN-NPM após o contato com Cr(VI), observa-se que as nanopartículas de magnetita se encontram distribuídas sobre a matriz fibrosa da palha, formando aglomerados finos e homogêneos. Esse resultado confirma a adesão efetiva das NPM à superfície da biomassa, promovendo melhor dispersão e maior disponibilidade de sítios ativos para a adsorção de íons metálicos, como também verificado por Toledo-Jaldin *et al.* (2020) ao estudar compósitos magnéticos de bagaço de cana e casca de amendoim.

Os resultados obtidos corroboram com o descrito por Laurent *et al.* (2008), segundo os quais o tamanho e a morfologia das nanopartículas observadas por MET correspondem ao núcleo cristalino total (parte amorfa e cristalina) das partículas e podem sofrer variações devido à agregação durante o preparo das amostras. Assim, as imagens confirmam a formação de nanopartículas de magnetita com dimensões nanométricas e boa uniformidade, bem como a efetiva incorporação dessas partículas à palha de cana-de-açúcar.

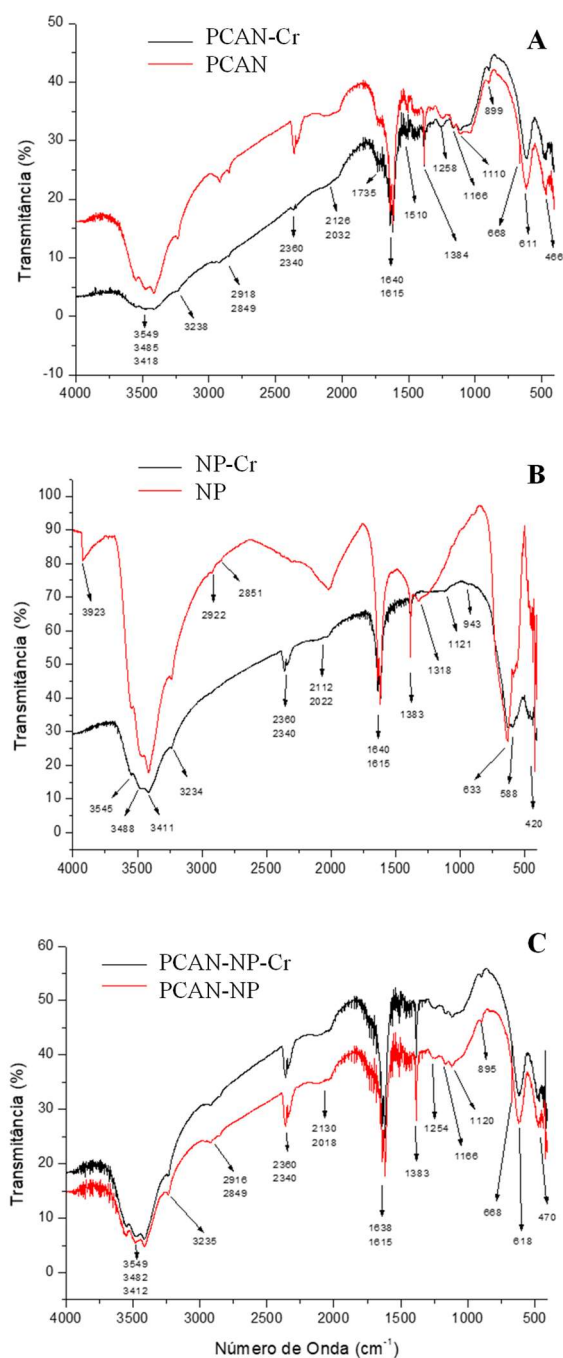
5.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Na Figura 7 são apresentados os espectros, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} resultantes das análises por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de amostras PCAN, NPM e nanocompósito de PCAN-NPM, previamente e após o contato das amostras com solução de Cr(VI).

Os espectros de FTIR para PCAN, PCAN-Cr(VI), PCAN-NPM e PCAN-NPM-Cr(VI) apresentaram bandas intensas em intervalos de números de onda em que ocorrem deformações típicas de grupos funcionais, como hidroxila (O-H)

e carbonila (C=O), comumente presentes em materiais lignocelulósicos (Abilio *et al.*, 2021; Carvalho, J. *et al.*, 2020).

Figura 7 - Espectros resultantes das análises por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de amostras de **A.** palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN) **B.** nanopartícula magnética (NPM); e **C.** nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM), previamente ao contato com solução de Cr(VI) e após contato com solução de Cr(VI).



Fonte: elaboração própria.

Os espectros do PCAN-NPM e PCAN-NPM-Cr(VI) exibiram banda entre 633 e 588 cm^{-1} possivelmente relacionadas ao estiramento da ligação Fe–O típico da magnetita (Abilio *et al.*, 2021).

As bandas observadas entre 3600 e 3200 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo O–H de álcoois e fenóis, característicos da celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa (Abilio *et al.*, 2021; Milani *et al.*, 2018; Mothé; Miranda, 2009). As entre 2918 e 2849 cm^{-1} correspondem ao estiramento C–H alifático e aromático dos grupos metileno (CH_2) presentes nas estruturas da celulose e da lignina (Mothé; Miranda, 2009).

Na região de 1640 a 1615 cm^{-1} foram identificadas vibrações de deformação axial C=O relacionadas a grupos carbonila e carboxila, principalmente provenientes da hemicelulose. A presença de uma banda em torno de 1735 cm^{-1} indica a presença de grupos carboxila (COOH) na palha *in natura*, sugerindo que esses grupos participaram da adsorção de Cr(VI) (Abilio *et al.*, 2021; Milani *et al.*, 2018).

As vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica das ligações C–O–C, atribuídas a éteres alifáticos e aromáticos, foram observadas entre 1120 e 1000 cm^{-1} , enquanto as deformações angulares dos ácidos carboxílicos referentes às vibrações axiais C–O aparecem entre 1264 e 1258 cm^{-1} , ambas associadas à estrutura da celulose (Abilio *et al.*, 2021; Milani *et al.*, 2018).

Nos materiais contendo magnetita, como PCAN–NPM e PCAN–NPM–Cr(VI), foi identificada uma banda em torno de 633 e 588 cm^{-1} , correspondente ao estiramento Fe–O típico da magnetita (Fe_3O_4), confirmando

a presença das nanopartículas magnéticas na matriz lignocelulósica (Carvalho, J. *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020).

5.3 Ensaio de biossorção

Nesta etapa do trabalho, foi estudado o efeito do pH inicial (pH_0) das soluções de Cr(VI), do tempo de contato (t), da concentração inicial do Cr(VI) em solução (C_0) e da dose do biossorvente, nas concentrações de Cr total, Cr(VI) e Cr(III) remanescentes em solução, após seu contato com o nanocompósito de PCAN-NPM, bem como na capacidade de biossorção (q) do nanocompósito e no percentual de remoção de Cr(VI).

5.3.1 Efeito dos fatores estudados nas concentrações de Cr total, Cr(VI) e Cr(III) remanescentes em solução

Na Figura 8 são apresentadas as concentrações residuais ou de equilíbrio (C_e) de cromo total, cromo hexavalente, Cr(VI) e cromo trivalente, Cr(III), presentes em solução, após ensaios de biossorção, realizados em triplicata, com solução padrão $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, como fonte de Cr(VI).

O estudo do efeito do pH_0 no processo de adsorção de Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM foi realizado no intervalo de pH_0 entre 1 e 6, empregando-se $5,0 \text{ g L}^{-1}$ do biossorvente, $t = 150 \text{ min}$ e $C_0 = 183 \text{ mg Cr(VI) L}^{-1}$. A adsorção de Cr(VI) pelo nanocompósito foi mais eficiente em pHs 1,00 e 2,00 (Figura 8A), nos quais foram observadas as menores concentrações remanescentes de Cr total (103 e 108 mg L^{-1} , respectivamente) e Cr(VI) (57 e 89 mg L^{-1} , respectivamente), devido a maior atração dos íons HCrO_4^- por grupos

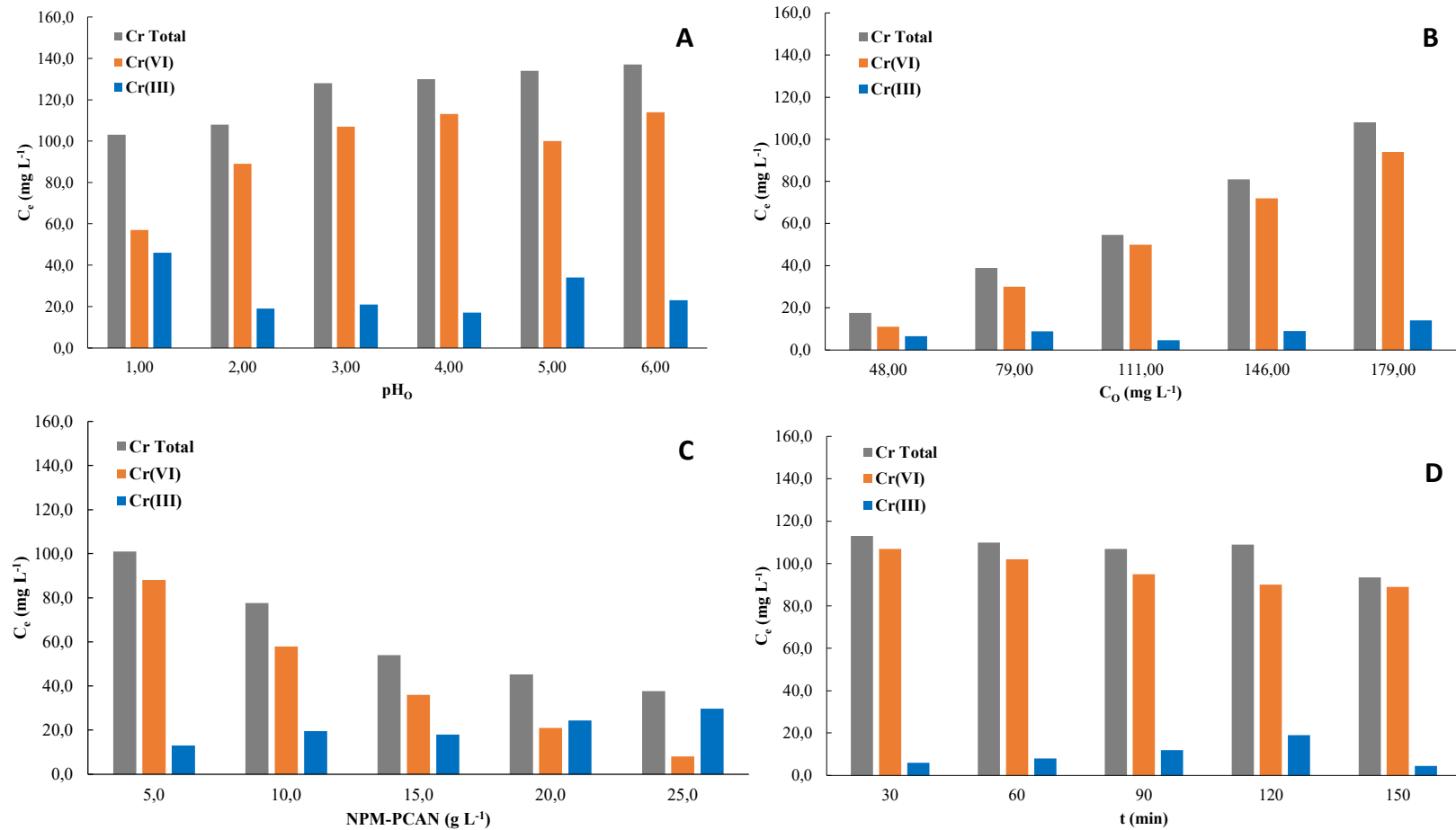
funcionais (sítios de adsorção) da superfície do nanocompósito de PCAN-NPM, carregados positivamente, em meio fortemente ácido (Abilio *et al.*, 2021).

Em pH 1,00 tem-se a maior concentração de Cr(III) (46 mg L^{-1}), pois em meio ácido o Cr(VI) é um potente agente oxidante, com potencial padrão de eletrodo, E^0 (+1,33 V) muito positivo (Skoog *et al.*, 2006), o qual favorece a redução do Cr(VI) à Cr(III), pelo nanocompósito de PCAN-NPM (Kurniawan *et al.*, 2006). Paralelamente, em pH 1,00 pode ocorrer repulsão eletrostática do Cr(III) pela superfície da palha de cana-de-açúcar, carregada positivamente (Mangwandi *et al.*, 2020).

Em meio aquoso o Cr(VI) pode ocorrer na forma de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), cromato (CrO_4^{2-}), ácido crômico (H_2CrO_4) e hidrogenocromato (HCrO_4^-). O predomínio de uma dada espécie é função do pH da solução, da concentração total de Cr e da existência de compostos oxidantes e redutores. Íons CrO_4^{2-} prevalecem em $\text{pH} > 6,5$; HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ prevalecem em $\text{pH} < 6,5$ (Mishra *et al.*, 2015). Nesta condição de pH, íons H^+ e íons metálicos competem por sítios de adsorção localizados na superfície do nanocompósito de PCAN-NPM.

Em meio muito ácido, há excesso de H^+ em solução e a superfície do adsorvente, carregada negativamente, é então neutralizada, ou seja, os íons H^+ neutralizam a carga elétrica negativa presente na superfície do material adsorvente e em decorrência disso há diminuição da resistência à difusão de HCrO_4^- (Abilio *et al.*, 2021).

Figura 8 – Concentrações residuais ou de equilíbrio (C_e) de cromo total, cromo hexavalente, Cr(VI) e cromo trivalente, Cr(III) em função: do pH inicial (pH_0) das soluções de Cr(VI) (**A**); da concentração inicial (C_0) de Cr(VI) em solução (**B**); da dose do nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) (**C**) e do tempo (t) de contato (**D**).



Fonte: elaboração própria.

Em meio alcalino, a superfície do adsorvente torna-se negativa, devido à maior concentração de OH^- em solução, fazendo com que ocorra a repulsão de espécies de Cr(VI) , como o CrO_4^{2-} , ocasionando assim menor adsorção de Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM (Abilio *et al.*, 2021).

A dose de adsorvente é uma variável muito importante em estudos de biossorção. Assim, aumentando-se a dose do adsorvente, haverá maior número de sítios de adsorção para retenção do Cr(VI) (Panneerselvam *et al.*, 2011). No presente trabalho, estudou-se o efeito das seguintes doses de nanocompósito de PCAN-NPM: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25 g L^{-1} , na biossorção de Cr(VI) de soluções contendo 166 mg Cr(VI) L^{-1} , em $\text{pH}_0 \cong 2,0$ e $t = 150$ min. Considerando os resultados presentes na Figura 8C, constata-se que quando a dose do biossorvente aumentou de 5 para 25 g L^{-1} a concentração de Cr total remanescente em solução diminuiu de 101,0 para 37,70 mg L^{-1} .

Na Figura 8D verifica-se que nos ensaios para avaliação do efeito do tempo de contato, nos 30 min iniciais há eficiência do processo de adsorção, ou seja, o nanocompósito de PCAN-NPM, cuja dose empregada nos ensaios foi 5,0 g L^{-1} , foi capaz de adsorver o Cr(VI) presente em solução ($C_0 = 166$ mg L^{-1}), sinalizando rápida afinidade entre adsorvato e adsorvente (Abilio *et al.*, 2021; Carvalho, J. *et al.*, 2020). Em 150 min atingiu-se o equilíbrio de adsorção, obtendo-se a máxima remoção de Cr(VI) , nas condições adotadas para a realização dos ensaios.

Em geral os tratamentos que visam a retirada de elementos potencialmente tóxicos de água e efluentes, por processos adsorptivos, são executados em sistemas de fluxo contínuo, sendo o comportamento cinético de

adsorção do bioissorvente usado, uma característica muito importante, visto que a retirada dos contaminantes deve ser extremamente rápida (Oliveira *et al.*, 2020).

5.3.2 Efeito dos fatores estudados na capacidade de bioissorção do nanocompósito e na taxa de remoção do Cr(VI)

Em pHs 1,00 e 2,00 observaram-se os maiores resultados para a capacidade de bioissorção, q (16,0 e 15,0 mg g⁻¹) e para a taxa de remoção, TR (43,7 e 41 %) de Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM (Figura 9A). Esses resultados estão associados à ocorrência em meio ácido do Cr(VI) na forma de hidrogenocromato (HCrO₄⁻) (Mangwandi *et al.*, 2020), uma espécie aniônica, fortemente atraída por grupos orgânicos presentes na superfície da PCAN-NPM que estará positivamente carregada devido a protonação dos grupos funcionais com H⁺ (Mishra *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2009).

Entre pH 3,0 e 6,0 observou-se decréscimo nos valores de q e da TR (Figura 9A). Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição da protonação dos grupos funcionais da superfície do bioissorvente com o aumento do pH, a qual resulta na redução da atração eletrostática por espécies aniônicas de Cr(VI), predominantemente HCrO₄⁻ e Cr₂O₇²⁻. De acordo com Mishra *et al.* (2015), em meio ácido a presença de íons H⁺ favorece a protonação dos grupos funcionais (-OH, -COOH, -NH), tornando a superfície do bioissorvente carregada positivamente e promovendo sua interação com espécies aniônicas de Cr(VI).

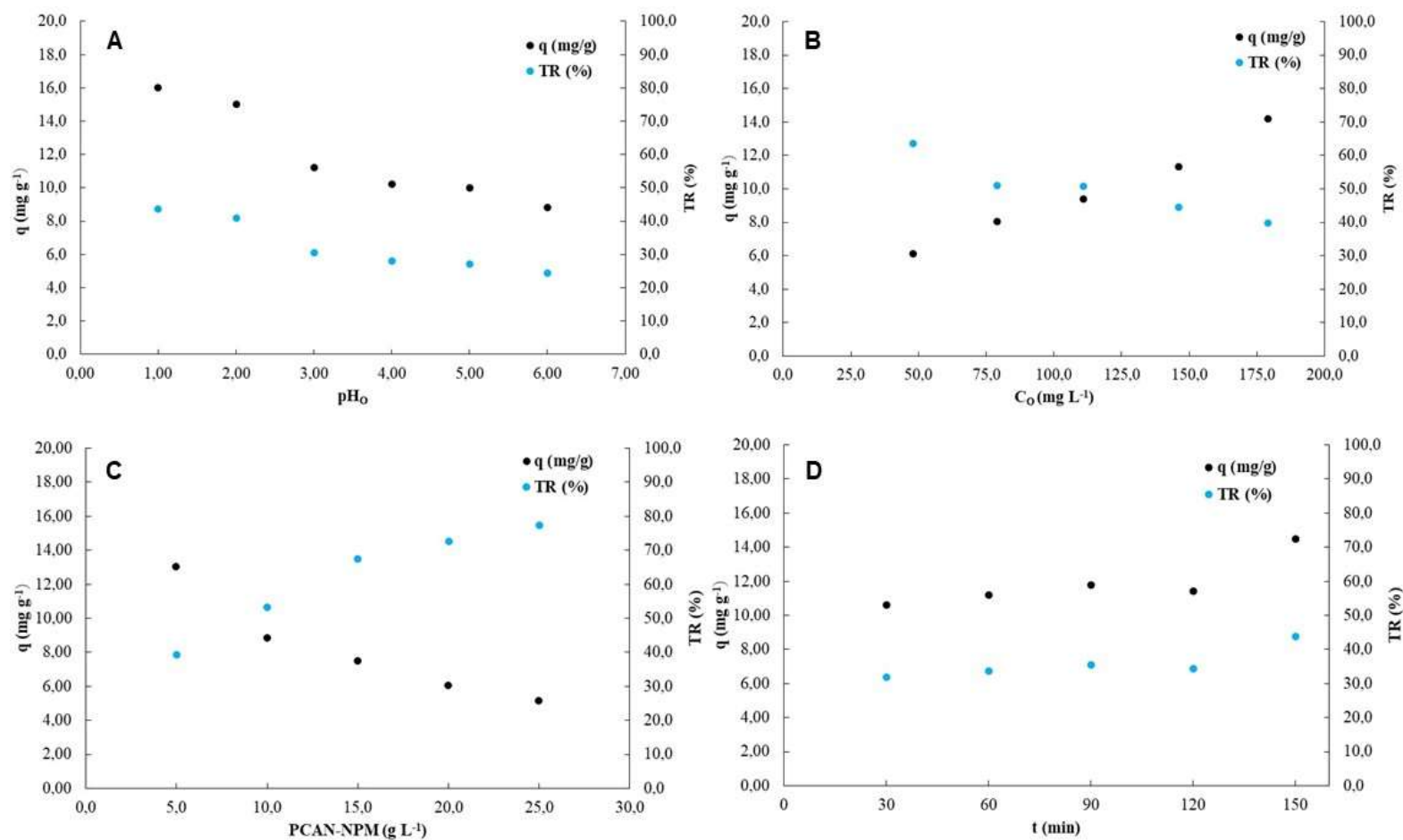
À medida que o pH aumenta, ocorre a desprotonação dos grupos funcionais e conseqüente diminuição da carga positiva, o que enfraquece a atração eletrostática e reduz a adsorção. Assim, o decréscimo na eficiência

observado entre pH 3,0 e 6,0 está associado à menor protonação superficial e à competição entre íons H^+ e $Cr(VI)$ pelos sítios ativos do nanocompósito (Mishra *et al.*, 2015; Moussavi; Barikbin, 2010).

A capacidade de bioadsorção aumentou de 6,10 para 14,20 $mg\ g^{-1}$ com o aumento da concentração inicial de $Cr(VI)$ de 48 para 179 $mg\ L^{-1}$ (Figura 9B). Presume-se, portanto, que conforme a concentração inicial do $Cr(VI)$ em solução aumenta, há também aumento dos valores de q (Salata *et al.*, 2019). Esse aumento pode ser atribuído ao maior gradiente de concentração entre a fase líquida e o bioadsorvente, que favorece a difusão dos íons $Cr(VI)$ até os sítios ativos do material PCAN-NPM. Assim, a resistência à transferência de massa na interface solução/bioadsorvente é reduzida, facilitando o processo de bioadsorção (Carvalho, J. *et al.*, 2020).

De acordo com a Figura 9C, quanto maior a dose de nanocompósito presente na solução menor o valor de q . Assim, para a dose de PCAN-NPM 5,0 $g\ L^{-1}$ (menor dose testada) a capacidade de bioadsorção foi 13,0 $mg\ g^{-1}$ e para 25,0 $g\ L^{-1}$ (maior dose testada) $q = 5,13\ mg\ g^{-1}$. Quando a dose do bioadsorvente é menor há mais sítios de adsorção, em contrapartida, quando a dose do bioadsorvente é maior, existe a sobreposição ou agregação dos seus sítios de adsorção, o que pode justificar o decréscimo da capacidade de bioadsorção. Portanto podemos considerar que o aumento da capacidade de bioadsorção é devido ao aumento da área superficial do bioadsorvente e da disponibilidade de maior quantidade de sítios de adsorção (Ullah *et al.*, 2013).

Figura 9 – Capacidade de biossorção (q) do nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) e taxa de remoção (TR) do Cr(VI), em função: do pH inicial (pH_0) das soluções de Cr(VI) (**A**); da concentração inicial (C_0) de Cr(VI) em solução (**B**); da dose do nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) (**C**) e do tempo (t) de contato (**D**).



Fonte: elaboração própria.

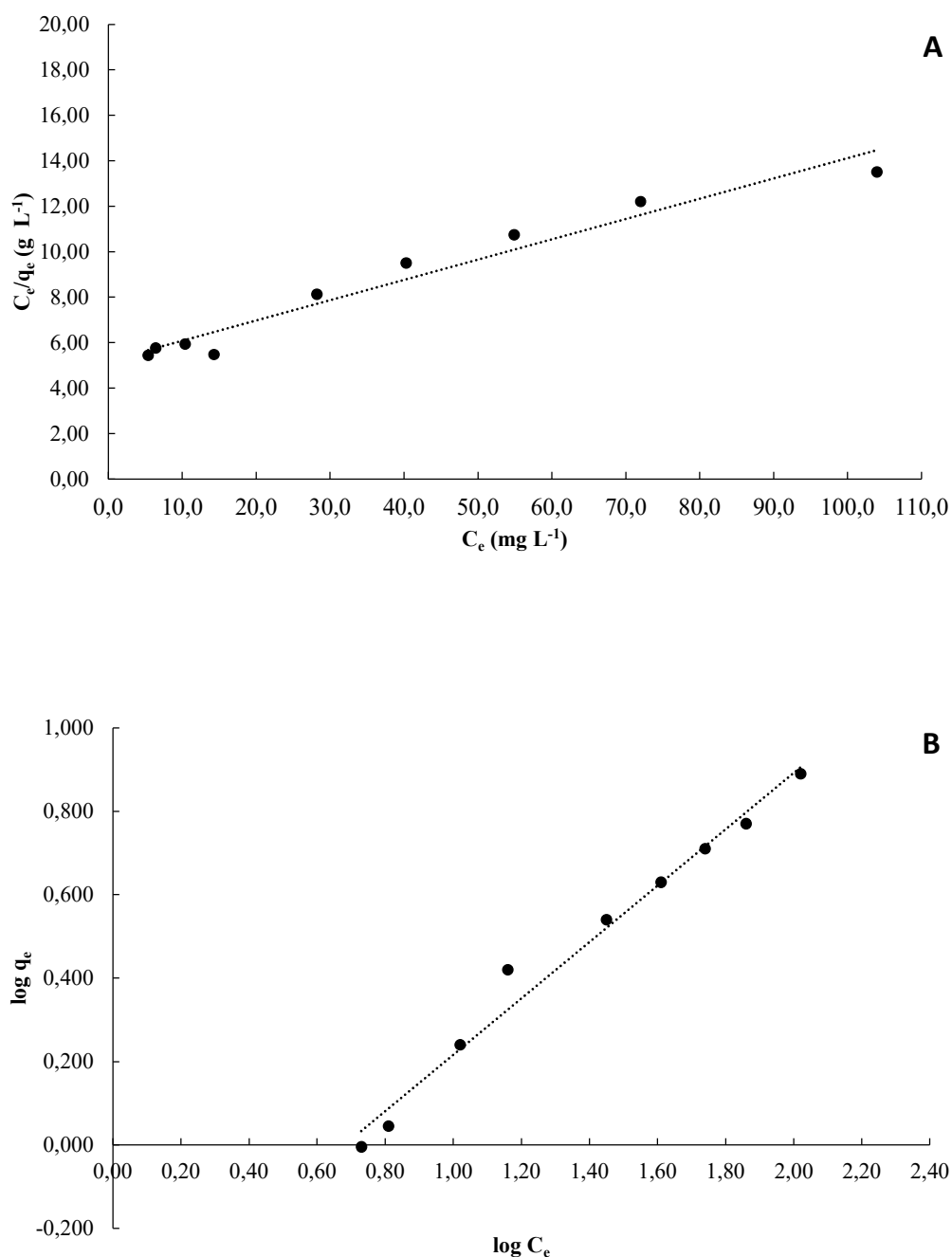
Para a TR o efeito foi o contrário do observado para q , ou seja, quanto maior a dose do nanocompósito, maiores foram os valores de TR. Assim, para a dose de PCAN-NPM $5,0 \text{ g L}^{-1}$, a taxa de remoção foi 39,2 % e para dose $25,0 \text{ g L}^{-1}$, TR = 77,3 %. Esse aumento da taxa de remoção com a elevação da dose pode ser atribuído à maior quantidade total de sítios ativos disponíveis para adsorção, o que favorece a retenção global de Cr(VI) da solução. No entanto, a capacidade de biossorção (q) tende a diminuir devido à menor razão entre a concentração inicial do metal e a massa de biossorvente, o que reduz a quantidade adsorvida por unidade de massa (Rai *et al.*, 2016).

Para a variável tempo de contato entre o nanocompósito de PCAN-NPM e a solução contendo Cr(VI), observou-se que nos estágios iniciais (30, 60 e 90 min) a remoção de Cr(VI) é rápida, obtendo-se máxima remoção com 150 min de contato (Figura 9D). Com o aumento do tempo de contato, verificou-se elevação gradual na capacidade de biossorção e na taxa de remoção, atingindo valores máximos em 150 min (Figura 9D). A partir desse período, a variação de q e TR tornou-se pouco expressiva, sugerindo que o sistema se aproximou de um estado de equilíbrio dinâmico entre adsorvato e adsorvente, embora não se possa afirmar que todos os sítios de adsorção tenham sido saturados, uma vez que tempos superiores não foram avaliados (Panneerselvam *et al.*, 2011).

5.4 Isotermas de adsorção

Nas Figuras 10A e 10B são apresentadas, respectivamente, as isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção do Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM.

Figura 10 – Gráficos das isothermas de adsorção de Langmuir **(A)** e Freundlich **(B)** para bioadsorção de Cr(VI) pelo nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM). Os ensaios foram conduzidos a 30 °C, sob agitação constante de 150 rpm, pH inicial 2,0; 20 g L⁻¹ de PCAN-NPM, tempo de contato de 150 min e concentrações iniciais de Cr(VI), C₀: 25,1; 28,5; 46,4; 66,4; 97,6; 125; 157; 190; 258 mg L⁻¹.



Fonte: elaboração própria.

O modelo de Langmuir é um dos modelos mais empregados para descrição de processos de adsorção e se baseia nas seguintes hipóteses: existência de um número preciso de sítios de adsorção na superfície do material adsorvente, os quais têm energia equivalente, não havendo interação entre as espécies químicas adsorvidas; a adsorção ocorre em monocamada e cada sítio de adsorção contém somente 1 molécula adsorvida (Nascimento *et al.*, 2014).

O modelo de Freundlich pressupõe que a superfície do bioissorvente é heterogênea, contém concentração infinita de íons metálicos em multicamadas e a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície do bioissorvente vai se tornando coberta pelo adsorbato (Nascimento *et al.*, 2014).

Os valores dos parâmetros q_m e K_L relacionados ao modelo de Langmuir assim como dos parâmetros n e K_F , relacionados ao modelo de Freundlich são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros dos **modelos de Freundlich e Langmuir** aplicados aos resultados de ensaios de adsorção realizados com nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) como bioissorvente para Cr(VI) (tempo de contato bioissorvente-solução de Cr(VI) = 150 min; T = 30 °C; dose de PCAN-NPM = 20 g L⁻¹).

Modelo isoterma	de	n (mg g ⁻¹)	K_F (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)
Freundlich		1,4786	2,8880	-	-
Langmuir		-	-	11,1982	1,72×10 ⁻²

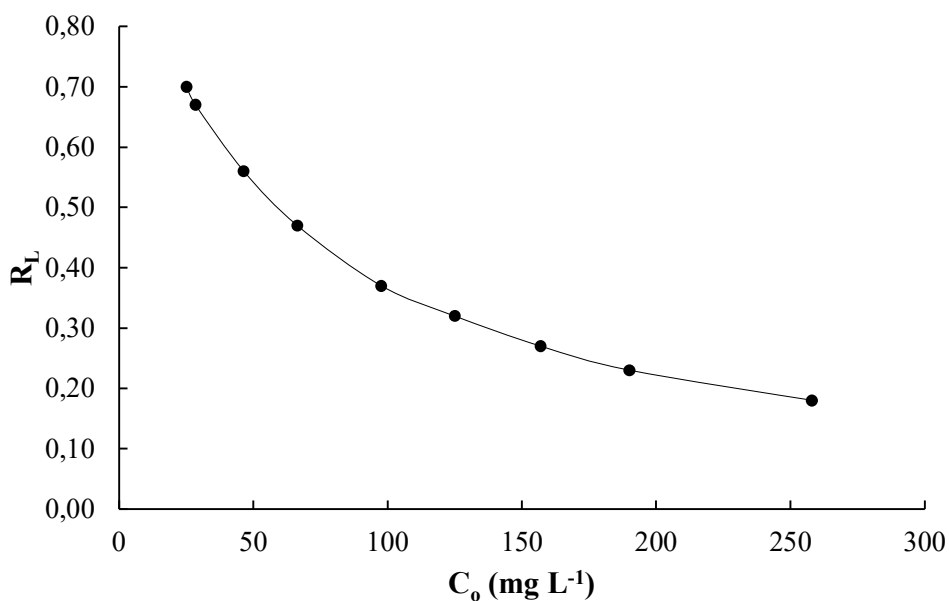
Fonte: elaboração própria.

A constante de Freundlich (K_F) indica a capacidade de adsorção do bioissorvente. Com relação a intensidade da adsorção (n), que é considerada favorável se o valor de n estiver no seguinte intervalo: $1 < n < 10$

(Nascimento *et al.*, 2014; Ullah *et al.*, 2013). Portanto, no presente estudo, o valor de n calculado (Tabela 2) sinaliza que a adsorção do Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM é um processo favorável.

De acordo com a Figura 11, os valores fator de separação de Langmuir de (R_L) para o nanocompósito, variaram de 0,2 a 0,7 para concentrações iniciais de Cr(VI) no intervalo de 25 a 258 mg L⁻¹, sinalizando que a adsorção do Cr(VI) pelo nanocompósito é favorável, pois os valores de R_L ficaram na faixa de 0 a 1 (Owalude; Tella, 2016). De acordo com a literatura, se $R_L > 1$, o processo de adsorção é desfavorável (Nascimento *et al.*, 2014).

Figura 11 – Valores de R_L a 30 °C para biossorção de Cr(VI) por nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura*.



Fonte: elaboração própria.

O coeficiente de determinação (R^2) indica qual dos dois modelos, melhor representa o processo de biossorção, sendo que, quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , melhor o modelo de isoterma se ajusta ao processo de biossorção (Rai *et al.*, 2016). Portanto, entre os dois modelos avaliados, o de

Freundlich ($R^2 = 0,9829$) foi o que melhor descreveu o processo de bioadsorção do Cr(VI) pelo nanocompósito de PCAN-NPM (Tabela 3), evidenciando um processo de adsorção predominantemente físico e heterogêneo, em uma superfície com diferentes energias de adsorção.

Tabela 3 – Regressão linear para os modelos de Freundlich e Langmuir aplicados aos resultados de ensaios de adsorção realizados com nanocompósito magnético de palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) como bioadsorvente para Cr(VI). Tempo de contato bioadsorvente-solução de Cr(VI) = 150 min; T = 30 °C; dose de PCAN-NPM = 20 g L⁻¹.

Modelo de isoterma	Regressão Linear	R ²
Freundlich	$y = 0,6763x - 0,4606$	0,9829
Langmuir	$y = 0,0893x + 5,1899$	0,9554

Fonte: elaboração própria.

Esse comportamento, característico de bioadsorventes lignocelulósicos modificados, sugere a presença de múltiplos tipos de sítios ativos capazes de interagir de forma diferenciada com as espécies de Cr(VI) presentes em solução, especialmente sob distintas condições de pH. Essa heterogeneidade confere ao material maior versatilidade e estabilidade operacional, permitindo elevada eficiência de remoção em amplas faixas de pH e concentração, além de possibilitar a dessorção e a regeneração do bioadsorvente, aspectos vantajosos tanto ambiental quanto economicamente em sistemas de tratamento de efluentes contendo metais pesados (Abilio *et al.*, 2021; Carvalho, J. *et al.*, 2020).

Embora o modelo de Freundlich tenha apresentado o melhor coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9829$), indicando um processo heterogêneo e de adsorção em multicamadas, o modelo de Langmuir também apresentou valor elevado de R^2 (0,9554), além de parâmetros coerentes, como a capacidade máxima de adsorção ($q_m = 11,1982 \text{ mg g}^{-1}$) e a constante de Langmuir

($K_L = 1,72 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$). Esses resultados indicam que parte dos sítios ativos do nanocompósito de PCAN-NPM apresentou comportamento homogêneo, compatível com a formação de monocamada, conforme os pressupostos do modelo de Langmuir.

Esse comportamento misto é frequentemente relatado para biossorventes lignocelulósicos modificados, nos quais coexistem regiões superficiais com diferentes energias de adsorção, as mais homogêneas, descritas pelo modelo de Langmuir, e as mais heterogêneas, representadas pelo modelo de Freundlich. Assim, o bom ajuste do modelo de Langmuir, ainda que inferior ao de Freundlich, demonstra que o processo de biossorção do Cr(VI) pelo nanocompósito pode envolver simultaneamente mecanismos de adsorção em monocamada e multicamadas (Raji *et al.*, 2023; Wang; Guo, 2023; Yang *et al.*, 2025).

Com base nos dados apresentados na Tabela 4, observa-se que o nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) apresenta capacidade adsortiva máxima (q_m) competitiva quando comparado a diversos biossorventes reportados na literatura para a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

De modo geral, estudos envolvendo biomassas vegetais e resíduos agroindustriais têm reportado valores de q_m inferiores ou da mesma ordem de grandeza. Nesse contexto, destacam-se os resultados obtidos para a bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (SB) e para o bagaço de cana-de-açúcar nanomodificado com magnetita (SB-NP), nos quais a modificação com nanopartículas magnéticas promoveu incremento, ainda que discreto, na capacidade adsortiva em relação ao material não modificado (Abílio *et al.*, 2021).

Biossorventes de origem microbiana, como biomassas fúngicas e microalgas, também apresentam potencial para a remoção de Cr(VI), porém com desempenhos distintos. Biomassas fúngicas, como o farelo fermentado com *Aspergillus flavus*, apresentaram valores reduzidos de capacidade adsortiva máxima, da ordem de poucos mg g^{-1} (Colla et al., 2014). Em contraste, a biomassa inativa da microalga *Spirulina platensis* apresentou elevada capacidade adsortiva, com q_m superior a 100 mg g^{-1} , evidenciando desempenho comparável ou superior ao de alguns materiais modificados e biossorventes lignocelulósicos (Dal Magro et al., 2013).

Materiais carbonáceos, como o carvão ativado obtido a partir de caroço de manga, apresentaram desempenho significativo, com bom ajuste ao modelo de Langmuir, porém com valores de capacidade adsortiva máxima (q_m) inferiores aos observados para biossorventes poliméricos, como a quitosana, e materiais lignocelulósicos nanomodificados, como a PCAN-NPM (Rai et al., 2016; Pájaro; Díaz, 2012).

Destacam-se, ainda, elevados valores de capacidade adsortiva máxima para biossorventes como a quitosana, que atingiu q_m de até 200 mg g^{-1} em meio ácido, evidenciando sua elevada afinidade pelo Cr(VI) (Pájaro; Díaz, 2012), bem como para o farelo de trigo, que apresentou q_m superior a 200 mg g^{-1} , indicando excelente potencial adsortivo (Singh et al., 2009).

Tabela 4 – Capacidade adsortiva máxima (q_m) de bioissorventes empregados para remoção de Cr(VI) de solução aquosa.

Bioissorvente	Solução de Cr(VI)	Condições experimentais	q_m (mg g ⁻¹)	Referência
Nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (PCAN-NPM)	Solução sintética preparada a partir de K ₂ Cr ₂ O ₇	pH _o = 2,0; C _B = 20 g L ⁻¹ ; C _o = 25 a 258 mg L ⁻¹ ; t = 30 min; T = 30 °C; V _{agitação} = 150 rpm.	11,20	Lima (2026)
Bagaço de cana de açúcar <i>in natura</i> (SB) e bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> nanomodificado com magnetita (SB-NP)	Solução sintética preparada a partir de K ₂ Cr ₂ O ₇	pH _o = 1,0; C _B = 10 g L ⁻¹ ; C _o = 10 a 100 mg L ⁻¹ ; t = 30 min; T não especificada; V _{agitação} = 185 rpm.	SB: 2,4±0,5 SB-NP: 2,5±0,2	Abílio <i>et al.</i> (2021)
Carvão ativado de caroço de manga (MKAC)	Solução sintética preparada a partir de K ₂ Cr ₂ O ₇	pH _o = 2,0; C _B = 2,5 g L ⁻¹ ; C _o = 20 a 100 mg L ⁻¹ ; T = 30 °C; t = 150 min; V _{agitação} = 150 rpm.	7,83	Rai <i>et al.</i> (2016)
Farelo fermentado com o fungo <i>Aspergillus flavus</i> cepa O-8 e esterilizado	Efluente de laboratório de análises químicas de solo	pH _o ≅ 1,0; C _B = 2 %(m/v); C _o = 120 mg L ⁻¹ ; t = 120 min; T = 27 °C; V _{agitação} = 150 rpm.	8,7	Colla <i>et al.</i> (2014)
Biomassa inativa de <i>Spirulina platensis</i>	Solução sintética preparada a partir de K ₂ Cr ₂ O ₇	pH _o = 3,0; C _B = 0,25 g L ⁻¹ ; C _o = 100 mg L ⁻¹ ; t = 60 min; T = 30 °C; V _{agitação} = 150 rpm	100,39	Dal Magro <i>et al.</i> (2013)
Quitosana oriunda de exoesqueleto de camarão	Solução sintética preparada a partir de K ₂ Cr ₂ O ₇	pH _o = 2,0; C _B = 4 g L ⁻¹ ; C _o = 25 a 1200 mg L ⁻¹ ; t = 180 min; T = 26 °C; V _{agitação} não especificada.	200	Pájaro; Díaz. (2012)
Escamas da pinha da <i>Araucaria angustifolia</i>	Solução sintética	pH _o = 2,0; C _B = 1 g L ⁻¹ ; C _o = 5 a 200 mg L ⁻¹ ; t = 1440 min; T = 23±2 °C; V _{agitação} = 120 rpm.	90,9	Santos <i>et al.</i> (2011)
Farelo de trigo	Solução sintética preparada a partir de K ₂ Cr ₂ O ₇	pH = 2,0; C _B = 20 g L ⁻¹ ; C _o = 200 a 300 mg L ⁻¹ ; t = 110 min; T = 30 °C; V _{agitação} não especificada.	296,43	Singh <i>et al.</i> (2009)

pH_o: pH inicial; C_B: dose do bioissorvente; C_o: concentração inicial de Cr(VI); t: tempo de contato; T: temperatura; V_{agitação}: velocidade de agitação.

Fonte: elaboração própria.

Cabe ressaltar que a comparação direta entre os valores de capacidade adsortiva máxima deve ser realizada com cautela, uma vez que os estudos reportados na Tabela 4 foram conduzidos sob diferentes condições experimentais, como pH inicial, concentração do bioissorvente, concentração inicial de Cr(VI), tempo de contato e temperatura.

Observa-se, por exemplo, que bioissorventes que apresentaram valores elevados de q_m , como a quitosana, as escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* e o farelo de trigo, foram avaliados sob tempos de contato significativamente mais longos e/ou menores dosagens de bioissorvente, quando comparados ao nanocompósito PCAN-NPM, cujo ensaio foi conduzido com elevada concentração de bioissorvente e tempo de contato reduzido.

No entanto, apesar de alguns bioissorventes apresentarem valores de capacidade adsortiva máxima superiores, o desempenho do PCAN-NPM mostra-se relevante ao considerar-se o uso de um resíduo agroindustrial abundante, a incorporação de nanopartículas magnéticas e a obtenção de um material com capacidade adsortiva expressiva.

Assim, embora alguns materiais apresentem valores de q_m superiores, fatores como disponibilidade, baixo custo, simplicidade de preparo e sustentabilidade tornam o PCAN-NPM uma alternativa promissora e tecnicamente viável para a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas, especialmente sob uma perspectiva de aplicação prática e ambientalmente responsável.

6. CONCLUSÃO

A síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e a produção do nanocompósito magnético de palha de cana-de-açúcar *in natura* (PCAN-NPM) confirmam a eficiência do método de co-precipitação e a incorporação da magnetita à palha de cana-de-açúcar, gerando um material estável e responsivo ao campo magnético. A associação de nanopartículas de magnetita e bagaço de cana-de-açúcar afeta positivamente o desempenho do biossorvente.

A caracterização do PCAN-NPM indica que o material apresenta superfície, grupos funcionais e composição adequados para adsorção de Cr(VI), com magnetita bem incorporada à matriz lignocelulósica.

A elevada remoção de Cr(VI) em meio fortemente ácido (pH 1 a 2) confirma que a protonação da biomassa favorece a atração eletrostática de espécies aniônicas, como HCrO_4^- . A concentração inicial de Cr(VI) e a dose de PCAN-NPM afetam a difusão e o preenchimento dos sítios de adsorção, influenciando a capacidade adsortiva. A detecção de Cr(III) em solução após os ensaios evidencia a redução parcial de Cr(VI) à Cr(III), reforçando o caráter dual do processo.

O ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich demonstra que a adsorção de Cr(VI) pelo PCAN-NPM ocorre predominantemente em superfície heterogênea, com formação de multicamadas, conforme descrito no modelo de Freundlich. O ajuste também coerente ao modelo de Langmuir sinaliza que parte dos sítios de adsorção apresenta comportamento homogêneo e tendência à monocamada. A capacidade adsortiva máxima obtida ($11,20 \text{ mg g}^{-1}$) afeta

positivamente a avaliação do material ao indicar competitividade frente a outros biossorventes.

Assim, os resultados demonstram o potencial do PCAN-NPM como biossorvente eficiente, de fácil separação e alinhado à economia circular. O desempenho obtido sinaliza sua viabilidade para tratamento de efluentes contaminados com Cr(VI), enquanto suas características estruturais e magnéticas favorecem aplicações práticas e afetam positivamente sua avaliação tecnológica. Recomenda-se investigar sua aplicação em sistemas contínuos e em escala ampliada.

O presente trabalho demonstra que a palha de cana-de-açúcar *in natura* impregnada com nanopartículas de magnetita (PCAN-NPM), é uma alternativa eficiente e ambientalmente sustentável para a remoção de crômio hexavalente de soluções aquosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, O.; KAZEMI, M. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 6, n. 5, p. 1386–1399, 2015.
- ABDULLAH, N. H.; SHAMELI, K.; ABDULLAH, E. C.; ABDULLAH, L. C. Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 538–568, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.075>. Acesso em: 17 nov. 2024
- ABILIO, T. E.; SOARES, B. C.; JOSÉ, J. C.; MILANI, P. A.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Hexavalent chromium removal from water: adsorption properties of in natura and magnetic nanomodified sugarcane bagasse. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11726-8>. Acesso em: 19 nov. 2024
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for chromium. Atlanta: U.S. **Department of Health and Human Services, Public Health Services**, 2015.
- AHMED, H. M.; SOBHY, N. A.; HEFNY, M. M.; ABDEL-HALEEM, F. M.; EL-KHATEEB, M. A. Evaluation of agrowaste species for removal of heavy metals from synthetic wastewater. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2023, p. 7419015, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2023/7419015>. Acesso em: 03 mar. 2026
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>. Acesso em: 2 jul. 2025
- ALVES, M.; PONCE, G. H. S. F.; SILVA, M. A.; ENSINAS, A. V. Surplus electricity production in sugarcane mills using residual bagasse and straw as fuel. **Energy**, v. 91, p. 751–757, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.101>. Acesso em: 12 out. 2024
- ANASTOPOULOS, I.; PASHALIDIS, I.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; ROBALDS, A.; USMAN, M.; ESCUDERO, L. B.; ZHOU, Y.; COLMENARES, J. C.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; LIMA, É. C. Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 295, p. 111684, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111684>. Acesso em: 15 nov. 2024
- ANNANDURAI, G.; JUANG, R.S.; LEE, D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science & Technology**, v. 47, n.

1, p. 185-190, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0065>. Acesso em: 25 set. 2024

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, n. 1, p. 3039817, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>. Acesso em: 2 jul. 2025

BAKATULA, E. N.; RICHARD, D.; NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, Berlin, v. 25, p. 7823–7833, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>. Acesso em: 17 dez. 2024

BEHRENS, S.; APPEL, I. Magnetic nanocomposites. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 89–96, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.02.005>. Acesso em: 15 nov. 2024

BILATTO, S. ; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; FARINAS, C. S. Lignocellulose nanocrystals from sugarcane straw. **Industrial Crops and Products**, v. 157, p. 112938, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112938>. Acesso em: 15 out. 2024

BRASIL. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT – NBR 13.738**. Água – Determinação de cromo hexavalente – Método colorimétrico da difenilcarbazida; 1996.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No 430, de 13 de maio de 2011. 2011. Disponível em: https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&view=processo&id=1835. Acesso em: 10 nov. 2024

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; PEREIRA, M. C. R.; SILVA, J. P.; RAMALHO, T. C. Adsorption of aromatic compounds under magnetic field influence. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 223, p. 3545–3555, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1132-6>. Acesso em: 2 jul. 2025

CARVALHO, D.; MORETTI, R. R.; COLODETTE, J. L.; BIZZO, W. A. Assessment of the self-sustained energy generation of an integrated first and second generation ethanol production from sugarcane through the characterization of the hydrolysis process residues. **Energy Conversion and Management**, v. 203, p. 112267, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112267>. Acesso em: 24 out. 2024

CARVALHO, J. T. T.; MILANI, P. A.; CONSONI, J. L.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11345-3>. Acesso em: 19 nov. 2024

CASTRO, R. A. de; CASTRO, S. G. Q. de; MENANDRO, L. M. S.; KUVA, M. A.; CARVALHO, J. L. N. Effect of postharvest sugarcane straw amount and herbicides on *Digitaria* spp. control and green cane yield. **Weed Science**, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/wsc.2024.45>. Acesso em: 03 mar. 2026

CHANDRA, P.; KULSHRESHTHA, K. Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. **The Botanical Review**, v. 70, n. 3, p. 313-327, July, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1663/0006-8101\(2004\)070\[0313:CAATIA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1663/0006-8101(2004)070[0313:CAATIA]2.0.CO;2). Acesso em: 28 ago. 2024

CHERUBIN, M. R.; BORDONAL, R. O.; CASTIONI, G. A.; GUIMARÃES, E. M.; LISBOA, I. P.; MORAES, L. A. A.; MENANDRO, L. M. S.; TENELLI, S.; CERRI, C. E. P.; KARLEN, D. L.; CARVALHO, J. L. N. Soil health response to sugarcane straw removal in Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 10, n. 9, p. 568-582, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/gcbb.12522>. Acesso em: 03 mar. 2026

CHEUNG, K. H.; GU, J. D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 8–15, 2007.

COETZEE, J. J.; BANSAL, N.; CHIRWA, E. M. N. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation. **Exposure and Health**, v. 12, p. 51–62, 2020.

COLLA, L. M.; DE ROSSI, A.; DEON, M. C.; DAL'MAGRO, C.; REINEHR, C. O. Biossorção de cromo hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*. **Ciência e Engenharia**, v. 23, n. 2, p. 67–74, 2014. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/cieng/article/view/17183/16341>. Acesso em: 15 mar. 2025

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar – v. 4, n. 1. Brasília: Conab, 2025. Quadrimestral.

CONCEIÇÃO, J. C.; SILVA, A. S.; COSTA, A. W. M. C.; JESUS, E.; RAMOS, V. H. S. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chemically modified okra powder. **Chemistry**, v. 10, p. 1–X, 2014. Publicado online em 18 out. 2021. Disponível em: (inserir link, não fornecido). Acesso em: 20 nov. 2024

CRUZ, C.C.V.; COSTA, A. C. A. da; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 249-257, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00194-9). Acesso em: 2 maio 2025

DAL MAGRO, C.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA L. M. Biossorção passiva de cromo(VI) através da microalga *Spirulina platensis*.

Química Nova, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, Oct., 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800011>. Acesso em: 11 out. 2024

DANTAS, E.; ARAÚJO, M.; KUBOTA, T.; ARAGÃO, D.; SANTOS, D.; JESUS, E. Remoção de Cr(VI) de solução aquosas por PU/Quitosana: cinética de biossorção. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 16, n. 3, p. 141–147, 2015. Disponível em: <https://reviberpol.org/wp-content/uploads/2019/07/2015-dantas.pdf>. Acesso em: 22 set. 2024

DE PAULA, D. T.; MARTINS FILHO, M. V.; FARIAS, V. L. da S.; SIQUEIRA, D. S. Clay and phosphorus losses by erosion in oxisol with sugarcane residues. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, Jaboticabal, v. 36, n. 6, p. 1063-1072, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v36n6p1063-1072/2016>. Acesso em: 03 mar. 2026

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>. Acesso em: 20 mar. 2025

DHAL, B.; THATOI, H. N.; DAS, N. N.; PANDEY, B. D. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 272–291, Apr. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>. Acesso em: 20 mai. 2025

DHAR, P.; PRATTO, B.; CRUZ, A. J. G.; BANKAR, S. Valorization of sugarcane straw to produce highly conductive bacterial cellulose/graphene nanocomposite films through in situ fermentation: Kinetic analysis and property evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 117859, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117859>. Acesso em: 20 out. 2024

DING, C.; CHENG, W.; SUN, Y.; WANG, X. Novel fungus-Fe₃O₄ bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the removal of radionuclides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 127–137, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.032>. Acesso em: 22 mar. 2025

ELGARAHY, A. M.; ELWAKEEL, K. Z.; MOHAMMAD, S. H.; ELSHOUBAKY, G. A. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100209, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>. Acesso em: 28 set. 2024

FATIMAH, I.; FADILLAH, G.; YUDHA, S. P. Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, p. 103301, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103301>. Acesso em: 15 dez. 2024

FENG, D.; ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials from the marine alga *Ecklonia maxima*. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 1–2, p. 1-10, Apr., 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00138-5). Acesso em: 21 set. 2024.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3–14, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>. Acesso em: 14 abr. 2025

FREITAS, G. R.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 19097–19118, 2019.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 239–259, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019>. Acesso em: 18 set. 2024

GENG, J. et al. Polyethyleneimine cross-linked graphene oxide for removing hazardous hexavalent chromium: adsorption performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1497–1510, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.141>. Acesso em: 13 set 2025

GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S.; EL-MOSELY, K. M.; AMER, A.; ABOU EL-NAGA, E. H.; MOHAMEDDEIN, L. I.; AL-PROL, A. E. Removal of cadmium from aqueous solution using marine green algae, *Ulva lactuca*. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, Cairo, v. 40, p. 235–242, set. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.08.005>. Acesso em: 8 jul. 2025

GUERTIN, Jacques. Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). In: **Chromium(VI) Handbook**. Boca Raton: CRC Press, dez. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9780203487969.ch6>. Acesso em: 25 jul. 2025

HERRERA, G. M. D.; ORDOÑEZ, P. A. P.; ANAGUANO, A. H. Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente – Cr(VI). **Producción + Limpia**, Bogotá, v. 8, n. 2, p. 9–20, jul./dez. 2013. Disponível em: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552013000200002. Acesso em: 26 jan. 2024

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T.; CULLIMORE, D.R. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 95-104, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(98\)00192-8](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(98)00192-8). Acesso em: 4 fev. 2025

KARNITZ, O. Jr.; GURGEL, L.V.A.; MELO, J.C.P.; BOTARO, V.R.; MELO, T.M.S.; GIL, R.P.F.; GIL, L.F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, Apr., 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.013>. Acesso em: 3 mar. 2025

KHATIWADA, D.; LEDUC, S.; SILVEIRA, S.; MCCALLUM, I. Optimizing ethanol and bioelectricity production in sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable Energy**, v. 85, p. 371–386, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.06.009>. Acesso em: 24 out. 2024

KIELING, A.G.; MORAES, C.A.M.; BREHM, F.A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 3, p. 351-362, Sept., 2009. Disponível em: https://revistas.unisinos.br/index.php/estudos_tecnologicos/article/view/4985. Acesso em: 18 set. 2024

KONG, L.; ADIDHARMA, H. A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 122112, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122112>. Acesso em: 2 jul. 2025

KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 263–283, 2000.

KURNIAWAN, T.A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 409-426, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>. Acesso em: 30 out. 2024

LABUTO, G.; CARDONA, D. S.; DEBS, K. B.; IMAMURA, A. R.; BEZERRA, K. C. H.; CARRILHO, E. N. V. M.; HADDAD, P. S. Low-cost agroindustrial biomasses and ferromagnetic bionanocomposites to cleanup textile effluents. **Desalination and Water Treatment**, [S.l.], v. 112, p. 80–89, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21914>. Acesso em: 3 out. 2024

LANDIN-SANDOVAL, V. J.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; REYNEL-AVILA, H. E.; GONZALEZ-PONCE, H. A. Valorization of agri-food industry wastes to prepare adsorbents for heavy metal removal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104067, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104067>. Acesso em: 22 set. 2024

LASHEEN, M. R.; EL-SHERIF, I. Y.; SABRY, D. Y.; EL-WAKEEL, S. T.; EL-SHAHAT, M. F. Removal and recovery of Cr (VI) by magnetite nanoparticles. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 34–36, p. 6464–6473, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.822158>. Acesso em: 6 mai. 2025

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; VANDER ELST, L.; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, jun. 2008.

Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr068445e>. Acesso em: 15 mar. 2025

LI, Q.; PAN, Y.; LI, H.; ALHALHOOLY, L.; LI, Y.; CHEN, B.; et al. Size-tunable metal–organic framework-coated magnetic nanoparticles for enzyme encapsulation and large-substrate biocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, p. 41794–41801, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/acsami.0c13148>. Acesso em: 18 nov. 2024

MAKSOUUD, M. I. A.; ELGARAHY, A. M.; FARRELL, C.; AL-MUHTASEB, A. H.; ROONEY, D. W.; OSMAN, A. I. Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 403, p. 213096, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213096>. Acesso em: 16 dez. 2024

MANGWANDI, C.; KURNIAWAN, T. A.; ALBADARIN, A. B. Comparative biosorption of chromium(VI) using chemically modified date pits (CM-DP) and olive stone (CM-OS): Kinetics, isotherms, and influence of co-existing ions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 156, p. 251-262, 2020.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.01.034>. Acesso em: 27 jun. 2025

MASCOLO, M. C.; PEI, Y.; RING, T. A. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. **Materials, Basel**, v. 6, p. 5549–5567, dez. 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.3390/ma6125549>. Acesso em: 1 nov. 2024

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. Especificação de cromo em cimentos e derivados de cimentos brasileiros. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2094–2097, nov. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800020>. Acesso em: 22 set. 2024

MERCANTE, A. L. P. Geração de bioeletricidade, através do bagaço e da palha da cana-de-açúcar. 2020. Monografia (Graduação em Engenharia Agrônômica) – **Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Agrárias, Araras, 2020**. Disponível em:

<https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/13790>. Acesso em: 18 nov. 2024

MICHELON, A.; BORTOLUZ, J.; RAOTA, C. S.; GIOVANELA, M. Agro-industrial residues as biosorbents for the removal of anti-inflammatories from aqueous matrices: an overview. **Environmental Advances**, v. 9, p. 100261, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100261>. Acesso em: 24 set. 2024

MILANI, P. A.; DEBS, K. B.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Agricultural solid waste for sorption of metal ions: Part I—characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1615-0>. Acesso em: 20 mai. 2025

MISHRA, A.; DUBEY, A.; SHINGHAL, S. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions using waste plant biomass. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1415–1426, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0538-2>. Acesso em: 18 mar. 2025

MOD, B.; BASKAR, A. V.; BAHADUR, R.; TAVAKKOLI, E.; VAN ZWIETEN, L.; SINGH, G. From cane to nano: advanced nanomaterials derived from sugarcane products with insights into their synthesis and applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 25, p. 2393568, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14686996.2024.2393568>. Acesso em: 18 out. 2024

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 762–811, 2006.

MORAIS, M. C.; SIQUEIRA-NETO, M.; GUERRA, H. P.; SATIRO, L. S.; SOLTANGHEISI, A.; CERRI, C. E. P.; FEIGL, B. J.; CHERUBIN, M. R. Trade-offs between sugarcane straw removal and soil organic matter in Brazil. **Sustainability**, v. 12, n. 22, p. 9363, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su12229363>. Acesso em: 03 mar. 2026

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 661–665, Aug. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0346-3>. Acesso em: 20 jun. 2025

MOUSSAVI, G.; BARIKBIN, B. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 893-900, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.032>. Acesso em: 8 set. 2024

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 6 abr. 2025

NIKIĆ, J.; WATSON, M.; TUBIĆ, A.; ŠOLIĆ, M.; AGBABA, J. Recent trends in the application of magnetic nanocomposites for heavy metals removal from water: A review. **Separation Science and Technology**, v. 59, p. 293–331,

2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2024.2315626>. Acesso em: 16 nov. 2024

OLIVEIRA, M.R.F.; ABREU, K. V.; ROMÃO, A. L. E.; DAVI, D. M. B.; MAGALHÃES, C. E. C.; CARRILHO, E. N. V. M.; ALVES, C. R. Carnauba (*Copernicia prunifera*) palm tree biomass as adsorbent for Pb(II) and Cd(II) from water medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 18941–18952, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07635-5>. Acesso em: 1 jul. 2025

OWALUDE, S.O.; TELLA, A.C. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 4, p. 377-388, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2016.11.005>. Acesso em: 28 fev. 2025

PÁJARO, Y.; DÍAZ, F. Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosana obtenido de exoesqueleto de camarón. **Revista Colombiana de Química**, v. 41, n. 2, p. 283–298, 2012.

PANNEERSELVAM, P.; MORAD, N.; TAN, K.A. Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, p. 160–168, mar. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.102>. Acesso em: 12 jan. 2025

PEREIRA, S.C.; MAEHARA, L.; MACHADO, C.M.M.; FARINAS, C.S. Caracterização do bagaço, palha e ponteiros da cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ, 21.; ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA - ENBEQ, 16.**, 2016, Fortaleza. Anais [...]. Fortaleza: UFC, 2016. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1091065>. Acesso em: 5 dez. 2024

PIMENTEL, M. L.; OLIVEIRA, A. B. de; SCHIEBELBEIN, B. E.; CARVALHO, M. L.; TENELLI, S.; CHERUBIN, M. R.; CARVALHO, J. L. N.; BRIEDIS, C.; PANOSSO, A. R.; BORDONAL, R. O. Quantity, quality and physical protection of soil carbon associated with sugarcane straw removal in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, v. 237, p. 105976, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2023.105976>. Acesso em: 03 mar. 2026

RAI, M.K.; SHAHI, G.; MEENA, V.; MEENA, R.; CHAKRABORTY, S.; SINGH, R. S.; RAI, B. N. Removal of hexavalent chromium Cr(VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H_3PO_4 . **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p. S63-S70, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.11.011>. Acesso em: 16 nov. 2024

RAJI, Z.; KARIM, A.; KARAM, A.; KHALLOUFI, S. Adsorption of heavy metals: mechanisms, kinetics, and applications of various adsorbents in wastewater

remediation — a review. **Waste**, v. 1, n. 3, p. 775–805, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/waste1030046>. Acesso em: 2 jul. 2025

RANGABHASHIYAM, S.; SELVARAJU, N. Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and ZnCl₂ activated *Sterculia guttata* shell. **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 39–49, July 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.018>. Acesso em: 2 jul. 2025

REDHA, A. A. Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. **Arab Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 27, n. 1, p. 183–193, 2020.

ROBLEDO-ORTÍZ, J. R.; MARTÍN DEL CAMPO, A. S.; BLACKALLER, J. A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, M. E.; PÉREZ FONSECA, A. A. Valorization of sugarcane straw for the development of sustainable biopolymer-based composites. **Polymers**, v. 13, p. 3335, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13193335>. Acesso em: 20 out. 2024

ROCÍO-BAUTISTA, P.; PINO, V.; AYALA, J.; PASÁN, J.; RUIZ-PÉREZ, C.; AFONSO, A. A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and HPLC with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in water and fruit tea infusion. **Journal of Chromatography A**, v. 1436, p. 42–50, 2016.

SALATA, C. R.; SARAN, L. M.; VICENTINI, T. S.; COSTA, L. M. Caracterização da palha da cana-de-açúcar para uso como biossorvente de íons metálicos potencialmente tóxicos. In: **CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP – CIC**, 31., 2019, São Paulo. Anais [...]. São Paulo: UNESP, 2019.

SAMPAIO, I. L. M.; CARDOSO, T. F.; SOUZA, N. R. D.; WATANABE, M. D. B.; CARVALHO, D. J.; BONOMI, A.; JUNQUEIRA, T. L. Electricity production from sugarcane straw recovered through bale system: Assessment of retrofit projects. **BioEnergy Research**, v. 12, p. 865–877, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10014-9>. Acesso em: 28 out. 2024

SANTOS, F. A.; PIRES, M. J. R.; CANTELLI, M. Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 64, n. 4, p. 499-504, Dec., 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0370-44672011000500016>. Acesso em: 2 dez. 2024

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, Sept.–Oct., 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>. Acesso em: 6 out. 2024

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; YUVARAJ, D.; JEEVANANTHAM, S.; AISHWARUA, P., GNANASRI, P. B.; GOPINATH, M.; RANGASAMY, G. A

review on extraction of polysaccharides from crustacean wastes and their environmental applications. **Environmental Research**, v. 221, p. 115306, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115306>. Acesso em: 28 set 2024

SHAMIM, S. Biosorption of heavy metals. **Biosorption**, v. 2, p. 21–49, 2018.

SILVA, A. G. B.; LISBOA, I. P.; CHERUBIN, M. R.; CERRI, C. E. P. How much sugarcane straw is needed for covering the soil? **BioEnergy Research**, v. 12, p. 858–864, 2019.

SILVA, M. S. O.; CARDOSO, J. F. M.; FERREIRA, M. E. P.; BALDO, F. B.; SILVA, R. S. A.; CHACON-OROZCO, J. G.; SHAPIRO-ILAN, D. I.; HAZIR, S.; BUENO, C. J.; LEITE, L. G. An assessment of *Steinernema rarum* as a biocontrol agent in sugarcane with focus on *Sphenophorus levis*, host-finding ability, compatibility with vinasse and field efficacy. **Agriculture**, v. 11, n. 6, p. 500, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agriculture11060500>. Acesso em: 03 mar. 2026

SIMÓN, D.; PALET, C.; COSTAS, A.; CRISTÓLBAL, A. Agro-industrial waste as potential heavy metal adsorbents and subsequent safe disposal of spent adsorbents. **Water**, v. 14, p. 3298, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w14203298>. Acesso em: 24 set. 2024

SINGH, K.K.; HASAN, S. H.; TALAT, M.; SINGH, V. K.; GANGWAR, S. K. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1-3, p. 113-121, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.003>. Acesso em: 21 jan. 2025

SKOOG, D.A.; GRASSI, M.; PASQUINI, C. Fundamentos de Química Analítica. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999 p. Disponível em: https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA_ANALITICA_SKOOG.pdf. Acesso em: 10 jun. 2025

SOLTANGHEISI, A.; HAYGARTH, P. M.; PAVINATO, P. S.; CHERUBIN, M. R.; TELES, A. P. B.; BORDONAL, R. O.; CARVALHO, J. L. N.; WITHERS, P. J. A.; MARTINELLI, L. A. Long term sugarcane straw removal affects soil phosphorus dynamics. **Soil and Tillage Research**, v. 208, p. 104898, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104898>. Acesso em: 03 mar. 2026

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017-6027, Sept., 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>. Acesso em: 12 set. 2024

SWENSON, H.; STADIE, N. P. Langmuir's theory of adsorption: a centennial review. **Langmuir**, v. 35, n. 16, p. 5409–5426, 23 abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154>. Acesso em: 2 jul. 2025

TOLEDO, T.V.; BELLATO, C.R.; PESSOA, K.D.; FONTES, M.P.F. Remoção de cromo(VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.

Química Nova, v. 36, n. 3, p. 419-425, May-Jun., 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300012>. Acesso em: 6 out. 2024

TOLEDO-JALDIN, H. P.; SÁNCHEZ-MENDIETA, V.; BLANCO-FLORES, A.; LÓPEZ-TÉLEZ, G.; VILCHIS-NESTOR, A. R.; MARTÍN-HERNÁNDEZ, O. Low-cost sugarcane bagasse and peanut shell magnetic-composites applied in the removal of carbofuran and iprodione pesticides. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 7872–7885, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07089-4>. Acesso em: 20 nov. 2024

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 295-302, 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.001>. Acesso em: 25 abr. 2025

TORRES, E. Biosorption: A review of the latest advances. **Processes**, v. 8, p. 1584, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr8121584>. Acesso em: 15 set 2024

ULLAH, I.; NADEEM, R.; IQBAL, M.; MANZOOR, Q. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 99-107, 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.028>. Acesso em: 12 fev. 2025

VANDENBERGHE, L. P. S.; VALLADARES-DIESTRA, K. K.; BITTENCOURT, G. A.; ZEVALLOS TORRES, L. A.; VIEIRA, S.; KARP, S. G.; SYDNEY, E. B.; CARVALHO, J. C. de; SOCCOL, V. T.; SOCCOL, C. R. Beyond sugar and ethanol: The future of sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112721, 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112721>. Acesso em: 30 out. 2024

VEGA CUELLAR, M. Á.; CALDERÓN DOMÍNGUEZ, G.; PEREA FLORES, M. de J.; PEÑA BARRIENTOS, A.; SALGADO CRUZ, M. de La P.; GARCÍA HERNÁNDEZ, A. B.; DÁVILA ORTIZ, G. Use of microorganisms and agro-industrial wastes in the biosorption of chromium (VI): a review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, p. 4115–4136, 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s12649-022-01820-9>. Acesso em: 19 nov. 2024

VIGDOROWITSCH, M.; PCHELINTSEV, A.; TSYGANKOVA, L.; TANYGINA, E. Freundlich isotherm: an adsorption model complete framework. **Applied Sciences**, v. 11, n. 17, p. 8078, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.3390/app11178078>. Acesso em: 2 jul. 2025

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-

of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283–296, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>. Acesso em: 22 set. 2024

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>. Acesso em: 15 set. 2024

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: an overview. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 22, p. 3003–3041, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2023.2221157>. Acesso em: 2 jul. 2025

WANG, Y.; YU, L.; WANG, R.; WANG, Y.; ZHANG, X. A novel cellulose hydrogel coating with nanoscale Fe⁰ for Cr(VI) adsorption and reduction. **Science of the Total Environment**, v. 726, p. 138625, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138625>. Acesso em: 11 set. 2024

XAVIER, A. L. P.; HERRERA ADARME, O. F.; FURTADO, L. M.; FERREIRA, G. M. D.; SILVA, L. H. M.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Modeling adsorption of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 431–445, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.068>. Acesso em: 1 nov. 2024

XING, X.; ALHARBI, N. S.; REN, X.; CHEN, C. A comprehensive review on emerging natural and tailored materials for chromium-contaminated water treatment and environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, p. 107325, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107325>. Acesso em: 2 jul. 2025

XU, X. R.; LI, H.B.; LI, X. Y.; GU, J. D. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 57, p. 609–613, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504006186>. Acesso em: 24 fev. 2025

YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; VO, D.-V. N. Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: a review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, p. 126596, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126596>. Acesso em: 18 set. 2024

YANG, X.; YANG, F.; LIU, C.; SUN, H.; HOU, D.; ZHENG, Y.; GAO, H.; SHI, R.; HE, X.; LIN, X. Adsorption characteristics and mechanism insights of K₂FeO₄ coupling with ZnCl₂-assisted modified functionalized biochar for Pb(II) in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 1, p.

115279, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115279>.
Acesso em: 30 jun. 2025

YI, Y.; TU, G.; ZHAO, D.; TSANG, P. E.; FANG, Z. Key role of FeO in the reduction of Cr(VI) by magnetic biochar synthesised using steel pickling waste liquor and sugarcane bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118886, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118886>.
Acesso em: 8 nov. 2024

ZHANG, W. et al. The mechanism for adsorption of Cr(VI) ions by PE microplastics in ternary system of natural water environment. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113440, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113440>. Acesso em: 9 set. 2024