



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

DANIEL VIANA DE FREITAS

**MATERIAL CARBONÁCEL PARA TRATAMENTO DE CROMO HEXAVALENTE
EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

MOSSORÓ

2025

DANIEL VIANA DE FREITAS

**MATERIAL CARBONÁCEL PARA TRATAMENTO DE CROMO HEXAVALENTE
EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Jardel Dantas da Cunha, Prof. Dr.

Coorientador: Bruno Caio Chaves Fernandes, Dr.

MOSSORÓ

2025

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

F862m Freitas, Daniel Viana.
Material carbonácel para tratamento de cromo
hexavalente em efluente da indústria de petróleo /
Daniel Viana Freitas. - 2025.
52 f. : il.

Orientador: Jardel Dantas Cunha.
Coorientador: Bruno Caio Chaves Fernandes.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia de
Petróleo, 2025.

1. hidrocarvão. 2. adsorção. 3. metais tóxicos.
4. resíduos agrícolas. I. Cunha, Jardel Dantas,
orient. II. Fernandes, Bruno Caio Chaves , co-
orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

DANIEL VIANA DE FREITAS

**MATERIAL CARBONÁCEL PARA TRATAMENTO DE CROMO HEXAVALENTE
EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Defendida em: 18 / 12 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Jardel Dantas da Cunha, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

Andrea Francisca Fernandes Barbosa, Prof^a. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Poliana Pinheiro da Silva, Prof^a. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

DEDICATÓRIA

Ao meu saudoso avô, Luis Honorato, que de onde ele está, sei que fica feliz pela minha conquista. (In Memoriam).

*Ao meus amados pais (Docéu e Ramiro) que sempre fizeram de tudo por mim, aos meus familiares que me acolheram sempre que precisei, e aos meus amigos que suportam meus surtos cotidianos.
(presentes)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pelo seu grande amor por mim, mesmo que diversas vezes eu não me mostre merecedor, Ele me honra com tantas bençãos. Obrigado por não soltar a minha a mão, por me confortar nos momentos de prantos, e por me permitir ser quem sou, não um ser perfeito, mas um ser que aprende e evolui.

Agradeço aos meus pais pelo amor e carinho que me dão, por me apoiarem e por não me exigirem nada em troca por nada disso. Os senhores sempre demonstraram seu amor através do cuidado e da atenção, sempre fizeram de tudo para que eu meu irmão pudéssemos aproveitar as oportunidades que vocês não puderam ter. Por isso e por muito mais eu os agradeço.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Jardel Dantas por me aceitar em seu grupo, e mostrar possibilidades que eu não enxergava. Obrigado pelo respeito e atenção.

Agradeço ao meu coorientador, o Dr. Bruno Fernandes, que aceitou essa tarefa tão árdua e trabalhosa. Me orgulho de ter sido um de seus primeiros orientados, os ensinamentos e “macetes” que aprendi com o senhor estão gravados em mim.

Agradeço ao grupo de Pesquisa NOMATO, Lucrécia, Carol, Luma, Daniele, Mayara, Taliane, Paulo, Cydianne, Yansen, Bisneto, Abraão, Messias, e todos aqueles contribuíram para que esse momento chegasse. Esse é um dos maiores grupos de pesquisa que já participei, a interdisciplinaridade desse grupo me encantou desde o primeiro momento. E os ensinamentos todos no cotidiano ficaram pra sempre comigo.

Agradeço aos meus amigos Dário, João Clécio, Ítalo e Geison que suportaram os meus surtos, me aconselharam em momentos difíceis, me fizeram dar boas risadas. Obrigado por me permitirem estar na vida de vocês.

Agradeço à Fábrica de doce Neci, que disponibilizaram as cascas de banana usados nesse trabalho.

Agradeço à Universidade Federal do Ceará, em nome do Prof. Diego Lomonaco do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), pela parceria na realização das análises de FTIR.

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos (PRH 55.1), pela concessão da bolsa.

Agradeço à Universidade Federal Rural do Semi-Árido, por viabilizar a condução do meu projeto.

ÉPIGRAFE

Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo.
Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós
ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos
sempre.

Paulo Freire

RESUMO

A água produzida é um resíduo gerado durante a extração de petróleo e gás natural, caracterizado por ser uma mistura complexa cuja composição varia em função de diversos fatores. Entre seus componentes, a presença de íons metálicos é frequentemente observada, o que gera grande preocupação devido ao impacto ambiental associado. Neste estudo, foi investigado o potencial de bioadsorventes derivados da casca de banana (biomassa e hidrocarvão) para a remoção de íons de cromo hexavalente [Cr (VI)] presentes na água. Para avaliar o processo de adsorção, foram analisados os efeitos do pH, do tempo de contato e da capacidade de adsorção dos biomateriais em diferentes concentrações de Cr (VI). A cinética de adsorção foi avaliada utilizando os modelos de Ordem Geral (OG), Elovich e Avrami, enquanto os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir. Entre os bioadsorventes testados, o hidrocarvão demonstrou a maior capacidade de remoção de Cr VI, alcançando $4,24 \text{ mg g}^{-1}$ (59,2%), seguido pela biomassa, com $2,77 \text{ mg g}^{-1}$ (38,6%). No que diz respeito à cinética de adsorção, o modelo de OG apresentou melhor ajuste para os dados referentes à biomassa de casca de banana, enquanto o modelo de Avrami foi o que melhor representou os dados do hidrocarvão. Para o equilíbrio de adsorção, tanto a biomassa quanto o hidrocarvão mostraram maior afinidade com o modelo de Freundlich. Ademais, os bioadsorventes apresentaram uma dessorção insignificante, reforçando sua eficácia no processo de remoção de Cr (VI). Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os bioadsorventes estudados, especialmente o hidrocarvão, são alternativas promissoras para a remoção de cromo hexavalente em água contaminada.

Palavras-chave: hidrocarvão; adsorção; metais tóxicos; resíduos agrícolas.

ABSTRACT

Produced water is a byproduct generated during the extraction of oil and natural gas, characterized by being a complex mixture whose composition varies depending on several factors. Among its components, the presence of metal ions is frequently observed, which raises significant concerns due to the associated environmental impact. This study investigated the potential of bioadsorbents derived from banana peel (biomass and hydrochar) for the removal of hexavalent chromium (Cr VI) ions from water. To evaluate the adsorption process, the effects of pH, contact time, and the adsorption capacity of the biomaterials at different Cr (VI) concentrations were analyzed. The adsorption kinetics were modeled using the General Order (GO), Elovich, and Avrami models, while the equilibrium adsorption data were fitted to the Freundlich and Langmuir models. Among the tested bioadsorbents, hydrochar demonstrated the highest Cr VI removal capacity, reaching 4.24 mg g^{-1} (59.2%), followed by biomass, with 2.77 mg g^{-1} (38.6%). Regarding adsorption kinetics, the GO model showed the best fit for the data related to banana peel biomass, while the Avrami model better represented the hydrochar data. For equilibrium adsorption, both biomass and hydrochar exhibited greater affinity with the Freundlich model. Additionally, the bioadsorbents presented insignificant desorption, reinforcing their effectiveness in the Cr (VI) removal process. Based on the obtained results, it is concluded that the studied bioadsorbents, especially hydrochar, are promising alternatives for the removal of hexavalent chromium from contaminated water.

Keywords: hydrochar; adsorption; toxic metals; agricultural waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos bioadsorventes de casca de banana.....	30
Figura 2. Espectros de FTIR-ATR da biomassa seca de casca de banana e hidrocarvão antes e após o processo de adsorção de Cr (VI).	31
Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa seca de casca de banana (A), hidrocarvão (B).	33
Figura 4. Capacidade máxima adsortiva do Cr (VI) em biomassa e hidrocarvões. As barras verticais indicam o desvio padrão da média. Letras iguais nos adsorventes que não divergem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).	35
Figura 5. Influência do pH sobre o processo de adsorção de Cr (VI). As barras verticais indicam o desvio padrão da média.	36
Figura 6. Cinética de adsorção do Cr (VI) em bioadsorventes utilizando os modelos de ordem geral, Elovich e Avrami. Barras verticais indicam o desvio padrão da média.	37
Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção do Cr (VI) nos adsorventes, usando modelos de Langmuir e Freundlich. As barras verticais indicam o desvio padrão da média.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Equações cinéticas de sorção, modelo de Ordem geral, Elovich e Avrami.	28
Tabela 2. Modelos isotérmicos de sorção.....	29
Tabela 3. Parâmetros dos modelos cinéticos de Ordem geral, Elovich e Avrami para a adsorção do Cr (VI) em bioadsorventes.	39
Tabela 4. Parâmetros das isothermas de adsorção do Cr (VI) nos bioadsorventes em soluções aquosas.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AICc	Critério de informação de Akaike corrigido
AP	Água produzida
BB	Biomassa do resíduo de banana
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR-ATR	Refletância total atenuada por transformada de Fourier
HB	Hidrocarvão de resíduo de banana
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OG	Ordem geral
PCZ	Ponto de carga zero
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos	17
2	REFERÊNCIAL TÉORICO	18
2.1	Água produzida.....	18
2.2	Adsorção	19
2.3	Biodsorventes	20
2.4	Resíduos da banana	22
3	MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1	Preparação da solução de Cr (VI).....	24
3.2	Preparação dos hidrocarvões	24
3.3	Caracterização dos adsorventes	25
3.3.1	Ponto de carga zero (PCZ)	25
3.3.2	Refletância total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)	25
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
3.3.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	26
3.4	Eficiência de adsorção	26
3.5	Efeito do pH.....	27
3.6	Cinética de equilíbrio.....	27
3.7	Sorção e dessorção.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	Caracterização dos adsorventes	30
4.1.1	Ponto de carga zero (PCZ)	30
4.1.2	Refletância total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)	31
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	33

4.2	Eficiência de adsorção	35
4.3	Efeito do pH.....	35
4.4	Cinética de equilíbrio.....	36
4.5	Equilíbrio de sorção.....	40
4.6	Equilíbrio de dessorção	42
5	CONCLUSÕES.....	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A água produzida é um subproduto das operações de extração de petróleo e gás natural, caracterizada por uma composição altamente complexa que varia em função da localização geográfica, das propriedades do reservatório e dos métodos de extração empregados (Amakiri *et al.*, 2023; Junior *et al.*, 2023; Xavier; Quadros; Silva, 2022). Independentemente de sua origem, esse efluente contém uma ampla gama de contaminantes, incluindo hidrocarbonetos, óleos dispersos, sais, metais potencialmente tóxicos como cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, prata, níquel e zinco, frequentemente em concentrações que podem exceder limites ambientais e de saúde além de compostos orgânicos persistentes, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e alquilfenóis, os quais apresentam elevada toxicidade e potencial de bioacumulação (Eldos *et al.*, 2022; Kumar *et al.*, 2023; Samuel *et al.*, 2023; Sher; Waseem; Leta, 2023).

Os compostos metálicos estão presentes em concentrações consideráveis na água produzida (AP) e apresentam certa resistência à remoção, o que eleva substancialmente as preocupações ambientais. Dessa forma, trata-se de um grande desafio desenvolver tratamentos eficazes para esse efluente, buscando métodos capazes de eliminar a maior parte dos compostos presentes. A inadequada disposição ou descarga desse resíduo pode resultar em sérios impactos negativos ao meio ambiente (Aziz *et al.*, 2023; Vidu *et al.*, 2020; Zamora-Ledezma *et al.*, 2021).

Dado o elevado potencial tóxico dos compostos presentes na água produzida, é fundamental que esse efluente seja submetido a tratamentos adequados antes de seu descarte final. Entre as diversas tecnologias empregadas no tratamento de efluentes industriais, agrícolas e urbanos, a adsorção tem se destacado devido à sua alta eficiência, simplicidade operacional, baixo custo e capacidade de remover uma ampla gama de poluentes, incluindo metais pesados, compostos orgânicos e contaminantes emergentes (Akhtar; Ali; Zaman, 2024; Sen, 2023).

A adsorção consiste na fixação de contaminantes à superfície de um material adsorvente. Destacando-se por sua viabilidade econômica no tratamento de efluentes na indústria de petróleo e gás, sendo uma alternativa de aplicação simples e de baixo custo em comparação com outras tecnologias. Outra vantagem significativa é a ampla variedade de adsorventes que podem ser utilizados, incluindo aqueles obtidos a partir de resíduos industriais e agrícolas (Duarte *et al.*, 2022; Sousa; Gomes, 2022).

Adsorventes naturais são materiais de origem não sintética capazes de remover espécies químicas, tanto inorgânicas quanto orgânicas, de soluções aquosas. Esses materiais, frequentemente abundantes e de fácil acesso, incluem resíduos agrícolas, florestais e industriais,

cuja destinação inadequada pode representar desafios ambientais (Sharma *et al.*, 2024). A eficiência dos bioadsorventes provenientes de biomassa natural está relacionada à presença de diversos grupos funcionais em suas superfícies, como celulose, lignina e proteínas, que facilitam a interação com diferentes contaminantes. Embora os bioadsorventes sejam alternativas mais econômicas e ambientalmente seguras em comparação aos adsorventes convencionais, a escolha e aplicação de uma biomassa específica exigem avaliação criteriosa e estudos adicionais para otimizar o processo de adsorção e garantir sua viabilidade em larga escala (Guleria *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023).

Dessa forma, considerando os graves impactos ambientais e os riscos à saúde humana associados à presença de cromo hexavalente [Cr (VI)] em ambientes contaminados, este estudo teve como objetivo investigar o processo de adsorção utilizando bioadsorventes obtidos a partir da casca de banana. A pesquisa buscou não apenas avaliar a eficácia dos bioadsorventes na remoção do contaminante, mas também entender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção e explorar o potencial desses materiais como uma opção viável para minimizar os impactos causados por esse poluente em sistemas aquáticos e terrestres.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de adsorção de matérias produzidos a partir da casca de banana no tratamento de metais tóxicos presentes na água produzida de petróleo.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os bioadsorventes quanto a estrutura morfológica e padrões físico-químicos;
- Determinar a eficiência de adsorção dos materiais produzidos a partir da casca de banana;
- Identificar o comportamento adsorativo dos materiais frente a alterações no condições de tratamento;

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Água produzida

A composição da água produzida é caracterizada por uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, que incluem tanto substâncias dissolvidas quanto partículas dispersas. Esses componentes têm origem natural, sendo provenientes das formações geológicas atravessadas e das rotas de migração subterrânea onde a água permaneceu armazenada por milhares de anos. Entre os principais constituintes estão sais, metais, hidrocarbonetos, materiais radioativos, sólidos em suspensão, além de gases dissolvidos. (Abdelhamid *et al.*, 2025; Jiang *et al.*, 2021a).

As propriedades físicas e químicas da água produzida podem variar amplamente em função de diversos fatores, incluindo a idade geológica e a profundidade do reservatório, as características geoquímicas e a localização da formação rochosa, além da composição química das fases de óleo e gás presentes no reservatório e dos processos operacionais aplicados durante a produção. Essas variações refletem a complexidade dos ambientes geológicos e das interações entre a água, os minerais das rochas e os hidrocarbonetos, resultando em diferenças significativas na salinidade, composição iônica, presença de metais, sólidos em suspensão e outros parâmetros físico-químicos (Abdelhamid *et al.*, 2025; Jiang *et al.*, 2021).

A composição da água produzida caracteriza-se pela presença de elevadas concentrações e grande diversidade de metais pesados, como ferro, zinco, cobre, chumbo, cádmio, níquel, bário, cromo e manganês, frequentemente excedendo os limites recomendados para águas superficiais e subterrâneas. Essa água contém quantidades significativas de sólidos suspensos, incluindo areia, lodo, argila e outros silicatos, que podem atuar como veículos para o transporte e a deposição de metais pesados no ambiente. Traços de radionuclídeos, como urânio, tório, rádio e potássio-40, também podem estar presentes, representando riscos adicionais à saúde humana e ao meio ambiente (Nduka *et al.*, 2023; Tao *et al.*, 2022).

De modo geral, a água produzida apresenta os mesmos sais e metais encontrados na água do mar, porém em concentrações e proporções significativamente mais elevadas (Parsy *et al.*, 2022). Entre os principais constituintes estão sais inorgânicos dissolvidos, como cloretos e sulfatos, além de compostos orgânicos dissolvidos e dispersos, incluindo hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e fenóis. A água produzida também contém diversos produtos químicos adicionados durante as operações de produção, como coagulantes, floculantes, inibidores de incrustação e corrosão, biocidas para controle microbiano, além de agentes para quebra de emulsões e espumas (Jiang *et al.*, 2021; Miranda *et al.*, 2022).

2.2 Adsorção

A adsorção é um processo no qual substâncias se acumulam ou se concentram em uma superfície ou interface, sendo que, no contexto do tratamento de efluentes industriais, essa interface é do tipo sólido-líquido. No mecanismo de adsorção, a substância acumulada, chamada de adsorvato, se desloca por difusão ou convecção da fase fluida até atingir a interface líquido-sólido. Ao chegar a essa interface, o soluto se difunde pelos poros do adsorvente, onde ocorre a adsorção nos sítios ativos (Gupta *et al.*, 2021; Sen, 2023).

A acumulação de uma substância na superfície de um adsorvente ocorre devido ao gradiente de concentração entre a solução e a superfície do material, bem como às forças de atração presentes na superfície dos sólidos, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. A intensidade do processo de adsorção é fortemente influenciada por fatores como temperatura, natureza química e textural do adsorvente (incluindo área superficial e porosidade), além da concentração do adsorvato na solução (George; Ealias; Saravanakumar, 2024; Sevim *et al.*, 2025).

O adsorvato pode se aderir à superfície de um adsorvente de duas maneiras distintas: por adsorção física, também conhecida como fisissorção, e por adsorção química, chamada quimissorção. Na adsorção física, o adsorvato se liga à superfície do adsorvente por meio de interações fracas que têm a mesma ordem de magnitude das forças de Van der Waals. Esse processo pode ocorrer em várias camadas e sempre resulta em uma diminuição da energia livre (ΔG), ou seja, ΔG é inferior a zero. A fisissorção é um processo reversível, permitindo que o adsorvente seja regenerado (Jiang *et al.*, 2021; Sher; Waseem; Leta, 2023).

A adsorção química, ou quimissorção, é um processo geralmente irreversível que envolve interações intensas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando na formação de ligações químicas (Ben Manaa; Wazzan; Ben Lamine, 2021). Essas ligações são caracterizadas por altas energias de adsorção e ocorrem por meio da transferência ou compartilhamento de elétrons entre o soluto e o suporte, levando à formação de estados de ligação específicos e à reconfiguração dos orbitais eletrônicos na interface. A quimissorção pode envolver mecanismos como acoplamento seletivo de orbitais, transferência de carga e formação de complexos (Liang *et al.*, 2024; Saini; Halldin Stenlid; Abild-Pedersen, 2022).

2.3 Biodsorventes

Materiais de origem biológica, como os bioadsorventes, têm a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos, óleos e corantes. Esses materiais incluem microorganismos (como bactérias, microalgas e fungos) e organismos macroscópicos (como algas, gramíneas e plantas aquáticas). Além disso, partes ou tecidos específicos de vegetais, como cascas, bagaço e sementes, também demonstram a capacidade de acumular metais tóxicos (Nnaji *et al.*, 2023; Pham *et al.*, 2021).

Os estudos sobre o uso de biomassas para a remoção de metais tóxicos de soluções aquosas começaram na década de 1980, impulsionados pela necessidade de alternativas mais econômicas e ambientalmente amigáveis em relação aos métodos convencionais de tratamento de efluentes. As pesquisas iniciais e subsequentes revelaram uma ampla variedade de materiais biológicos incluindo resíduos agrícolas, algas, fungos, bactérias, plantas aquáticas e partes vegetais como cascas, bagaço e sementes capazes de atuar como bioadsorventes para metais tóxicos (Anastopoulos *et al.*, 2019; Osman *et al.*, 2023).

A bioadsorção é um processo eficiente e rápido para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, fundamentado em interações físico-químicas entre os íons e grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, como carboxila, hidroxila, amina, fosfato e sulfidril (Kurniawan *et al.*, 2023). Esses grupos, localizados principalmente na parede celular de microorganismos, plantas e resíduos agrícolas, promovem mecanismos como troca iônica, complexação, adsorção física e precipitação superficial, facilitando a captura dos metais. O processo de bioadsorção é geralmente reversível, permitindo a regeneração do bioadsorvente e a recuperação dos metais adsorvidos, o que contribui para sua viabilidade econômica e ambiental (Lucaci *et al.*, 2020; Mohammed; Shartoo; Trigui, 2025).

O termo bioadsorvente abrange toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Todos os bioadsorventes têm origem biológica, como vegetais, crustáceos, microorganismos e animais. Quando ativos, como no caso de microorganismos ou plantas que hiperacumulam metais tóxicos, os sistemas de remoção de íons metálicos tornam-se mais complexos, utilizando rotas metabólicas de bioacumulação (Paranjape; Sadgir, 2023). Por outro lado, a remoção de íons metálicos por biomassas inativas, como resíduos agrícolas, ocorre por meio de processos físicos e químicos entre o adsorvente e o adsorvato.

O interesse na aplicação da bioadsorção para a extração de metais tóxicos de efluentes líquidos está relacionado ao baixo custo das matérias-primas e à sua ampla disponibilidade em

todo o mundo. Essas fontes podem ser encontradas em rejeitos agrícolas, em subprodutos de processos de fermentação em larga escala, ou até mesmo em plantas aquáticas. O custo desses materiais aumenta principalmente devido aos procedimentos de preparação, como os métodos de imobilização e/ou secagem da matéria-prima (Pauletto *et al.*, 2021).

Os mecanismos envolvidos na retenção de íons metálicos em adsorventes de origem vegetal estão diretamente ligados aos grupos funcionais presentes no material. Esses grupos geralmente se encontram em estruturas compostas por microfibrilas envoltas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas quantidades de proteínas vegetais (Li *et al.*, 2022). Essas macromoléculas contêm grupos funcionais, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres, que tendem a doar elétrons para os cátions metálicos, estabelecendo assim a ligação entre o íon metálico e o bioadsorvente (Khosravi *et al.*, 2022).

A busca por bioadsorventes mais eficientes tem sido um foco contínuo ao longo das últimas duas décadas (Kurniawan *et al.*, 2023; Osman *et al.*, 2023; Paranjape; Sadgir, 2023). Entre as vantagens do uso de bioadsorventes de baixo custo, destacam-se os seguintes pontos:

- Eles possuem baixo valor comercial, pois são resíduos de processos produtivos ou estão amplamente disponíveis na natureza.
- Geralmente, a origem do bioadsorvente é regional (influenciada por fatores como clima, tipo de solo, relevo, entre outros), o que permite que indústrias locais os utilizem, reduzindo os custos de transporte.
- O processamento desses materiais é simples, não exigindo insumos químicos caros na fase de preparação.
- Por serem derivados de fontes renováveis, seu reabastecimento é garantido.
- Podem ser reutilizados após os processos de dessorção, dependendo de sua estrutura, resistência química e do tipo de interação com o adsorvato.
- -Ao contrário de muitos métodos convencionais, os bioadsorventes mostram alta eficiência na remoção de efluentes com baixas concentrações de íons metálicos.

2.4 Resíduos da banana

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a bananicultura ocupa posição de destaque no agronegócio mundial, situando-se como o 11º produto agrícola em volume de produção e constituindo a fruta mais consumida globalmente. A cultura da banana tem se mantido competitiva frente a outras cadeias produtivas, mesmo diante dos desafios associados ao seu cultivo. Desde o início deste século, tanto a área colhida quanto a produção apresentaram crescimento, de 21,4% e 79,9%, respectivamente, resultando em um incremento de produtividade superior a 7,6 t há⁻¹ (FAO, 2022).

A produção nacional de bananas, que alcança 6,8 milhões de toneladas, ocorre em todas as unidades federativas e, em 2022, movimentou um mercado superior a 11,9 bilhões de reais (IBGE, 2023). Esse volume expressivo coloca o Brasil como o quarto maior produtor mundial. A maior parte dessa produção é direcionada ao abastecimento do mercado interno, enquanto as exportações concentram-se sobretudo nos países do Mercosul. O cultivo da banana está fortemente associado à agricultura familiar, embora também seja desenvolvido em larga escala por empreendimentos agrícolas empresariais (FAO, 2022).

Embora o Brasil seja um dos maiores produtores mundiais de bananas, também lidera em índices de desperdício. Estimativas indicam que entre 20% e 40% da produção nacional é perdida (Alzate Acevedo *et al.*, 2021). Com apenas 3% da produção sendo industrializada e considerando que a casca representa 40% do peso da banana, o país gera cerca de 83.539 toneladas anuais de resíduos de casca de banana. As perdas mais significativas ocorrem durante a comercialização, colheita e transporte, além da indústria alimentícia, que frequentemente utiliza apenas a polpa, descartando as cascas. Essas cascas são destinadas principalmente à alimentação animal ou, ocasionalmente, à compostagem (Guimarães *et al.*, 2023; Hikal *et al.*, 2022).

O uso de resíduos de banana, sobretudo cascas e outras partes ricas em celulose, tem se destacado como estratégia sustentável e de baixo custo para remoção de metais tóxicos em soluções aquosas, incluindo o cromo hexavalente, altamente carcinogênico. Cascas in natura, em pó ou quimicamente modificadas apresentam grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas e carboxilas capazes de complexar íons metálicos, permitindo elevadas eficiências de remoção em efluentes sintéticos e reais (Badessa; Wakuma; Yimer, 2020). Estudos recentes mostram que casca de banana em pó pode remover até, aproximadamente, 99% de Cr (VI) em condições otimizadas de pH ácido, dosagem de adsorvente e tempo de contato, com cinética geralmente

descrita por modelos de pseudo-segunda ordem e equilíbrio ajustado a isothermas de Langmuir ou Freundlich (Ameha *et al.*, 2024). A conversão da casca em biocarvão ou carvão ativado aumenta a área superficial e a porosidade, elevando a capacidade de adsorção e permitindo aplicações em lixiviados de aterro e efluentes industriais com remoções de Cr e Ni superiores a 95–99% (Badessa; Wakuma; Yimer, 2020).

Tendências recentes incluem a modificação química ou a incorporação da biomassa de banana em matrizes poliméricas ou magnéticas, gerando bioadsorventes regeneráveis e de maior desempenho. Cascas tratadas com ácido sulfúrico apresentaram capacidade de adsorção de Cr (VI) da ordem de 161 mg/g, com processo espontâneo e endotérmico, além de evidência de redução parcial de Cr (VI) para Cr (III) ligada aos grupos funcionais da superfície (Huang; Campbell; Mangwandi, 2024). Sistemas de compósitos de casca de banana com alginato e nanopartículas magnéticas alcançaram capacidades máximas próximas de 370 mg/g para Cr (VI) e permitem separação magnética e múltiplos ciclos de regeneração (Parlayıcı; Baran, 2025). Outros trabalhos mostram que a conversão de resíduos de banana em bioesferas ou biochar permite remover simultaneamente antibióticos e Cr (VI) ou outros metais como Ni, Cd, Cu e Zn, alinhando tratamento de efluentes ao conceito de economia circular (Badessa; Wakuma; Yimer, 2020).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de adsorção foram conduzidos no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (campus Mossoró).

3.1 Preparação da solução de Cr (VI)

Uma solução aquosa simuladora foi preparada de forma a imitar um efluente ideal, de modo que esta solução contendo uma concentração conhecida de íons metálicos foi submetida aos estudos adsorptivos para remoção desse metal. Assim sendo, utilizando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como fonte de cromo hexavalente, foi preparada uma solução aquosa com 50 mg L^{-1} do contaminante, de modo a assemelhar-se a concentração de Cr (VI) presente em efluentes reais. A solução foi preparada em balões volumétricos de 2 L com valor de $pH \approx 5$ e acondicionada em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

3.2 Preparação dos hidrocarvões

As cascas de bananas foram cedidas pela empresa Doce Neci[®] que produz doces de banana na cidade de Mossoró/RN. Para obtenção do hidrocarvão, procedeu-se com a secagem das biomassas a 65°C em estufa de circulação de ar (Modelo TE-394/3, Tecnal, São Paulo, Brasil) por 48 horas. Após a secagem o material foi triturado em moinhos de facas e homogeneizado. A biomassa moída foi misturada à fase líquida na proporção de 1:10 (g:mL), na qual, produziu-se o hidrocarvão em água destilada (H_2O). O hidrocarvão foi obtido em uma autoclave vertical digital (Modelo CS-A, Primatec, São Paulo, Brasil), com tempo de residência de 5 horas e temperatura de 126°C . Ao final do tempo de residência, o hidrocarvão, em temperatura ambiente, foi separado da fase líquida por filtração, lavado com água destilada até o $pH \approx$ secos em estufa de circulação de ar por 24 horas a 65°C . As biomassas de banana e maracujá passaram pelos processos mencionados separadamente.

Os tratamentos foram: biomassa do resíduo de banana (BB) e hidrocarvão do resíduo de banana (HB).

3.3 Caracterização dos adsorventes

3.3.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero das biomassas e dos hidrocarvões foi determinado por meio de adaptações da metodologia de Calvete *et al.* (2009). O ensaio foi realizado utilizando uma solução estoque de NaCl a 0,05 mol L⁻¹. Posteriormente, foi colocado 300 mL da solução estoque em béqueres, e cada solução teve seu pH ajustado através da adição de NaOH (hidróxido de sódio) e HCl (ácido clorídrico) 0,1 mol L⁻¹. Os ensaios foram realizados em pHs variando de 2,0 a 10,0 (pHi). Em seguida, um volume de 30 mL da solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ ajustado para cada pH foi adicionado em tubos Falcons contendo 200 mg de cada adsorvente. As soluções ficaram sob agitação por 48 horas, a temperatura de 25 ± 2 °C. As suspensões foram centrifugadas a 3600 rpm por 5 minutos e foi feita a leitura do pH final (pHf) do sobrenadante. As análises foram realizadas em triplicata. O pH_{PCZ} é determinado pelo ponto que a curva ΔpH (pHf-pHi) versus pHi cruza o eixo horizontal (Ofomaja; Ho, 2007).

3.3.2 Refletância total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR foi usada para verificar as alterações causadas nos grupos funcionais dos adsorventes após cada tratamento e após a interação com a solução de Cr (VI). Os espectros de FTIR das biomassas e dos hidrocarvões foram determinados em um espectrômetro Frontier FT-NIR / MIR (Perkin Elmer, Waltham, MA, Estados Unidos da América) equipado com um acessório de refletância total atenuada (ART) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram adquiridos pela média de quatro varreduras com uma resolução de 4 cm⁻¹ para observância na faixa de número de onda 550 – 4000 cm⁻¹.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas a fim de investigar a morfologia da biomassa e hidrocarvões usando um equipamento de microscopia eletrônica (TESCAN, Modelo VEJA 3, República Tcheca), operando a 20 kV e magnitude de 1kx. Os bioadsorventes foram, individualmente, colocados em suportes de alumínio (stubs), com auxílio de fitas adesivas de carbono, onde foram revestidas por pulverização catódica com uma camada de 9 nm de ouro usando um metalizador a vácuo, modelo Q150R (Quorum Technologies Ltd, Laughton, Esat Sussex, Inglaterra), durante 5 minutos a 20 mA.

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das biomassas e dos hidrocarvões foram determinados por análise termogravimétrica (TGA), utilizando um analisador térmico simultâneo (NETZSCH, Modelo STA 449 F3 Jupiter®, Alemanha). As medidas foram realizadas sob uma corrente de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em faixa de aquecimento da amostra de 30 a 800 °C.

3.4 Eficiência de adsorção

A fim de conhecer capacidade máxima de adsorção dos materiais, foi realizada a identificação do desempenho dos adsorventes diante de uma solução com Cr (VI) para selecionar quais matérias teriam maior potencial de uso. Os estudos de adsorção para avaliação dos bioadsorventes na remoção de Cr (VI) de soluções aquosas foram realizadas em triplicata usando a adsorção por contato. Para esses experimentos, foram pesadas 200 mg de cada bioadsorvente em tubos Falcon, e esse material foi colocado em contato com 30 mL da solução descrita no item 3.1. Para avaliação da capacidade máxima adsortiva, os bioadsorventes foram deixados em contato com a solução por 24 horas em um agitador vertical para o sistema atingir o equilíbrio. Após esse período, os tubos foram centrifugados durante 5 min a 3600 rpm, ao final dessa etapa foi coletada uma alíquota de 10 mL do sobrenadante. As concentrações finais de Cr (VI) remanescente nas soluções foram quantificadas por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Modelo AA – 7000, Shimadzu®, Kyoto, Japão). A quantidade de Cr (VI) adsorvida foi calculada pela Eq. 1.

$$C_s = \left(\frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

Na qual, C_s (mg g⁻¹) é quantidade adsorvida, C_0 (mg L⁻¹) é a concentração inicial, C_e (mg L⁻¹) é a concentração final, m (g) é a massa de adsorvente usada e V (L) é o volume.

As porcentagens de remoção do Cr (VI) pelos adsorventes foram calculadas aplicando a Eq. 2.

$$\text{Adsorção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo, C_0 (mg L⁻¹) a concentração inicial e C_e (mg L⁻¹) a concentração final.

3.5 Efeito do pH

Para investigar os processos de adsorção de Cr (VI) em soluções com diferentes pH, foi utilizada uma solução padrão de cromo hexavalente conforme descrito no item 3.1. O estudo do pH do Cr (VI) em soluções aquosas foi realizado em triplicata para cada adsorvente, a uma temperatura de 25 ± 2 °C. Foram preparadas soluções com pH variados (2, 4, 6, 8). Um volume de 30 mL da solução de cada pH foi colocado em contato com 200 mg de cada adsorvente em tubos Falcon. As suspensões foram mantidas sob agitação pelo tempo determinado no ensaio de tempo de equilíbrio. Após esse período, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3600 rpm, e uma alíquota de 10 mL da solução foi coletada. As concentrações finais de Cr (VI) remanescente nas soluções foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica. A quantidade de Cr (VI) adsorvida foi calculada pela Eq. 1.

3.6 Cinética de equilíbrio

Para compreender os processos cinéticos de adsorção do Cr (VI) nos materiais adsorventes, foram utilizados os modelos cinéticos de ordem geral (OG), Elovich e Avrami, a fim de identificar o mais adequado aos dados experimentais e estimar a velocidade do processo de adsorção. O estudo cinético do equilíbrio do cromo hexavalente em meio líquido foi conduzido em triplicata, a uma temperatura de 25 ± 2 °C. Um volume de 30 mL da solução de Cr (VI) com concentração de 50 mg/L foi adicionado a tubos Falcon contendo 200 mg dos bioadsorventes e avaliados em 12 intervalos de tempo diferentes (10, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 360, 480, 720, 960 e 1440 minutos). Após cada intervalo de tempo, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3600 rpm, e uma alíquota de 10 mL da solução foi coletada. As concentrações finais de Cr (VI) remanescentes nas soluções foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Modelo AA – 7000, Shimadzu®, Kyoto, Japão). A quantidade de Cr (VI) adsorvida foi calculada utilizando a Eq. 1.

Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de ordem geral (Eq. 3), Elovich (Eq. 4) e Avrami (Eq. 5) exibidas na Tabela 1.

Tabela 1. Equações cinéticas de sorção, modelo de Ordem geral, Elovich e Avrami.

Modelo cinético	Equação não linear	
Ordem geral	$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}}$	Eq. 3
Elovich	$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + a \cdot B \cdot t)$	Eq. 4
Avrami	$q_t = q_e (1 - \exp(-K_{av} t^{n_{av}}))$	Eq. 5

q_t = quantidade adsorvida a qualquer tempo (mg g^{-1}), q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_N = constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1}((\text{g mg}^{-1})^{n-1})$], n = ordem de adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis, t = tempo (min), a = taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), B = constante de adsorção (mg g^{-1}), K_{av} = constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{av} = ordem fracionária do processo de adsorção que está associada às mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

3.7 Sorção e dessorção

A análise do mecanismo de interação entre o sistema adsorvente (biomassa e hidrocarvão) e o adsorvato (cromo hexavalente) em equilíbrio foi realizada utilizando dois modelos de isotermas de adsorção em soluções aquosas, mantidas a uma temperatura de 25 ± 2 °C. As equações isotérmicas de Freundlich e Langmuir foram aplicadas para determinar o melhor ajuste dos dados experimentais. Os critérios utilizados para a escolha do modelo foram os valores de R^2 e AICc, indicando que os modelos com maior precisão preditiva apresentam maiores valores de R^2 e menores valores de AICc.

O estudo de sorção do Cr (VI) foi realizado em triplicata, com uma massa de 200 mg para todos os adsorventes. Os ensaios foram conduzidos em cinco concentrações diferentes (6,25%, 12,5%, 25%, 50% e 100%) da solução de trabalho (50 mg L^{-1}). Os adsorventes foram colocados em tubos Falcon contendo 30 mL das soluções nas respectivas concentrações durante o período de tempo estabelecido no ensaio do tempo de equilíbrio, a 25 ± 2 °C. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3600 rpm, e uma alíquota de 10 mL da solução foi coletada. As concentrações finais de Cr (VI) remanescente nas soluções foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica. A quantidade de Cr (VI) foi calculada pela Eq. 1.

Os resultados foram ajustados aos modelos isotérmicos apresentados na Tabela 2. O fator de separação referente a isoterma de Langmuir foi calculado pela Eq. 8.

Tabela 2. Modelos isotérmicos de sorção.

Modelo isotérmico	Equação	
Freundlich	$Cs = K_F \cdot Ce^{1/n}$	Eq. 6
Langmuir	$Cs = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	Eq. 7

Cs = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), Ce = concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹), KF = constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{-1-1/n} L^{1/n} g⁻¹), n⁻¹ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície, Q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹), K_L = constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção (L mg⁻¹).

Fator de separação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Eq. 8}$$

Na qual, R_L (adimensional) é o fator de separação, C₀ (mg L⁻¹) é a concentração inicial e K_L (L mg⁻¹) é constante de Langmuir.

Para realizar o ensaio de dessorção, os bioadsorventes (BB e HB) usados no ensaio de sorção foram separados da solução de Cr (VI) e os tubos Falcon contendo os adsorventes foram inclinados para drenar o excesso de solução. Em seguida, foram adicionados 30 mL de água destilada sem Cr (VI) aos tubos contendo os bioadsorventes, para determinar a dessorção do metal. O experimento foi realizado em triplicata (25 ± 2 °C) e os bioadsorventes permaneceram em contato com a água pelo período determinado no ensaio de tempo de equilíbrio. Após o tempo especificado, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3600 rpm, e uma alíquota de 10 mL da solução foi coletada. A concentração de Cr (VI) dessorvido nas soluções foi quantificada por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica. A quantidade de Cr (VI) dessorvida foi calculada pela Eq. 9.

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{Q_d}{Q_{ps}} \times 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde, Q_d (mg) é a quantidade dessorvida e Q_{ps} (mg) é quantidade que permanece sorvida após a dessorção.

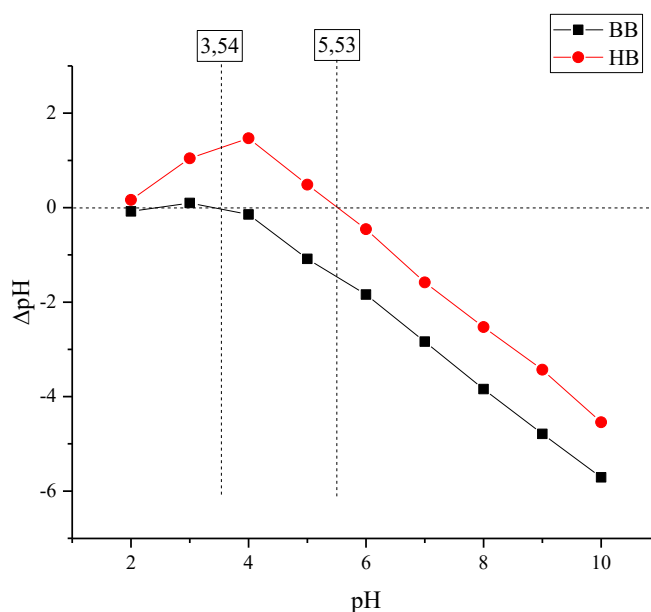
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ é um parâmetro crucial que influencia as propriedades de adsorção dos compostos. Ele corresponde ao valor de pH no qual a adsorção de íons positivos e negativos é equilibrada, resultando em uma carga superficial nula. Na Figura 1, são apresentados os valores de pH_{PCZ} obtidos para BB e HB, que são 3,54 e 5,53, respectivamente. Isso indica que a superfície do adsorvente (biomassa e hidrocarvão) é carregada positivamente em pH abaixo desses valores e negativamente em pH acima deles.

Figura 1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos bioadsorventes de casca de banana.



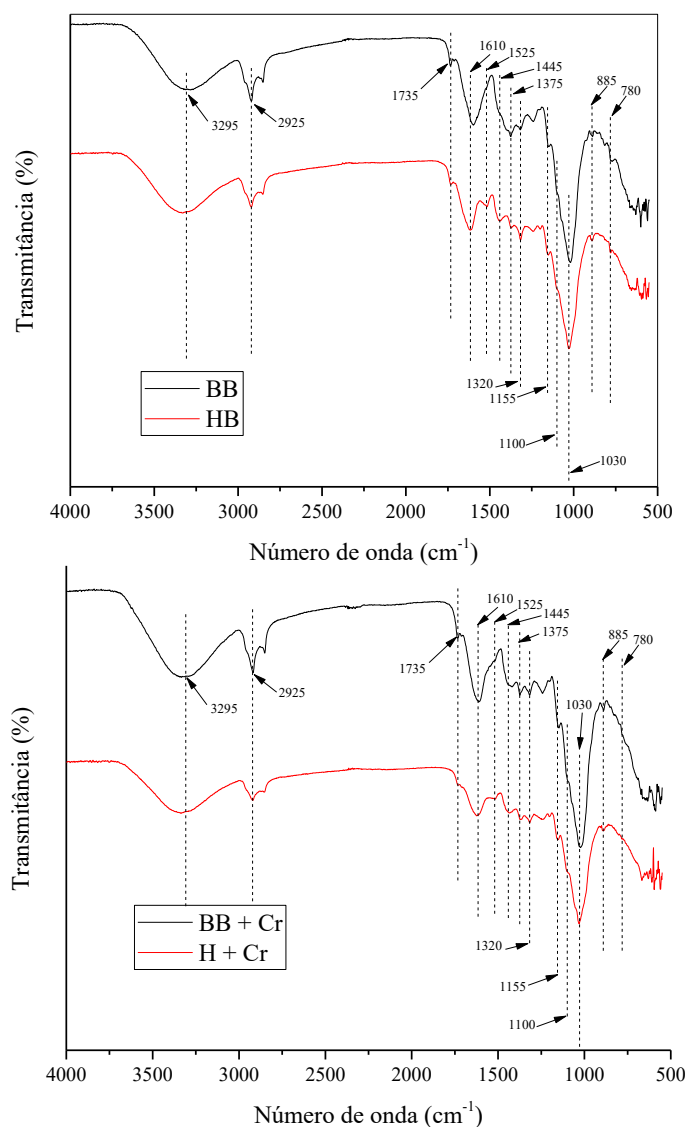
Fonte: Autoria própria (2025).

Observa-se que o hidrocarvão (HB), após passar por tratamento hidrotérmico, apresentou um valor de pH_{PCZ} de 5,53, superior ao valor da biomassa, que foi de 3,54. Alkurdi *et al.* (2020) relataram que variações nas condições de produção do material carbonáceo, como tempo de residência e temperatura, aumentam a carga superficial, o tamanho dos poros e a rugosidade do produto final (Alkurdi *et al.*, 2020). Além disso, tem-se constatado que materiais carbonáceos com pH_{PCZ} entre 3 e 5,8 são mais eficazes na adsorção de Cr (VI) (Igalavithana *et al.*, 2017).

4.1.2 Refletância total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Grupos vibracionais C–O, C–N e as vibrações de estiramento dos grupos C–H, que compõem a estrutura de materiais lignocelulósicos como celulose, lignina e hemicelulose, são predominantes no material (Leandro-Silva *et al.*, 2020). Uma banda larga característica de intensidade em 3295 cm^{-1} (Figura 2) pode ser observada, correspondendo às vibrações de alongamento dos grupos –OH e –NH na biomassa de casca de banana (BB) e no hidrocarvão (HB), indicando que os tratamentos não alteraram esses grupos funcionais (Novakovskaya *et al.*, 2024).

Figura 2. Espectros de FTIR-ATR da biomassa seca de casca de banana e hidrocarvão antes e após o processo de adsorção de Cr (VI).



Fonte: Autoria própria (2025).

Os picos em torno de 2925 cm^{-1} são atribuídos às vibrações C-H. As vibrações de estiramento do C=O geram picos em 1735 cm^{-1} , indicando a presença de grupos carboxílicos de pectina, hemicelulose e lignina na biomassa analisada (Zeng *et al.*, 2021). As bandas espectrais em 1525 , 1375 e 1320 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento do grupo C–O do anel aromático presente na lignina.

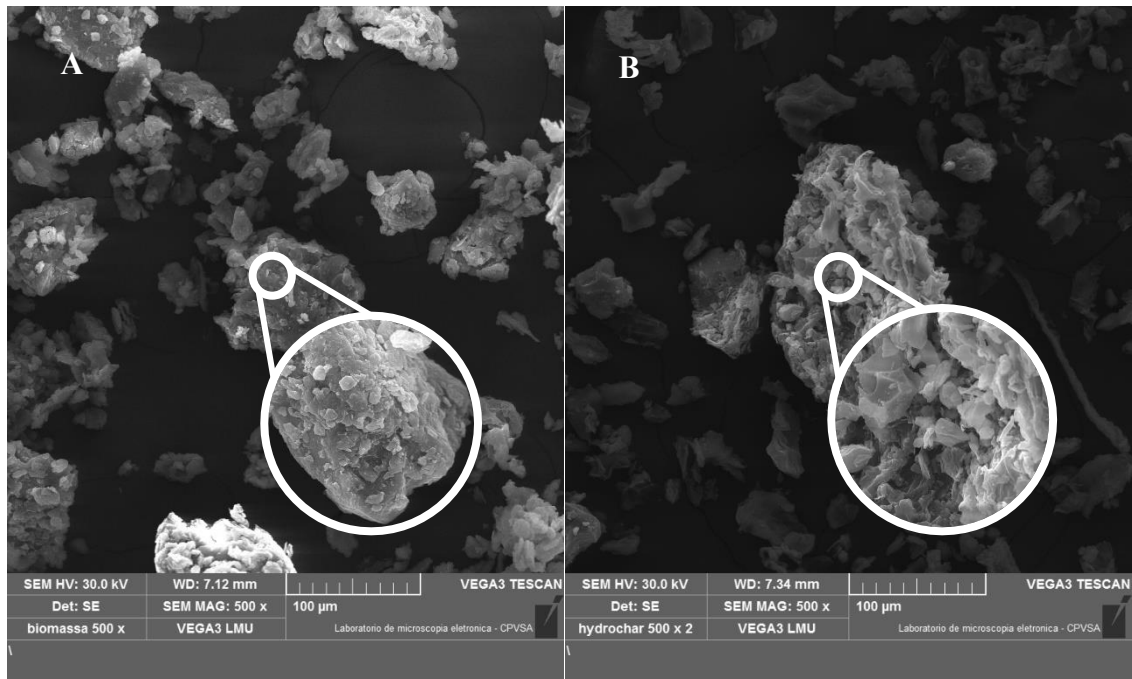
Nota-se que a estrutura da biomassa de casca de banana sofreu alterações significativas após o tratamento aplicado. As bandas espectrais que indicavam a presença de lignina e hemicelulose (1030 cm^{-1}) foram atenuadas devido à degradação desses componentes pela ação térmica. Por outro lado, as vibrações de alongamento em 3295 e 2925 cm^{-1} , correspondentes aos grupos funcionais –OH e –C–H, respectivamente, foram preservadas (Jiao *et al.*, 2025).

Ao comparar os espectros dos adsorventes antes e depois do processo de adsorção, observa-se uma redução na intensidade e na largura das bandas, sendo essas diminuições mais evidentes, em ordem decrescente, em H e BB. Esse fenômeno pode ser atribuído à interação dos íons Cr (VI) com os grupos –OH, –CH, C=O e C–O presentes nos bioadsorventes. É notável que o pico do grupo funcional carboxílico mudou significativamente na faixa de 1610 a 1320 cm^{-1} , o que pode indicar uma alteração na energia de ligação desse grupo funcional. Assim, esse resultado sugere a participação dos grupos de ácido carboxílico na ligação dos íons Cr (VI) com os bioadsorventes de casca de (Jiao *et al.*, 2025; Leandro-Silva *et al.*, 2020).

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de MEV da biomassa e do hidrocarvão em diferentes ampliações são apresentadas na Figura 9. As imagens mostraram alterações na morfologia da superfície do hidrocarvão em comparação com a biomassa. A biomassa apresenta uma aparência mais homogênea e áspera (Fig. 9A), que foi transformada em uma superfície mais irregular no H, com protuberâncias em sua textura, possivelmente devido ao tratamento térmico (Fig. 9B). O tratamento térmico em bioadsorventes lignocelulósicos promove o rompimento dessas estruturas pela solubilização da hemicelulose, aumentando a superfície ativa (Cabral; Araújo; Almeida, 2020).

Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa seca de casca de banana (A), hidrocarvão (B).



Fonte: Autoria própria (2025).

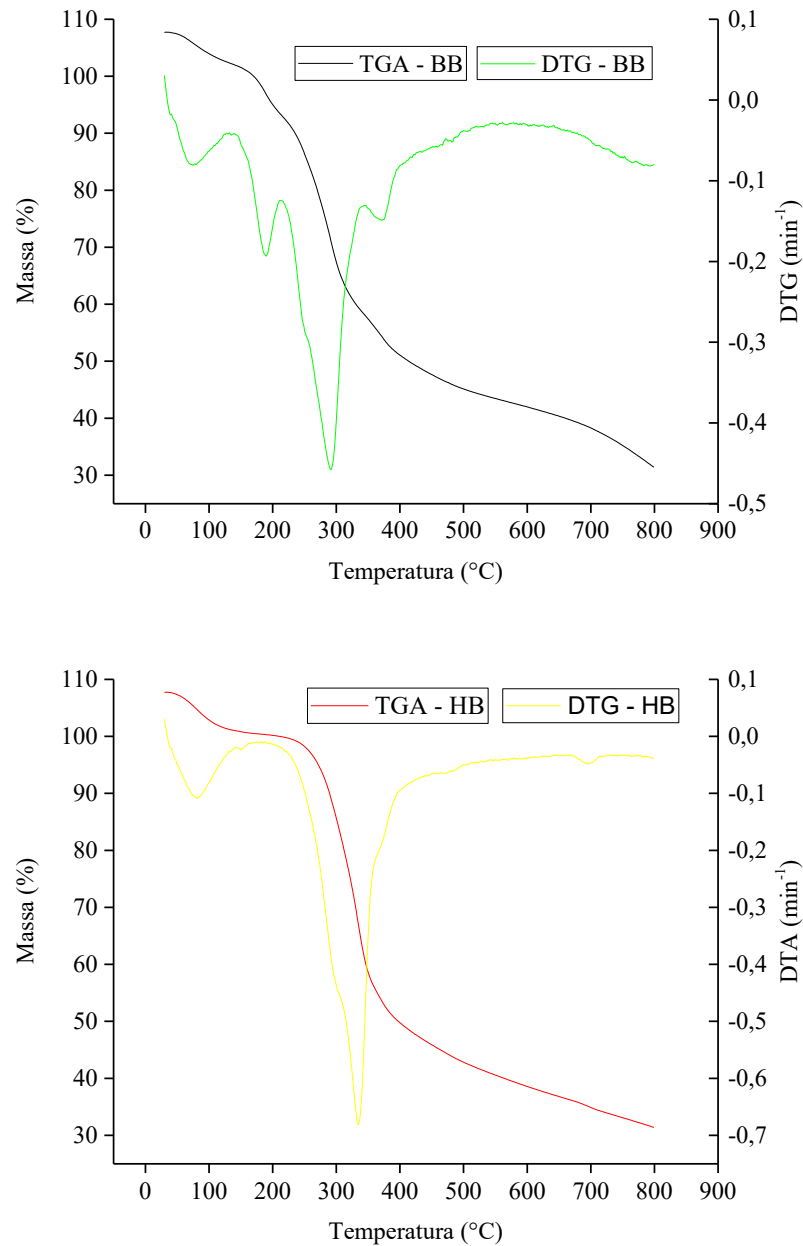
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Através da análise termogravimétrica, foi possível identificar que os bioadsorventes passaram por três principais etapas de degradação à medida que a temperatura aumentava, conforme ilustrado na **Error! Reference source not found..**

No primeiro estágio de degradação, houve a evaporação da água adsorvida, levando a uma perda máxima de 8% nos materiais, ocorrendo a 88,3 °C para BB e 87,5 °C para HB. No caso do hidrocarvão, uma segunda etapa de evaporação foi observada entre 80 e 190 °C, correspondendo à água retida pela pressão capilar nos poros (do Nascimento Sousa *et al.*, 2020).

A segunda etapa, relacionada à degradação da estrutura polimérica da hemicelulose, lignina e pectina, ocorreu de maneiras distintas nos compostos. O hidrocarvão apresentou apenas uma reação rápida, com temperatura máxima de degradação de aproximadamente 347,5 °C. Isso indica que esse material é mais termicamente estável que a biomassa, cuja degradação máxima ocorreu a 313 °C. A degradação dos polissacarídeos da biomassa ocorre por reações sucessivas que são lentas e intensas. O tempo de reação na autoclave podem ter contribuído para a redução dessas reações secundárias (Nizamuddin *et al.*, 2019).

Figura 4. Curva da análise termogravimétrica e DTG para a Biomassa seca de casca de banaba (BB) e hidrocarvão (HB).



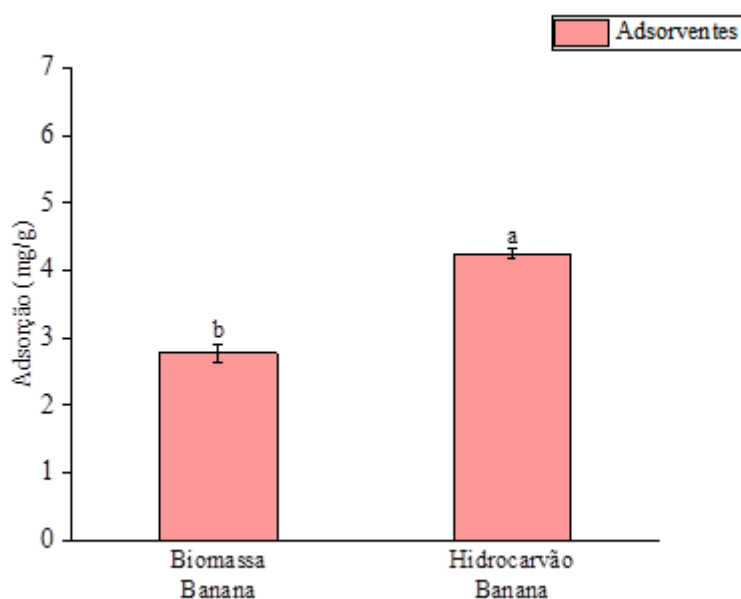
Fonte: Autoria própria (2025).

A terceira etapa é o estágio final de decomposição, onde ocorre uma perda de massa que varia de 32 a 43% entre os materiais. Essa perda está associada à oxidação e à decomposição de grupos funcionais, como hidroxilas e carbonilas, que ocorre na faixa de temperatura de 500 a 800 °C, presentes na lignina dos materiais (Boutillara *et al.*, 2019). A massa remanescente pode ser atribuída ao carbono fixo e às cinzas presentes no hidrocarvão (Pauletto *et al.*, 2021).

4.2 Eficiência de adsorção

A capacidade de adsorção da biomassa de casca de banana apresentou diferenças em comparação com o outro adsorvente, mostrando uma adsorção de $2,77 \text{ mg g}^{-1}$ de Cr (VI), o que equivale a 38,6% de remoção. Em contrapartida, a biomassa que passou pelo tratamento hidrotérmico (HB) exibiu aumento significativo na adsorção, com remoções de $4,24 \text{ mg g}^{-1}$, correspondendo a 59,2% de remoção (Figura 4).

Figura 4. Capacidade máxima adsorptiva do Cr (VI) em biomassa e hidrocarvão. As barras verticais indicam o desvio padrão da média. Letras iguais nos adsorventes que não divergem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).



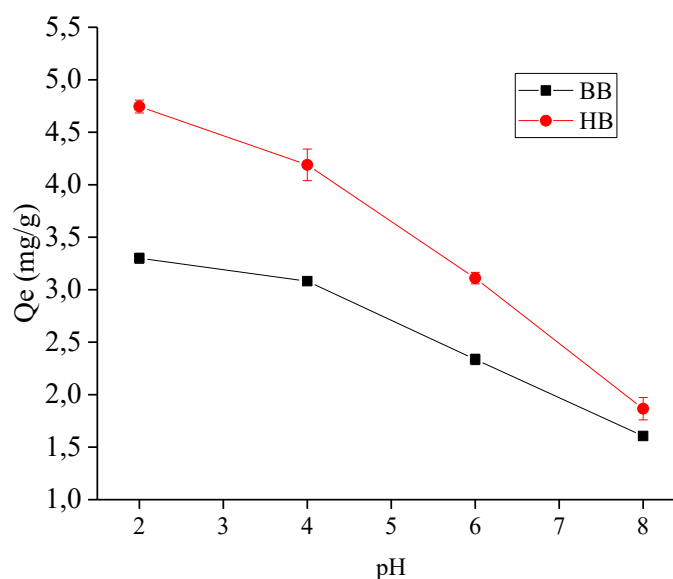
Fonte: Autoria própria (2025).

A maior adsorção de Cr (VI) foi observada no hidrocarvão, provavelmente devido à presença de grupos orgânicos na superfície do material, como os encontrados em materiais lignocelulósicos (Khanzada *et al.*, 2024; Wu *et al.*, 2023). Pesquisas indicam que o tratamento térmico é eficaz para melhorar a adsorção em materiais carbonáceos, não apenas aumentando o tamanho dos poros e a área superficial específica, mas também promovendo a adsorção nos grupos funcionais da superfície (Wang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024).

4.3 Efeito do pH

A Figura 5 mostra a quantidade de íons metálicos adsorvidos pelos adsorventes de casca de banana (BB e HB) em soluções com diferentes valores de pH (2, 4, 6 e 8). Observa-se que a capacidade de adsorção do Cr (VI) é fortemente influenciada pelo pH, apresentando um aumento na capacidade de adsorção dos íons metálicos conforme o pH diminui.

Figura 5. Influência do pH sobre o processo de adsorção de Cr (VI). As barras verticais indicam o desvio padrão da média.



Fonte: Autoria própria (2025).

Um pH baixo faz com que a superfície do biomaterial, carregada positivamente com grupos amino e carboxila, fique protonada, aumentando a taxa de remoção de íons Cr (VI) na fase aquosa. O cromo hexavalente na solução pode estar nas formas HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_4\text{O}_{12}^{2-}$ ou $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, e a protonação da superfície do material gera uma forte atração pelos íons de cromo na solução. Portanto, a adsorção aumenta com a acidez da solução. No entanto, a elevação do pH da solução aumenta as concentrações de íons OH^- , alterando a superfície do material e dificultando a adsorção dos íons de cromo carregados negativamente (Assefa *et al.*, 2024; Zulfiqar *et al.*, 2023).

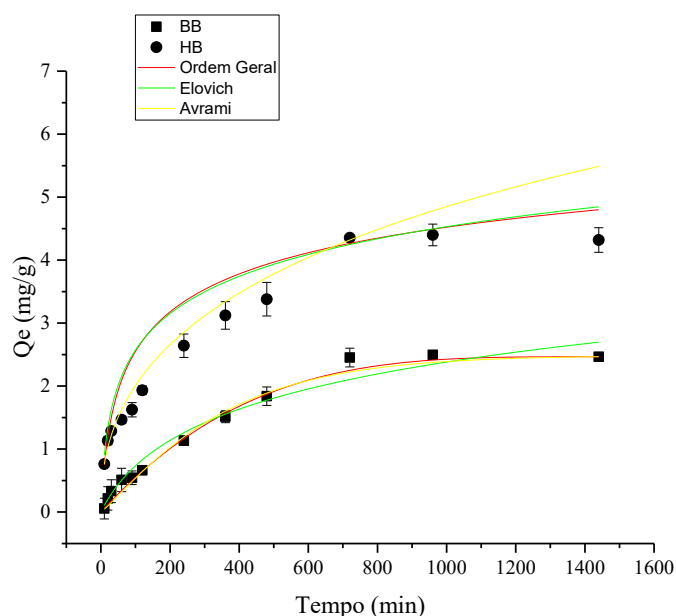
É importante notar que os elétrons fornecidos pelos grupos doadores de elétrons no biomaterial são essenciais para a redução do Cr (VI) a Cr (III). Os grupos carboxila do biomaterial capturam os íons metálicos das soluções, permitindo que os grupos hidroxila realizem a redução do Cr (VI) a Cr (III). Isso resulta na formação de um complexo que impede que o metal volte para a solução (Fenti *et al.*, 2020).

4.4 Cinética de equilíbrio

O processo de adsorção de Cr (VI) pelos bioadsorventes mostrou variações no modelo cinético que melhor se ajustou aos dados (Figura 6). Para a biomassa de casca de banana, o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o de Ordem Geral, enquanto o hidrocarvão teve maior correlação com o modelo de Avrami. Em todos os adsorventes, foi observada uma rápida

adsorção nos tempos iniciais (10 a 200 minutos) devido à maior disponibilidade de sítios ativos livres, até atingir o equilíbrio de adsorção em 720 minutos. Zeng *et al.* (2021) encontraram o mesmo tempo de equilíbrio para um material carbonáceo produzido a partir de resíduos de eucalipto no tratamento de Cr (VI) em ambientes aquáticos. Estudos sobre o desempenho de bioadsorventes lignocelulósicos na remediação de águas contaminadas com metais tóxicos mostraram que, para metais como cádmio, chumbo e cromo, o aumento das concentrações dessas espécies metálicas é proporcional ao aumento da tendência de equilíbrio, com uma tendência mais rápida ao equilíbrio observada a partir da concentração de 400 mg L⁻¹ do tipo metálico (Mallik *et al.*, 2022).

Figura 6. Cinética de adsorção do Cr (VI) em bioadsorventes utilizando os modelos de ordem geral, Elovich e Avrami. Barras verticais indicam o desvio padrão da média.



Fonte: Autoria própria (2025).

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ajustes dos modelos de OG, Elovich e Avrami. Para a biomassa de casca de banana, o modelo de Ordem Geral mostrou-se o mais preditivo, com o maior valor de coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99693$) e o menor valor do critério de Akaike corrigido ($AICc = -46,44$), em comparação com o modelo de Elovich ($R^2 = 0,96761$ e $AICc = -40,18$) e o modelo de Avrami ($R^2 = 0,99499$ e $AICc = -42,17$). Para o hidrocarvão, o modelo de Avrami foi considerado o mais adequado, apresentando um R^2 de 0,99752 e um $AICc$ de -13,03. Esses resultados sugerem que os modelos de Ordem Geral e de Avrami são mais eficazes para descrever a dinâmica de adsorção do Cr (VI) na biomassa e no hidrocarvão, devido aos bons ajustes observados nos parâmetros de correlação com os dados experimentais.

O modelo de Ordem Geral é uma equação cinética de ordem fracionária alternativa, desenvolvida a partir de adaptações à função exponencial de Avrami. Neste modelo, a ordem estacionária do processo de adsorção está relacionada às mudanças na ordem de adsorção com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (Benjelloun *et al.*, 2021). Com o modelo de Ordem Geral, a ordem de um processo de adsorção tende a seguir o comportamento de uma reação química, onde a ordem de reação é determinada experimentalmente e não pré-definida por um modelo específico (Tran, 2023; Xu *et al.*, 2024).

O modelo cinético de Avrami descreve reações de ordem fracionária, permitindo mudanças no mecanismo e na velocidade de reação (Patil *et al.*, 2024). A equação de Avrami tem sido utilizada com sucesso para explicar a cinética de diversos processos de adsorção envolvendo diferentes adsorventes e adsorvatos. O expoente de Avrami (n_{av}) é um número fracionário que está relacionado às possíveis alterações no mecanismo de adsorção ao longo do processo. Em vez de seguir uma ordem cinética inteira única, o processo de adsorção pode seguir cinéticas de múltiplas ordens, que se modificam durante o contato entre o adsorvato e o adsorvente (Liu *et al.*, 2024).

Tabela 3. Parâmetros dos modelos cinéticos de Ordem geral, Elovich e Avrami para a adsorção do Cr (VI) em bioadsorventes.

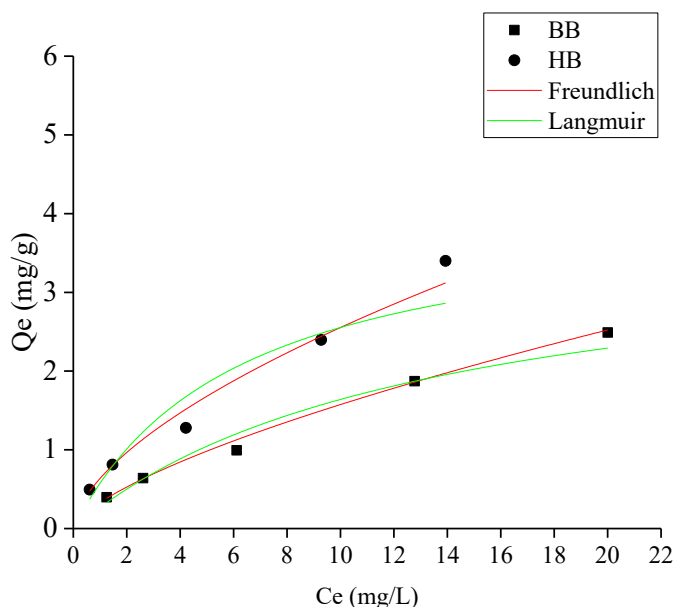
Modelo Cinético	Parâmetros	Adsorventes	
		Biomassa	Hidrocarvão
Ordem Geral	Qe	2,465 ± 0,048	10,951 ± 5,370
	Kn	0,003 ± 3,121.10 ⁻⁷	2,791.10 ⁻¹¹ ± 4,349.10 ⁻¹⁰
	n	0,715 ± 0,070	9,210 ± 4,488
	R ²	0,997	0,988
	AICc	-46,44	-7,18
Elovich	a	0,011 ± 2,070.10 ⁻⁴	0,159 ± 0,001
	B	1,080 ± 0,012	1,151 ± 0,002
	R ²	0,968	0,998
	AICc	-40,18	-10,11
Avrami	Qe	2,485 ± 0,014	12,631 ± 12,843
	Kav	0,001 ± 7,824.10 ⁻⁴	0,022 ± 0,021
	Nav	1,126 ± 0,104	0,446 ± 0,051
	R ²	0,995	0,998
	AICc	-42,17	-13,03

R² = coeficiente de correlação, AICc = critério de Akaike corrigido, qe = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), K_N = constante da taxa de adsorção, n = ordem de adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis, a = taxa de adsorção inicial, B = constante de adsorção, Kav = constante cinética de Avrami e Nav = ordem fracionária do processo de adsorção que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

4.5 Equilíbrio de sorção

Os modelos ajustados aos dados experimentais estão representados na Figura 7, e os parâmetros de ajuste de cada modelo estão listados na Tabela 4. De acordo com os valores de R^2 e AICc obtidos no estudo de equilíbrio de sorção do Cr (VI), a isoterma de Freundlich foi identificada como a melhor para prever a sorção de Cr (VI) na biomassa de casca de banana e no hidrocarvão, apresentando os maiores valores de R^2 (0,99 e 0,98) e os menores valores de AICc (-17,75 e -7,99).

Figura 7. Isotermas de equilíbrio de adsorção do Cr (VI) nos adsorventes, usando modelos de Langmuir e Freundlich. As barras verticais indicam o desvio padrão da média.



Fonte: Autoria própria (2025).

Ao analisar as formas das isotermas de adsorção do Cr (VI) e compará-las à classificação de Giles, Smith e Huitson (1974), pode-se classificá-las como do tipo L, subgrupo 1. Isso indica uma alta afinidade dos cátions metálicos por um sítio específico, e a curvatura inicial voltada para baixo é devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (Singh *et al.*, 2022). As isotermas também podem ser consideradas favoráveis, já que apresentam uma leve concavidade para baixo e um parâmetro de equilíbrio (R_L) entre 0 e 1 (Esmaeili; Eslami, 2020). Segundo esses autores, isotermas côncavas são favoráveis ao processo de adsorção, permitindo a extração de quantidades relativamente altas mesmo em baixas concentrações do adsorvato.

O modelo de Freundlich indicou que o processo de remoção dos íons Cr (VI) pela biomassa e pelo hidrocarvão teve ajustes promissores. A constante de Freundlich (K_F) de 0,329 ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) para a biomassa de casca de banana é menor que a K_F de 0,636 ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) para o hidrocarvão, demonstrando que a afinidade de adsorção da biomassa aumentou após o tratamento hidrotérmico. O valor de n para ambos os materiais também indicou uma natureza favorável da adsorção. Considerando as características dos materiais, as alterações na protonação da superfície dos adsorventes facilitaram o contato do Cr (VI) com a superfície do HB por meio de interações eletrostáticas entre as espécies aniônicas de Cr (VI) e os bioadsorventes (Huang; Campbell; Mangwandi, 2024b; Wu *et al.*, 2023).

A isoterma de Langmuir não apresentou o melhor ajuste aos dados da biomassa de casca de banana e hidrocarvão, contudo o modelo teve um desempenho satisfatório ($R^2 = 0,98$ e $R^2 = 0,94$, respectivamente, biomassa e hidrocarvão). Os valores de $Q_{\text{máx}}$ observados foram de 4,13 mg g^{-1} e 3,80 mg g^{-1} , respectivamente, hidrocarvão e biomassa de casca de banana. Tais resultados podem estar associados ao aumento de grupos funcionais e sítios ativos na superfície do material devido modificação térmica (Juturu *et al.*, 2025; Wang *et al.*, 2023; Wang; Zhao; Guo, 2024).

O fator de separação R_L variou de 0,26 a 0,77 para BB e de 0,14 a 0,61 para HB. Quando o fator de separação da isoterma de Langmuir está entre 0 e 1, isso indica que a adsorção é favorável. Uma isoterma favorável sugere que a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é alta, mesmo com uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Esmaeili; Eslami, 2020).

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de adsorção do Cr (VI) nos bioadsorventes em soluções aquosas.

Isoterma	Parâmetros	Adsorventes	
		Biomassa	Hidrocarvão
Freundlich	K_F	$0,329 \pm 0,023$	$0,636 \pm 0,031$
	n	$1,472 \pm 0,023$	$1,656 \pm 0,094$
	$1/n$	0,68	0,61
	R^2	0,997	0,982
	AICc	-17,75	-7,99
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$	$3,804 \pm 0,620$	$4,132 \pm 0,784$
	K_L	$0,076 \pm 0,022$	$0,162 \pm 0,045$
	R_L - Faixa	0,26 - 0,77	0,14 - 0,61
	R^2	0,989	0,943
	AICc	-10,18	-1,84

R^2 = coeficiente de correlação, AICc = critério de Akaike corrigido, K_F e n = constantes de Freundlich relacionadas com a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente, $1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície, K_L = constante de Langmuir, $Q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima de adsorção, R_L = fator de separação.

4.6 Equilíbrio de dessorção

O processo de dessorção, medido pelo retorno do cromo hexavalente retido nos bioadsorventes para a solução aquosa livre de Cr (VI) foi mensurado por meio da dessorção realizada em triplicata, no entanto, foi observado que o retorno dos íons de Cr (VI) para a solução aquosa foi mínimo durante o ensaio de dessorção, pois não foi registrada dentro do limite de detecção do equipamento usado para quantificação de Cr (VI) na solução. Sendo um indicativo que as moléculas que permaneceram adsorvidas estão ligadas através de interações mais fortes, como ligações de hidrogênio ou covalentes (Chen *et al.*, 2021; Haroon *et al.*, 2025).

5 CONCLUSÕES

A carbonização hidrotérmica é uma estratégia eficaz para a valorização da biomassa de casca de banana, promovendo melhorias significativas em suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, em seu desempenho como adsorvente de cromo hexavalente. O hidrocarvão derivado desse resíduo apresentou a maior capacidade de adsorção, alcançando eficiência de remoção em torno de 60%, além de não apresentar dessorção detectável, o que evidencia a estabilidade da interação entre o contaminante e a superfície do material.

Os estudos cinéticos indicaram que o processo de adsorção ocorre por mecanismos distintos para cada material, sendo a biomassa *in natura* melhor descrita pelo modelo de Ordem Geral, sugerindo a atuação de múltiplos mecanismos físico-químicos, enquanto o hidrocarvão apresentou melhor ajuste ao modelo de Avrami, indicando um processo mais complexo e progressivo. Em relação ao equilíbrio, as isotermas de Freundlich apresentaram o melhor ajuste para ambos os adsorventes, evidenciando a heterogeneidade superficial e a natureza multilayer do processo adsorativo.

A influência do pH da solução mostrou-se determinante para a eficiência do processo, com maior remoção de Cr (VI) em meio ácido, especialmente em pH 2, comportamento diretamente relacionado ao pH_{pzc} dos materiais. Em valores de pH inferiores ao pH_{pzc}, a protonação da superfície favorece a atração eletrostática entre as espécies aniônicas de Cr (VI) e os sítios ativos, enquanto em pH mais elevados ocorre redução da adsorção devido à desprotonação da superfície e à competição com íons hidroxila.

As análises de FTIR-ATR confirmaram a presença e a atuação de grupos funcionais característicos de materiais lignocelulósicos, como –OH, –C–H e C=O, os quais permanecem ativos após o tratamento hidrotérmico e participam diretamente do processo adsorativo. As imagens de microscopia eletrônica de varredura evidenciaram modificações significativas na morfologia superficial do hidrocarvão, com aumento da irregularidade, porosidade e heterogeneidade. Adicionalmente, a análise termogravimétrica demonstrou maior estabilidade térmica do hidrocarvão em comparação à biomassa *in natura*.

Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que o hidrocarvão de casca de banana é um material promissor para a remoção de Cr (VI) em soluções aquosas, aliando eficiência adsorativa, estabilidade térmica e baixo potencial de dessorção. Além de contribuir para o tratamento de efluentes, o uso desse bioadsorvente representa uma alternativa sustentável para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, alinhando-se aos princípios da economia circular e da mitigação de impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAMID, C.; LATRACH, A.; RABIEI, M.; VENUGOPAL, K. Produced Water Treatment Technologies: A Review. **Energies**, v. 18, n. 1, p. 63, 2025.
- AKHTAR, M. S.; ALI, S.; ZAMAN, W. Innovative Adsorbents for Pollutant Removal: Exploring the Latest Research and Applications. **Molecules**, v. 29, n. 18, p. 4317, 2024.
- ALKURDI, S. S. A.; AL-JUBOORI, R. A.; BUNDSCHUH, J.; BOWTELL, L.; MCKNIGHT, S. Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114221, 2020.
- ALZATE ACEVEDO, S.; DÍAZ CARRILLO, Á. J.; FLÓREZ-LÓPEZ, E.; GRANDE-TOVAR, C. D. Recovery of Banana Waste-Loss from Production and Processing: A Contribution to a Circular Economy. **Molecules**, v. 26, n. 17, p. 5282, 2021.
- AMAKIRI, K. T.; OGOLO, N. A.; ANGELIS-DIMAKIS, A.; ALBERT, O. Physicochemical assessment and treatment of produced water: A case study in Niger delta Nigeria. **Petroleum Research**, v. 8, n. 1, p. 87–95, 2023.
- AMEHA, B.; NADEW, T. T.; TEDLA, T. S.; GETYE, B.; MENGIE, D. A.; AYALNEH, S. The use of banana peel as a low-cost adsorption material for removing hexavalent chromium from tannery wastewater: optimization, kinetic and isotherm study, and regeneration aspects. **RSC Advances**, v. 14, n. 6, p. 3675–3690, 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.
- ASSEFA, H.; SINGH, S.; OLU, F. E.; DHANJAL, D. S.; MANI, D.; KHAN, N. A.; SINGH, J.; RAMAMURTHY, P. C. Advances in adsorption technologies for hexavalent chromium removal: Mechanisms, materials, and optimization strategies. **Desalination and Water Treatment**, v. 319, p. 100576, 2024.
- AZIZ, K. H. H.; MUSTAFA, F. S.; OMER, K. M.; HAMA, S.; HAMARAWF, R. F.; RAHMAN, K. O. Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. **RSC Advances**, v. 13, n. 26, p. 17595–17610, 2023.

BADESSA, T. S.; WAKUMA, E.; YIMER, A. M. Bio-sorption for effective removal of chromium(VI) from wastewater using *Moringa stenopetala* seed powder (MSSP) and banana peel powder (BPP). **BMC Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 71, 2020.

BEN MANAA, M.; WAZZAN, N.; BEN LAMINE, A. Interpretações físico-químicas das isotermas de adsorção de sensibilizadores D- π -A com grupo piridílico em TiO₂ para células solares sensibilizadas a corantes usando física estatística e teoria do funcional da densidade. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 369–383, 2021.

BENJELLOUN, M.; MIYAH, Y.; AKDEMIR EVRENDILEK, G.; ZERROUQ, F.; LAIRINI, S. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103031, 2021.

BOUTILLARA, Y.; TOMBEUR, J. L.; DE WEIRELD, G.; LODEWYCKX, P. In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl₂ and its application to SO₂ and H₂S capture by activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 631–637, 2019.

CABRAL, A. A.; ARAÚJO, H. W. C. de; ALMEIDA, M. M. de. Biossorção de íons cobre utilizando a casca de *Mimosa tenuiflora* / Biosorption of copper ion using the *Mimosa tenuiflora* bark. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 77963–77982, 2020.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 627–636, 2009.

CHEN, N.; CAO, S.; ZHANG, Lin; PENG, X.; WANG, X.; AI, Z.; ZHANG, Lizhi. Structural dependent Cr(VI) adsorption and reduction of biochar: hydrochar versus pyrochar. **Science of The Total Environment**, v. 783, p. 147084, 2021.

DO NASCIMENTO SOUSA, S. D.; SANTIAGO, R. G.; SOARES MAIA, D. A.; DE OLIVEIRA SILVA, E.; VIEIRA, R. S.; BASTOS-NETO, M. Ethylene adsorption on chitosan/zeolite composite films for packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100584, 2020.

DUARTE, V. H.; VALENTINI, M.; SANTOS, G. B. dos; NADALETTI, W. C.; VIEIRA, B. M. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biogás. **Revista Ambientale**, v. 14, n. 2, p. 22–34, 2022.

ELDOS, H. I.; KHAN, M.; ZOUARI, N.; SAEED, S.; AL-GHOUTI, M. A. Characterization and assessment of process water from oil and gas production: A case study of process wastewater in Qatar. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, p. 100210, 2022.

ESMAEILI, A.; ESLAMI, H. Adsorption of Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions by Red Earth. **MethodsX**, v. 7, p. 100804, 2020.

FENTI, A.; CHIANESE, S.; IOVINO, P.; MUSMARRA, D.; SALVESTRINI, S. Cr(VI) Sorption from Aqueous Solution: A Review. **Applied Sciences**, v. 10, n. 18, p. 6477, 2020.

GEORGE, G.; EALIAS, A. M.; SARAVANAKUMAR, M. P. Advancements in textile dye removal: a critical review of layered double hydroxides and clay minerals as efficient adsorbents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 9, p. 12748–12779, 2024.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GUIMARÃES, M. L. L.; VIANA, E. B. M.; SILVA, L. E. da; ZANUTO, M. E.; SOUZA, C. C. E. de. Potencial de aproveitamento dos coprodutos de frutas tropicais na elaboração de novos produtos alimentícios. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 2, p. e14312240012–e14312240012, 2023.

GULERIA, A.; KUMARI, G.; LIMA, E. C.; ASHISH, D. K.; THAKUR, V.; SINGH, K. Removal of inorganic toxic contaminants from wastewater using sustainable biomass: A review. **Science of The Total Environment**, v. 823, p. 153689, 2022.

GUPTA, A.; SHARMA, V.; SHARMA, K.; KUMAR, V.; CHOUDHARY, S.; MANKOTIA, P.; KUMAR, B.; MISHRA, H.; MOULICK, A.; EKIELSKI, A.; MISHRA, P. K. A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment. **Materials**, v. 14, n. 16, p. 4702, 2021.

HAROON, H.; BUTT, T. A.; SHAH, J. A.; CIOBICA, A.; ROMILA, L. E.; BURLUI, V.; BIBI, H.; BILAL, M. Valorization of natural adsorbents for removing chromium (VI) from industrial wastewater: a review. **Frontiers in Chemistry**, v. 13, 2025. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2025.1608863/full>. Acesso em: 23 nov. 2025.

HIKAL, W. M.; SAID-AL AHL, H. A. H.; BRATOVICIC, A.; TKACHENKO, K. G.; SHARIFI-RAD, J.; KAČÁNIOVÁ, M.; ELHOURRI, M.; ATANASSOVA, M. Banana Peels: A Waste Treasure for Human Being. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2022, n. 1, p. 7616452, 2022.

HUANG, Z.; CAMPBELL, R.; MANGWANDI, C. Kinetics and Thermodynamics Study on Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Acid-Modified Banana Peel (ABP) Adsorbents. **Molecules**, v. 29, n. 5, p. 990, 2024a.

HUANG, Z.; CAMPBELL, R.; MANGWANDI, C. Kinetics and Thermodynamics Study on Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Acid-Modified Banana Peel (ABP) Adsorbents. **Molecules**, v. 29, n. 5, p. 990, 2024b.

IGALAVITHANA, A. D.; MANDAL, S.; NIAZI, N. K.; VITHANAGE, M.; PARIKH, S. J.; MUKOME, F. N. D.; RIZWAN, M.; OLESZCZUK, P.; AL-WABEL, M.; BOLAN, N.; TSANG, D. C. W.; KIM, K.-H.; OK, Y. S. Advances and future directions of biochar characterization methods and applications. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 23, p. 2275–2330, 2017.

JIANG, W.; LIN, L.; XU, X.; CHENG, X.; ZHANG, Y.; HALL, R.; XU, P. A Critical Review of Analytical Methods for Comprehensive Characterization of Produced Water. **Water**, v. 13, n. 2, p. 183, 2021a.

JIANG, W.; LIN, L.; XU, X.; CHENG, X.; ZHANG, Y.; HALL, R.; XU, P. A Critical Review of Analytical Methods for Comprehensive Characterization of Produced Water. **Water**, v. 13, n. 2, p. 183, 2021b.

JIAO, X.; JIA, K.; YU, Y.; LIU, D.; ZHANG, J.; ZHANG, K.; ZHENG, H.; SUN, X.; TONG, Y.; WEI, Q.; LV, P. Nanocellulose-based functional materials towards water treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 350, p. 122977, 2025.

JUNIOR, A. M. V.; ALTOÉ, L.; ANTUNES, P. A. da S. B. M.; JÚNIOR, A. A. M. P. Principais métodos de tratamento da água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo. **Latin American Journal of Energy Research**, v. 10, n. 1, p. 23–32, 2023.

JUTURU, R.; VINAYAGAM, R.; MURUGESAN, G.; SELVARAJ, R. Mesoporous hydrochar from *Acacia falcata* leaves by hydrothermal process for hexavalent chromium adsorption. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 12670, 2025.

KHANZADA, A. K.; AL-HAZMI, H. E.; KURNIAWAN, T. A.; MAJTACZ, J.; PIECHOTA, G.; KUMAR, G.; EZZATI, P.; SAEB, M. R.; RABIEE, N.; KARIMI-MALEH, H.; LIMA, E. C.; MAKINIA, J. Hydrochar as a bio-based adsorbent for heavy metals removal: A review of production processes, adsorption mechanisms, kinetic models, regeneration and reusability. **Science of The Total Environment**, v. 945, p. 173972, 2024.

KHOSRAVI, A.; ZHENG, H.; LIU, Q.; HASHEMI, M.; TANG, Y.; XING, B. Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 133142, 2022.

KUMAR, A.; KUMAR, V.; PANDITA, S.; SINGH, S.; BHARDWAJ, R.; VAROL, M.; RODRIGO-COMINO, J. A global meta-analysis of toxic metals in continental surface water bodies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109964, 2023.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.-H.; LIANG, X.; GOH, H. H.; OTHMAN, M. H. D.; CHONG, K.-K.; MOHYUDDIN, A.; KERN, A. O.; CHEW, K. W. Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions Using Biomaterials and/or Functional Composites: Recent Advances and the Way Forward in Wastewater Treatment Using Digitalization. **Journal of Composites Science**, v. 7, n. 2, p. 84, 2023.

LEANDRO-SILVA, E.; PIPI, A. R. F.; MAGDALENA, A. G.; PIACENTI-SILVA, M. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, p. e, 2020.

LI, G.; LI, D.; RAO, H.; LIU, X. Potential neurotoxicity, immunotoxicity, and carcinogenicity induced by metribuzin and tebuconazole exposure in earthworms (*Eisenia fetida*) revealed by transcriptome analysis. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150760, 2022.

LIANG, L.; CAO, J.; ZHANG, Y.; LIU, X.; LI, J.; YANG, B.; LV, W.; YANG, Q.; XING, M. Selective adsorption of high ionization potential value organic pollutants in wastewater. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 121, n. 29, p. e2403766121, 2024.

LIU, Yutong; ZHANG, L.; WEN, Y.; ZHAI, H.; YUAN, Y.; GUO, C.; WANG, L.; WU, F.; LIU, C.; XIAO, J.; LIU, J.; YANG, X.; CAI, Y.; JI, J.; LIU, Yuanyuan. A kinetics-coupled multi-surface complexation model deciphering arsenic adsorption and mobility across soil types. **Science of The Total Environment**, v. 948, p. 174856, 2024.

LUCACI, A. R.; BULGARIU, D.; AHMAD, I.; BULGARIU, L. Equilibrium and Kinetics Studies of Metal Ions Biosorption on Alginate Extracted from Marine Red Algae Biomass (*Callithamnion corymbosum* sp.). **Polymers**, v. 12, n. 9, p. 1888, 2020.

MALLIK, A. K.; KABIR, S. F.; BIN ABDUR RAHMAN, F.; SAKIB, M. N.; EFTY, S. S.; RAHMAN, M. M. Cu(II) removal from wastewater using chitosan-based adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 4, p. 108048, 2022.

MIRANDA, M. A.; GHOSH, A.; MAHMODI, G.; XIE, S.; SHAW, M.; KIM, S.; KRZMARZICK, M. J.; LAMPERT, D. J.; AICHELE, C. P. Treatment and Recovery of High-Value Elements from Produced Water. **Water**, v. 14, n. 6, p. 880, 2022.

MOHAMMED, A. H.; SHARTOOH, S. M.; TRIGUI, M. Biosorption and Isotherm Modeling of Heavy Metals Using *Phragmites australis*. **Sustainability**, v. 17, n. 12, p. 5366, 2025.

NDUKA, J. K.; KELLE, H. I.; UMEH, T. C.; OKAFOR, P. C.; ILOKA, G. C.; OKOYOMON, E. Ecological and health risk assessment of radionuclides and heavy metals of surface and ground water of Ishiagu–Ezillo quarry sites of Ebonyi, Southeast Nigeria. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 10, p. 100307, 2023.

NIZAMUDDIN, S.; QURESHI, S. S.; BALOCH, H. A.; SIDDIQUI, M. T. H.; TAKKALKAR, P.; MUBARAK, N. M.; DUMBRE, D. K.; GRIFFIN, G. J.; MADAPUSI, S.; TANKSALE, A. Microwave Hydrothermal Carbonization of Rice Straw: Optimization of Process Parameters and Upgrading of Chemical, Fuel, Structural and Thermal Properties. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 403, 2019.

NNAJI, N. D.; ONYEAKA, H.; MIRI, T.; UGWA, C. Bioaccumulation for heavy metal removal: a review. **SN Applied Sciences**, v. 5, n. 5, p. 125, 2023.

NOVAKOVSKAYA, Y. V.; TOKAREV, K. L.; IZMALKOVA, E. S.; KUZNETSOV, V. V. High-frequency hydrogen-bond stretching vibrations as indicators of the character of molecular aggregation in solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 416, p. 126530, 2024.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y.-S. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 60–66, 2007.

OSMAN, A. I.; EL-MONAEM, E. M. A.; ELGARAHY, A. M.; ANIAGOR, C. O.; HOSNY, M.; FARGHALI, M.; RASHAD, E.; EJIMOFOR, M. I.; LÓPEZ-MALDONADO, E. A.; IHARA, I.; YAP, P.-S.; ROONEY, D. W.; ELTAWAIL, A. S. Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, n. 4, p. 2337–2398, 2023.

PARANJAPE, P.; SADGIR, P. Heavy Metal Removal Using Plant Origin Biomass and Agricultural Waste-Derived Biomass from Aqueous Media: a Review. **Water Conservation Science and Engineering**, v. 8, n. 1, p. 9, 2023.

PARLAYICI, Ş.; BARAN, Y. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using nano-Fe₃O₄/waste banana peel/alginate hydrogel biobeads as adsorbent. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 15, n. 12, p. 18695–18721, 2025.

PARSY, A.; GUYONEAUD, R.; LOT, M.-C.; BALDONI-ANDREY, P.; PÉRIÉ, F.; SAMBUSITI, C. Impact of salinities, metals and organic compounds found in saline oil & gas produced water on microalgae and cyanobacteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 234, p. 113351, 2022.

PATIL, P.; JEPPU, G.; GIRISH, C. R.; MOHAN, B. Development of a comprehensive analytical solution for modeling adsorption kinetics and equilibrium. **Separation Science and Technology**, v. 59, n. 3, p. 373–394, 2024.

PAULETTO, P. S.; LÜTKE, S. F.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: Isotherm and thermodynamic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 336, p. 116203, 2021.

PHAM, B. N.; KANG, J.-K.; LEE, C.-G.; PARK, S.-J. Removal of Heavy Metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) from Aqueous Solution Using *Hizikia fusiformis* as an Algae-Based Bioadsorbent. **Applied Sciences**, v. 11, n. 18, p. 8604, 2021.

SAINI, S.; HALLDIN STENLID, J.; ABILD-PEDERSEN, F. Electronic structure factors and the importance of adsorbate effects in chemisorption on surface alloys. **npj Computational Materials**, v. 8, n. 1, p. 163, 2022.

SEN, T. K. Agricultural Solid Wastes Based Adsorbent Materials in the Remediation of Heavy Metal Ions from Water and Wastewater by Adsorption: A Review. **Molecules**, v. 28, n. 14, p. 5575, 2023.

SEVIM, F.; LAÇIN, Ö.; DEMIR, F.; ERKILIÇ, Ö. F. Adsorption Capacity, Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics Examinations on the Removal of a Textile Azo Dye by Local Natural Adsorbent. **Global Challenges**, v. 9, n. 5, p. 2500024, 2025.

SHARMA, N.; YADAV, A.; YADAV, S.; PANGHAL, P.; SINGH, S.; DEEP, A.; KUMAR, S. Biomass-based adsorbents for wastewater remediation: A systematic review on removal of emerging contaminants. **Microchemical Journal**, v. 207, p. 111880, 2024.

SHER, S.; WASEEM, M.; LETA, M. K. Review of Techniques for the Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Produced Water. **Environments**, v. 10, n. 3, p. 40, 2023.

SINGH, S.; ANIL, A. G.; KHASNABIS, S.; KUMAR, Vijay; NATH, B.; ADIGA, V.; KUMAR NAIK, T. S. S.; SUBRAMANIAN, S.; KUMAR, Vineet; SINGH, J.; RAMAMURTHY, P. C. Sustainable removal of Cr(VI) using graphene oxide-zinc oxide nanohybrid: Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics. **Environmental Research**, v. 203, p. 111891, 2022.

SOUSA, R. D. R. de; GOMES, E. T. A. Indústria do petróleo e sustentabilidade: mapeamento científico. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 7, p. e52811730298–e52811730298, 2022.

TAO, Z.; YIN, J.; SUN, M.; WANG, T.; YUAN, C.; CHEN, W.; HUANG, H.; SELTMANN, R.; THOMSON, S. N.; CHEN, Y. Spatial and temporal variations of geochemical and isotopic compositions of Paleozoic magmatic rocks in the Western Tianshan, NW China: A magmatic response of the Advancing and Retreating Subduction. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 232, Tectonics and Sedimentology of Accretionary and Collisional Orogens, p. 105112, 2022.

TRAN, H. N. Applying Linear Forms of Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Feasibly Identifying Errors in the Initial Periods of Time-Dependent Adsorption Datasets. **Water**, v. 15, n. 6, p. 1231, 2023.

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

WANG, B.; LAN, J.; BO, C.; GONG, B.; OU, J. Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. **RSC Advances**, v. 13, n. 7, p. 4275–4302, 2023.

WANG, B.; ZHAO, C.; GUO, C. Effect of modifiers on Cr (VI) adsorption performance of activated modified-hydrochars. **Desalination and Water Treatment**, v. 320, p. 100900, 2024.

WU, Z.; CHEN, Z.; TANG, J.; ZHOU, Z.; CHEN, L.; FANG, Y.; HU, X.; LV, J. Efficient adsorption and reduction of Cr(VI) in water using one-step H₃PO₄-assisted prepared *Leersia hexandra* Swartz hydrochar. **Materials Today Sustainability**, v. 21, p. 100260, 2023.

XAVIER, M. das V. S.; QUADROS, H. C.; SILVA, M. S. S. da. Parâmetros de potabilidade da água para o consumo humano: uma revisão integrativa. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 1, p. e42511125118–e42511125118, 2022.

XU, R.; KIM, S.; AHN, H.; KIM, H. S.; LEE, J. W.; KANG, Y. T. Uma estratégia geral de eficiência energética para otimizar o CO₂ Captura: Projetar e aproveitar a rápida cinética de adsorção de adsorventes impregnados com Amina. **Separation and Purification Technology**, v. 347, p. 127668, 2024.

ZAMORA-LEDEZMA, C.; NEGRETE-BOLAGAY, D.; FIGUEROA, F.; ZAMORA-LEDEZMA, E.; NI, M.; ALEXIS, F.; GUERRERO, V. H. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101504, 2021.

ZENG, Huiting; ZENG, Honghu; ZHANG, H.; SHAHAB, A.; ZHANG, K.; LU, Y.; NABI, I.; NASEEM, F.; ULLAH, H. Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous

environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 124964, 2021.

ZHANG, Y.; WAN, Y.; ZHENG, Y.; YANG, Y.; HUANG, J.; CHEN, H.; CHEN, J.; MOSA, A.; GAO, B. Hydrochar Loaded with Nitrogen-Containing Functional Groups for Versatile Removal of Cationic and Anionic Dyes and Aqueous Heavy Metals. **Water**, v. 16, n. 23, p. 3387, 2024.

ZULFIQAR, U.; HAIDER, F. U.; AHMAD, M.; HUSSAIN, S.; MAQSOOD, M. F.; ISHFAQ, M.; SHAHZAD, B.; WAQAS, M. M.; ALI, B.; TAYYAB, M. N.; AHMAD, S. A.; KHAN, I.; ELDIN, S. M. Chromium toxicity, speciation, and remediation strategies in soil-plant interface: A critical review. **Frontiers in Plant Science**, v. 13, p. 1081624, 2023.