



# Avaliação da casca da vagem de *Libidibia ferrea* (Fabaceae) como adsorvente de cromo aplicado a um efluente de curtume sintético

Evaluation of *Libidibia ferrea* (Fabaceae) pod skin as chromium adsorbent applied to a synthetic tanner effluent

J. A. Oliveira Júnior<sup>1\*</sup>; R. R. de Souza<sup>2</sup>; C. C. Nascimento<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão-SE, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Centros de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão-SE, Brasil

<sup>3</sup>Coordenação do curso integrado em alimentos, Instituto Federal de Sergipe, 49055-260, Aracaju-SE, Brasil

\*jukaeleo@yahoo.com.br

(Recebido em 04 de julho de 2023; aceito em 28 de janeiro de 2024)

Dois biossorventes de Cr(VI), um não modificado e o outro com modificação alcalina, produzidos a partir da biomassa da vagem de *Libidibia ferrea* (LF) foram estudados pela presente pesquisa. Os biossorventes preparados foram caracterizados antes e depois da adsorção ao Cr(VI) através de diferentes técnicas, incluindo FTIR, MEV, EDX, análise de área superficial, volume e diâmetro de poros, e espectroscopia Raman. Além disso, estudos do equilíbrio e da cinética de adsorção também ajudaram a entender o processo adsorptivo. Por fim, foi realizado um ensaio de adsorção com o efluente de curtume sintético. A remoção máxima de Cr(VI) no efluente sintético de curtume ficou em torno dos 90% para o biossorvente não modificado. Também o adsorvente não modificado foi caracterizado, com uma maior área superficial e volume de poros. Além disso, os estudos do equilíbrio e cinética de adsorção demonstraram que o biossorvente não modificado possuiria uma superfície heterogênea, com possibilidade de múltiplos sítios de adsorção. Cineticamente foi demonstrado que a fisissorção e a quimissorção, agiram simultaneamente, justificando a rápida adsorção do Cr(VI) a biomassa. Dessa forma, o presente estudo demonstrou que a biomassa da vagem de LF não modificada pode ser utilizada como um biossorvente de Cr(VI), gerando uma possibilidade futura de ser aplicado a um efluente de curtume real. Ao desenvolver um adsorvente de Cr(VI) a partir de um material não convencional, composto pela biomassa da vagem de LF não modificada, o presente trabalho vem apresentar uma alternativa sustentável e de baixo custo ao processo de tratamento de efluentes.

Palavras-chave: *Libidibia ferrea*, cromo, adsorção.

Two biosorbents for Cr(VI) ions, derived from *Libidibia ferrea* (LF) pod biomass, were investigated in this study—one in its unmodified state and the other subjected to an alkaline modification. The synthesized biosorbents underwent characterization both before and after the adsorption of Cr(VI) using diverse analytical techniques, such as FTIR, SEM, EDX, surface area analysis, pore volume and diameter determination, and Raman spectroscopy. Additionally, studies on adsorption equilibrium and kinetics were conducted to gain insights into the adsorption process. Furthermore, an adsorption test was performed using synthetic tannery effluent. The unmodified biosorbent exhibited a maximum removal efficiency of approximately 90% for Cr(VI) from the synthetic tannery effluent. Characterization of the unmodified adsorbent revealed a greater surface area and pore volume. Adsorption equilibrium and kinetic studies indicated that the unmodified biosorbent possessed a heterogeneous surface with the potential for multiple adsorption sites. Kinetically, it was demonstrated that both physisorption and chemisorption occurred simultaneously, justifying the rapid adsorption of Cr(VI) onto the biomass. In conclusion, this study underscores that unmodified LF pod biomass can serve as an effective Cr(VI) biosorbent, suggesting a potential application in real tannery effluent treatment. By developing a Cr(VI) adsorbent from an unconventional material—unmodified LF pod biomass—this research provides a sustainable and cost-effective alternative for effluent treatment processes.

Keywords: *Libidibia ferrea*, chromium, adsorption.

## 1. INTRODUÇÃO

Os metais potencialmente tóxicos (MPT) são contaminantes do meio aquático, podendo se acumular nos organismos vivos, causando doenças [1]. Eles podem ter origem natural através do intemperismo mineral, como também nas atividades humanas através do despejo indiscriminado de efluentes industriais [2]. O cromo é um desses metais, estando presente no meio ambiente em seus estados de oxidação III e VI, sendo o primeiro um elemento traço essencial, e o segundo altamente tóxico e carcinogênico [3, 4]. A indústria de curtume é uma das responsáveis em gerar efluentes com o cromo, onde no curtimento do couro há adição do sulfato de cromo no processo, tornando o meio rico em Cr(III). Contudo, em decorrência do ambiente oxidativo é comum a conversão do Cr(III) a Cr(VI), aumentando, assim, a toxicidade do efluente de curtume [5]. Além disso, a presença desses analitos está relacionada ao aparecimento de doenças e problemas fisiológicos, pois são bioacumulativos. Em termos de prejuízos ambientais, eles podem atingir lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios comprometendo as fontes de abastecimento de água das cidades e principalmente da população que utiliza a água diretamente dessas fontes sem tratamento [6].

Muitas técnicas para remoção dos MPT demandam investimentos financeiros altos, assim é necessário recorrer a estratégias mais sustentáveis e de baixo custo. Atualmente, o método da adsorção é dentre as técnicas de remoção a que melhor se apresenta na relação custo-benefício, e isso se intensifica quando o material adsorvente é um subproduto de alguma atividade industrial ou simplesmente um resíduo. Especificamente, na literatura há diversos trabalhos que sugerem o uso das biomassas vegetais como possíveis adsorventes de MPT no meio aquático, pois em virtude de sua constituição lignocelulósica teriam sítios adsorptivos que interagiriam com esses poluentes [7-9].

A *Libidibia ferrea* (LF), também conhecida por Jucá ou Pau-ferro, é uma árvore presente principalmente no semiárido nordestino brasileiro. Os estudos referentes a essa planta, basicamente, estão concentrados no campo farmacológico, e especificamente, mais ligados as suas folhas e cascas do tronco da árvore, sendo poucas atribuídas a sua vagem. Assim, a vagem da *Libidibia ferrea* (VLF), acaba sendo considerada apenas um resíduo, e na maioria dos casos é deixada nos campos [10]. Espécies como a LF, oriundas de regiões áridas, tem chamado a atenção da comunidade científica, pois em decorrência do ambiente hostil que vivem, são gerados compostos químicos protetores que são pouco vistos em vegetação de outros ecossistemas [11, 12]. Além disso, como já citado no parágrafo anterior, materiais lignocelulósicos como a LF, seriam possíveis adsorventes de MPT. Dessa forma, torna-se necessário investigar se a vagem dessa espécie poderia ser utilizada como adsorvente de Cr(VI), fortalecendo assim, pesquisas no campo dos biossorventes.

Na literatura, se tem notado a existência de pesquisas que vem utilizando biomassas vegetais como adsorventes de Cr(VI). Especificamente, é possível encontrar trabalhos que usam vagens como adsorventes desses metais, como: no trabalho de Ajmani et al. (2019) [13] que usaram as vagens de *Phanera vahlii* como biossorvente de Cr(VI) e no trabalho de Yusuff (2019) [14] que estudou a adsorção de Cr(VI) ao carvão ativado da vagem de *Leucaena leucocephala*. Dentro desse contexto, o presente trabalho elaborou dois biossorventes, um não modificado e outro com modificação alcalina, produzidos a partir da VLF, com o intuito de remover o Cr(VI) presente em efluentes de Curtume, a fim de prevenir danos que seriam causados ao meio ambiente, quando eles fossem lançados de forma indiscriminada e sem o devido tratamento.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Coleta de *Libidibia ferrea*

As amostras de VLF foram coletadas de uma árvore da espécie localizada na zona rural do município de Nossa Senhora Aparecida (10°24'30,33" S, 37°29'34,2" O), no estado de Sergipe - Brasil. A coleta foi realizada no mês de setembro de 2019, onde foram coletados os frutos maduros caídos e em bom estado de conservação. No laboratório, as vagens foram lavadas em água

corrente para remoção dos detritos e poeiras, e secas ao sol. Posteriormente, as amostras foram armazenadas para procedimentos de preparação do biossorvente.

Além da coleta dos frutos, também foram coletadas, flores e folhas. O intuito disso foi a identificação botânica. Essa etapa é muito importante para a pesquisa, pois é a partir dela que se tem a certeza de qual espécie realmente o trabalho está utilizando. A identificação botânica foi confirmada e registrada sob o número ASE 42820, sendo esta realizada pelo Herbário da Universidade Federal de Sergipe (ASE). Os dados de identificação podem ser encontrados no portal: <https://specieslink.net/>.

## 2.2 Preparação do biossorvente e adsorvato

Após lavagem e secagem das vagens, as amostras foram moídas por um moinho de bolas. Posteriormente, a VLF foi lavada novamente com água deionizada e seca por 24 h em estufa de circulação a temperatura de 60 °C. Após a secagem, as amostras foram fracionadas utilizando-se de um agitador de peneiras a uma granulometria média de 920 µm. Esses procedimentos geraram o biossorvente não modificado (NM).

Além do NM foi produzido, também, o biossorvente com modificação alcalina (MA). Para isso foi pesado 20 g da amostra NM que foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, onde foram adicionados 100 mL de solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>. As misturas foram postas em uma incubadora de bancada refrigerada, onde o material foi agitado continuamente a 150 rpm, mantido a uma temperatura de 25°C por 24 horas. Após esse período, as amostras modificadas obtidas foram lavadas com água deionizada até pH neutro e secas em um forno a 60°C por 24 horas.

O adsorvato utilizado foi obtido a partir de soluções de Cr(VI) produzidas por meio de uma solução padrão estoque de Cr(VI) a 500 mg.L<sup>-1</sup> que foi preparada a partir do sal de dicromato de potássio P.A (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

## 2.3 Quantificação do Cr(VI) nas soluções padrão ou amostras

A quantificação do cromo (VI) foi realizada através de análise em espectrofotômetro UV/VIS. O método descrito nesse trabalho para quantificação do Cr(VI) foi obtido a partir do manual de experimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [15]. Trata-se de um método colorimétrico por reação do Cr(VI) com a difenilcarbazida em solução ácida, onde é formado um complexo vermelho-violeta cuja absorvidade molar é verificada a 540nm.

## 2.4 Caracterização do biossorvente

As amostras NM e MA foram caracterizadas através de alguns métodos que seguem: a análise dos possíveis grupos funcionais, foi realizada por meio da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pela espectroscopia Raman; a estrutura morfológica do material, foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV); a composição das amostras foi estudada através da análise de raios X por dispersão de elétrons (EDX); e a área superficial, tamanho e distribuição dos poros foi realizado por um analisador de Área Superficial. As caracterizações foram realizadas no material com e sem adsorção ao Cr(VI).

O biossorvente carregado com Cr(VI) foi obtido submetendo a biomassa a um ensaio de adsorção realizado em uma incubadora de bancada refrigerada a partir dos seguintes procedimentos: em um Erlenmeyer de 125 mL foi medido a massa de 0,1g do biossorvente, onde foi adicionado 60 mL de solução de Cr(VI) a 0,7 mg/L. O meio reacional foi mantido a uma agitação de 150 rpm, em uma temperatura de 25°C, durante 24h. Em seguida, o material foi filtrado e seco.

## 2.5 Estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção

O estudo do equilíbrio da adsorção foi realizado através de ensaios de adsorção utilizando soluções iniciais de Cr(VI) com diferentes concentrações. A partir dos dados das concentrações de Cr(VI) ao atingirem o equilíbrio, e da sua respectiva capacidade de adsorção, foram construídos gráficos das isotermas. Para isso, os experimentos foram realizados em uma incubadora agitador do tipo Shaker com temperatura controlada em 25 °C e agitação em 150 rpm, onde erlenmeyeres de 125 mL foram utilizados como meio reacional. Um volume de 60 mL de seis diferentes soluções de Cr(VI) (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg.L<sup>-1</sup>) foram postas em contato com uma dosagem de 1,67 g.L<sup>-1</sup> de biossorvente durante 90 min. Após esse tempo, as soluções foram separadas e foi determinado o Cr(VI) presente no sobrenadante. Os biossorventes foram avaliados comparando suas isotermas a dos modelos de *Langmuir*, *Freundlich*, *Sips* e *Redlich-Peterson*.

Para a realização dos ensaios cinéticos foram adotados os seguintes parâmetros: concentração de Cr(VI) (0,7 mg.L<sup>-1</sup>), temperatura (25°C), dosagem do adsorvente (1,67 g.L<sup>-1</sup>), agitação (150 rpm) e o volume de solução do adsorvato (60 mL). O experimento foi realizado em uma incubadora Shaker e o meio reacional foram erlenmeyeres de 125 mL. A concentração de Cr(VI) presente no sobrenadante foi medida após um período de contato da biomassa com a solução de Cr(VI). Os tempos medidos foram: 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 min. Posteriormente, foi calculada a capacidade de adsorção para cada um desses momentos. O experimento foi realizado em triplicata com os dois biossorventes (NM e MA). Para entender o comportamento da cinética de adsorção, um gráfico da capacidade de adsorção *versus* o tempo decorrido foi plotado, e os modelos cinéticos de pseudoprimera ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula de *Weber e Morris*, foram utilizados para entender qual melhor se ajustaria aos dados experimentais.

## 2.6 Aplicação do método desenvolvido em um efluente de curtume sintético (ECS)

Amostras simuladas de efluente de curtume foram produzidas baseando-se nos dados de caracterização de um efluente de curtume real divulgados por Cruz et al. (2017) [16]. A elaboração do ECS consistiu em preparar uma solução composta pelos analitos nas concentrações informadas por Cruz et al. (2017). Especificamente, a concentração de Cr(VI) estava em 0,6 mg.L<sup>-1</sup> [16].

Partindo dessa amostra de ECS, foram realizados ensaios de adsorção para a observação do comportamento dos adsorventes frente ao tempo de contato com o Cr(VI), como também a determinação da sua capacidade de adsorção no equilíbrio.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização da biomassa de VLF

#### 3.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 1, encontra-se o espectro infravermelho de NM e MA antes e após adsorção de Cr(VI).

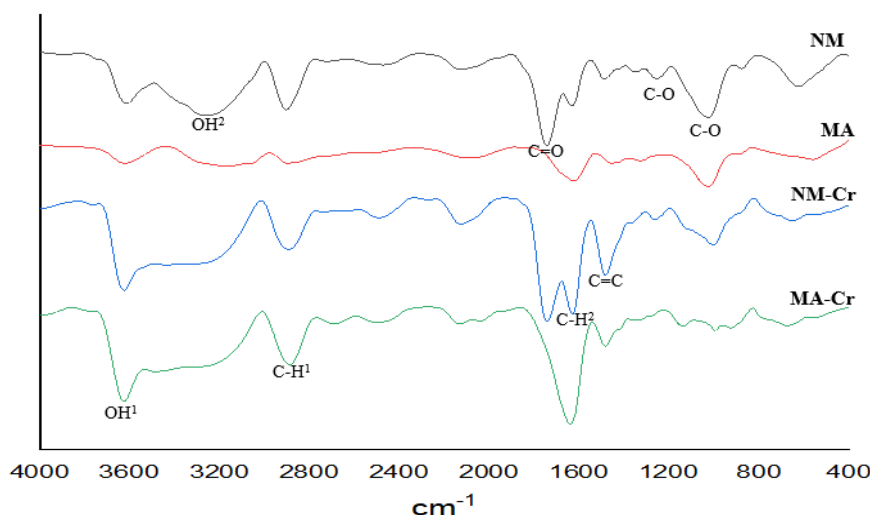


Figura 1 - FTIR das amostras NM e MA sem e com adsorção ao Cr(VI): NM, MA, NM-Cr e MA-Cr. Analisados na região de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Nota:  $\text{OH}^1$  – Álcoois e fenóis – livres;  $\text{OH}^2$  – Álcoois e fenóis – ligações de H / Ácidos carboxílicos;  $\text{C-H}^1$  – Alcanos (estiramentos) / Aldeídos;  $\text{C=O}$  – Éster / Ácido carboxílico;  $\text{C=C}$  – Alceno / Aromático;  $\text{C-H}^2$  – Desdobramento  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  de alcanos;  $\text{C-O}$  – Álcoois, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos.

A banda correspondente ao grupo carbonil  $\text{C=O}$  ( $1746 \text{ cm}^{-1}$ ) observada em NM não foi identificada no FTIR do MA. Sugere-se que esse comportamento pode ter ocorrido em virtude da hidrólise parcial da hemicelulose em meio alcalino caracterizada pela quebra de ligações  $\text{-C-O-C-}$  entre dois monômeros, após o tratamento com o NaOH [17]. Além disso, a essa mesma banda, o qual é atribuído ao estiramento ( $\text{C=O}$ ) do éster metílico e ácido carboxílico na pectina, nota-se que ele desaparece na amostra MA, também sugerindo que a pectina provavelmente foi removida após o tratamento alcalino [18]. Esse mesmo comportamento foi observado por Murthy e Gowrishankar (2020) [19] que elaboraram um adsorvente a partir da casca do café tratado com NaOH, e, no FTIR ocorreu o desaparecimento da banda em  $1746 \text{ cm}^{-1}$  relacionado ao éster urônico, indicando a redução do teor de lignina e hemicelulose. Em outro trabalho, a biomassa da casca da vagem do cacau modificada com uma solução de NaOH  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  a quente foi utilizada como adsorvente de Cu(II), onde foi verificada a ausência da banda da carbonila (característica dos grupos ésteres) no material modificado e que existia no material sem modificação [17].

Em  $1510 \text{ cm}^{-1}$ , a banda correspondente ao grupo  $\text{-C=C-}$  característico do anel aromático, e que existia no espectro de NM, não se apresenta em evidência no MA. Tal comportamento ressalta a deslignificação sofrida pelo material [17].

Em relação aos espectros antes e depois da adsorção de Cr(VI), algumas observações podem ser feitas. Alterações em torno de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  são observadas depois da adsorção do Cr(VI), principalmente em NM, sendo essa banda correspondente ao estiramento  $\text{-OH}$  [20]. Ainda sobre a região de  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , Singh e Mishra (2021) [21] relataram que devido à presença de grupos funcionais  $\text{-OH}$  na faixa espectral de  $3200$  e  $3500 \text{ cm}^{-1}$  é observado a adsorção de metais pesados nessa região. Shi et al. (2020) [22], ao estudarem a adsorção das vagens de sementes de Lótus ao Cr(VI), observaram alterações na banda em  $3385 \text{ cm}^{-1}$  após a adsorção do Cr(VI), sendo que essa banda foi causada pela vibração de estiramento do  $\text{-OH}$ . Em um outro trabalho que avaliou a adsorção de Cr(VI) a biomassa de vagem de sementes de *Senna siamea*, foi observado a mudança no número de onda associado ao grupo  $\text{-OH}$  quando foi analisada a superfície da biomassa antes e após a adsorção ao Cr(VI) [13].

A variação ou deslocamento nas bandas representa uma evidência de adsorção do Cr(VI). Dessa forma, uma diminuição observada na intensidade das bandas espectroscópicas ocorre, possivelmente, devido a interação dos respectivos grupos funcionais, que são representados por essas bandas, durante o processo de adsorção [23]. Comparando o espectro NM com NM-Cr e MA com MA-Cr podem ser tiradas algumas observações: a banda em torno de  $1020 \text{ cm}^{-1}$  tanto para o NM como para o MA sofreu uma diminuição abrupta em relação a sua intensidade quando

comparados com os espectros pós adsorção NM-Cr e MA-Cr, respectivamente. Essa banda corresponde a ligação C-O presente nos álcoois, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos, assim, alguns desses grupos de compostos podem ser os responsáveis na adsorção do Cr(VI) [24].

### 3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV para as amostras NM e MA antes da adsorção ao Cr(VI) encontram-se na Figura 2, já as amostras NM-Cr e MA-Cr referentes ao pós-adsorção encontram-se dispostas na Figura 3.

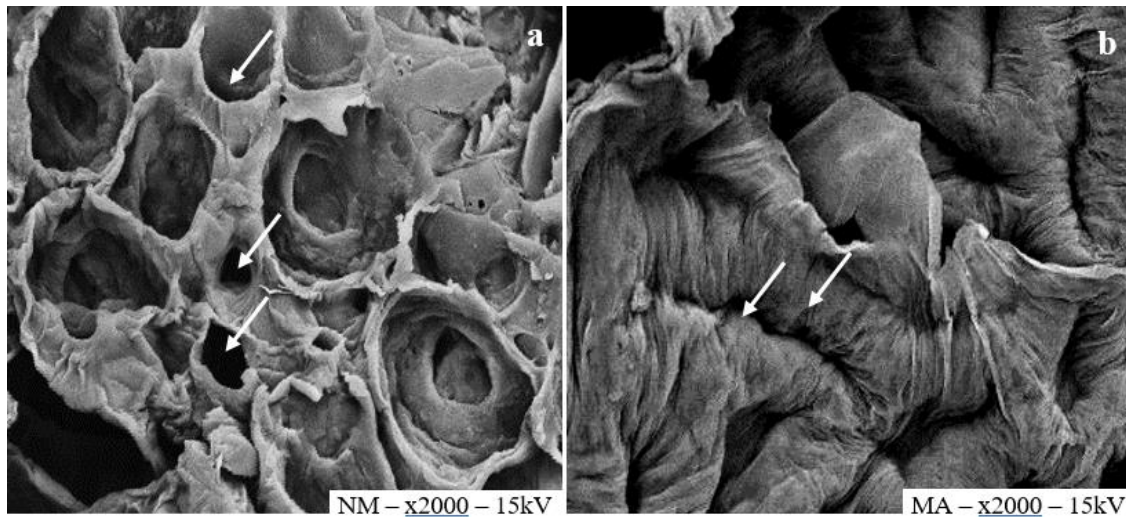


Figura 2 - MEV das amostras NM e MA na magnificação de x2000 (a e b). Imagens geradas com aceleração de feixe de elétrons de 15 kV.

Os biossorbentes não modificados apresentam características morfológicas muito interessantes, uma vez que sua superfície áspera, irregular, heterogênea e extremamente porosa, propõe indícios de um material muito adequado para biossorção [25].

O biossorbente NM possui partículas irregulares, muitas delas aderidas às superfícies externa e interna, sendo possível observar um número alto de rugosidades e cavidades (setas Figura 2a). Quando ocorre o tratamento químico nota-se uma alteração tanto na aparência da superfície quanto na diminuição das cavidades (Figura 2b), pois a utilização do NaOH permite a essas partículas uma expressão menos rugosa, já que é possível quebrar a estrutura interna, formada pela lignina presente em materiais lignocelulósicos [26]. Dessa forma, a amostra MA que foi submetida a um tratamento com o NaOH pode ter sofrido quebras estruturais em sua superfície e lixiviação de compostos da biomassa. Isso pode ser evidenciado quando se compara o MEV do NM (Figura 2a) com o MA (Figura 2b), e se observa a transformação de uma superfície mais rugosa e irregular, para uma menos rugosa e com deformidades na forma de sulcos (setas na Figura 2b). Em virtude disso, sugere-se que as amostras NM apresentam, visualmente, mais sítios de adsorção que a MA, e provavelmente, uma maior a área superficial de contato.

Um estudo semelhante foi observado por Tan et al. (2017) [27] que apresentou a caracterização da superfície de um biocarvão da casca do coco sem, e com modificação alcalina (NaOH), onde comparando as micrografias desses dois tipos, foi observado a diminuição do número de cavidades no biocarvão tratado com o NaOH.

Em relação a adsorção ao Cr(VI), quando se compara a amostra NM a NM-Cr (Figura 2a e Figura 3a), e a amostra MA a MA-Cr (Figura 2b e Figura 3b) é percebido uma diminuição nas cavidades, nas rugosidades e nos sulcos, sugerindo que o Cr(VI) tenha ocupado esses espaços.

O mesmo comportamento foi observado em um trabalho realizado por Rambabu et al. (2020) [28] que utilizou cachos de tamareiras como adsorvedor de Cr(VI), e apresentou nas análises de



MEV o antes e depois da adsorção do Cr(VI), evidenciando que a superfície do biossorvente tornou-se menos rugosa e com cavidades reduzidas após a biossorção de Cr(VI).

Um outro trabalho similar desenvolvido por Singh e Mishra (2021) [21], utilizou a *Citrus limetta* revestida com quitosana como adsorvente de Cr(VI), onde as micrografias mostraram um adsorvente com uma superfície cheia de cavidades, rugosa e irregular, e após a adsorção, as estruturas de cavidades foram deformadas e a rugosidade reduzida.

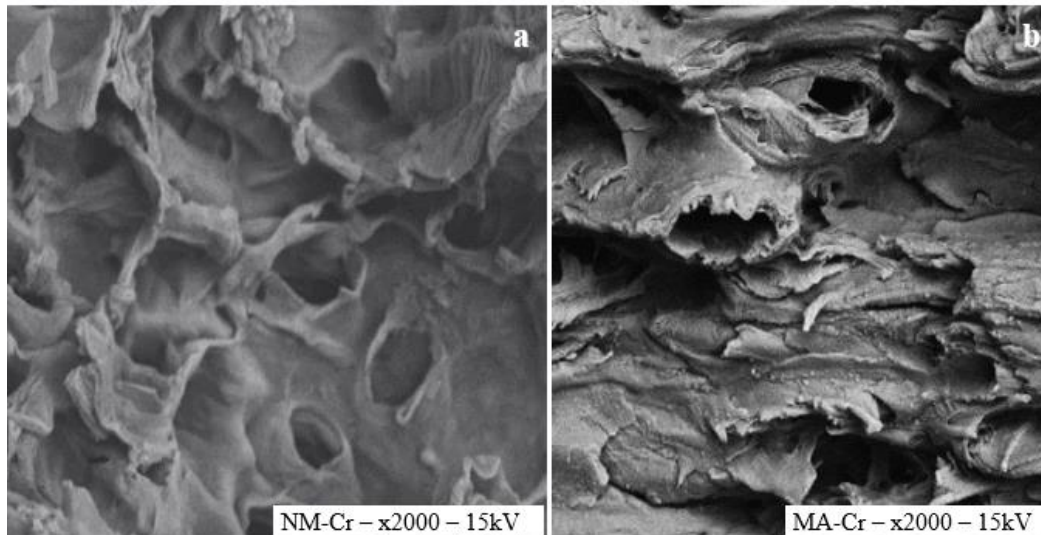


Figura 3 - MEV das amostras NM-Cr e MA-Cr nas magnificações de x2000 (a e b). Imagens geradas com aceleração de feixe de elétrons de 15 kV.

### 3.1.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

O EDX foi realizado com o intuito de observar se existia presença de cromo nas amostras sem adsorção e compará-las com as carregadas com o metal. Na Tabela 1, encontram-se os resultados do EDX para a amostra NM antes e depois da adsorção ao Cr(VI).

Tabela 1 – EDX do NM e NM-Cr

Elemento	Percentual (%)	
	NM	NM-Cr
Ca	96	98
Cr	-----	0,70
Fe	3	0,44
Mn	0,27	0,21
S	0,26	0,11
Zn	0,20	0,33
Sr	0,12	0,13
Cu	0,08	0,10

Pode ser observado que não havia presença de cromo no NM (Tabela 1) antes da adsorção, e após o ensaio nota-se a presença do Cr na amostra, denotando assim, que houve adsorção de cromo por parte da amostra NM.

Na Tabela 2 encontram-se os resultados do EDX para MA antes e depois da adsorção.

Tabela 2 - EDX do MA e MA-Cr

Elemento	Percentual (%)	
	MA	MA-Cr
Ca	94,45	92,15
K	2,54	2,67
Cl	1,48	2,81
Sr	0,53	0,37
Mn	0,38	0,23
Fe	0,24	0,24
Cu	0,18	0,12
S	0,09	0,14
Zn	0,08	0,78
Cr	-----	0,10
Ag	-----	0,38
Br	0,03	0,02

Para o MA pode ser observado que não havia presença de Cr na amostra antes do ensaio de adsorção, já após o ensaio há a presença do cromo na amostra, sugerindo que houve adsorção de cromo por parte da amostra MA.

Fazendo um comparativo entre as amostras NM-Cr e MA-Cr, é perceptível que a NM-Cr tem um percentual maior do elemento cromo do que a MA-Cr. Dessa forma, é sugerido mais uma vez que há uma maior adsorção de Cr(VI) para o NM.

Em um trabalho realizado por Espinoza-Sánchez et al. (2019) [29] foi estudado adsorção de Cr(VI) em soluções aquosas utilizando biomassa fúngica de *Rhizopus* sp. Em análise EDX na biomassa antes e após adsorção ao Cr(VI), foi confirmada a presença do metal na amostra.

A biomassa da casca de maçã (*Limonia acidissima*) foi avaliada como um possível biossorvente para o Cr(VI) presente em matrizes aquosas. A análise EDX antes e após a adsorção foi realizada na superfície da biomassa, cujos dados obtidos confirmaram a presença do Cr(VI) na amostra carregada com o metal [30].

### 3.1.4 Análise de área superficial, volume e diâmetro de poros

Os resultados da análise de área superficial, volume e diâmetro de poros estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades texturais dos adsorventes NM e MA antes e após a adsorção. Área superficial: método BET. Distribuição de poros: método BJH

Amostra	BET área de superfície (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio dos poros (Å)
NM	445,4	0,3797	18,07
MA	160,9	0,1470	17,98
NM-Cr	92,7	0,0793	18,07
MA-Cr	73,6	0,0637	18,05



Os valores observados para o diâmetro dos poros apresentaram-se bem próximos, tanto quando se compara o tipo de adsorvente, quanto em relação ao pós-adsorção. Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a classificação de acordo com o diâmetro dos poros ocorre em três tipos: macroporos ( $>500 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $200\text{-}500 \text{ \AA}$ ) e microporos ( $<200 \text{ \AA}$ ) [31]. De acordo com o observado na Tabela 3, os adsorventes NM e MA podem ser classificados como microporosos. Segundo Lima et al. (2014) [31], os materiais microporosos aplicados em meio líquido podem atuar em sistemas de troca iônica. O Cr(VI) em solução aquosa está na forma aniônica, então, a utilização de um adsorvente microporoso poderia ser favorável a remoção desse metal.

Em um trabalho com o carvão ativado da casca da ervilha aplicado como adsorvente de Cr(VI) em soluções aquosas, foi relatada a eficiência do adsorvente, que a partir da determinação do diâmetro dos poros foi classificado como microporoso, onde, segundo os autores, essa específica estrutura de poros foi a responsável em fornecer muitos sítios de adsorção para remoção do Cr(VI) [32].

A área superficial e o volume total de poros tiveram seus valores reduzidos com o tratamento alcalino, saindo de  $445,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,3797 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (NM) para  $160,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,1470 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (MA). Esses resultados corroboram com as análises anteriores que sugeriram uma maior capacidade de adsorção para o NM.

Comportamento semelhante ao da presente pesquisa foi encontrado em trabalho desenvolvido por Tan et al. (2017) [27], que ao elaborar um adsorvente a partir do biocarvão da casca do coco sem, e com modificação alcalina, teve sua área superficial diminuída quando foi tratado com NaOH, saindo de  $436 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $346 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Também, foi verificado uma diminuição desses parâmetros quando se compara o bioadsorvente antes e após a adsorção de Cr(VI), mostrando que o adsorvato interage com a superfície do adsorvente. A redução da área superficial e do volume total de poros após a adsorção, em termos proporcionais, mostrou-se superior para o NM ( $445,4$  a  $92,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) em relação ao observado com o MA ( $160,9$  a  $73,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Isso denota, mais uma vez, que o NM tem características adsorptivas superiores ao MA. Além disso, esses dados corroboram com os resultados apresentados nas micrografias, as quais mostravam indícios de que a área superficial do NM era superior ao MA.

### 3.1.5 Espectroscopia Raman

As análises de Espectroscopia Raman estão dispostas na Figura 4 para as amostras NM, MA, NM-Cr e MA-Cr. Comprimento de onda em  $633 \text{ nm}$ . Intensidade do feixe em  $2 \text{ mW}$ . Tempo de  $20 \text{ s}$ . Região entre  $400\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ .

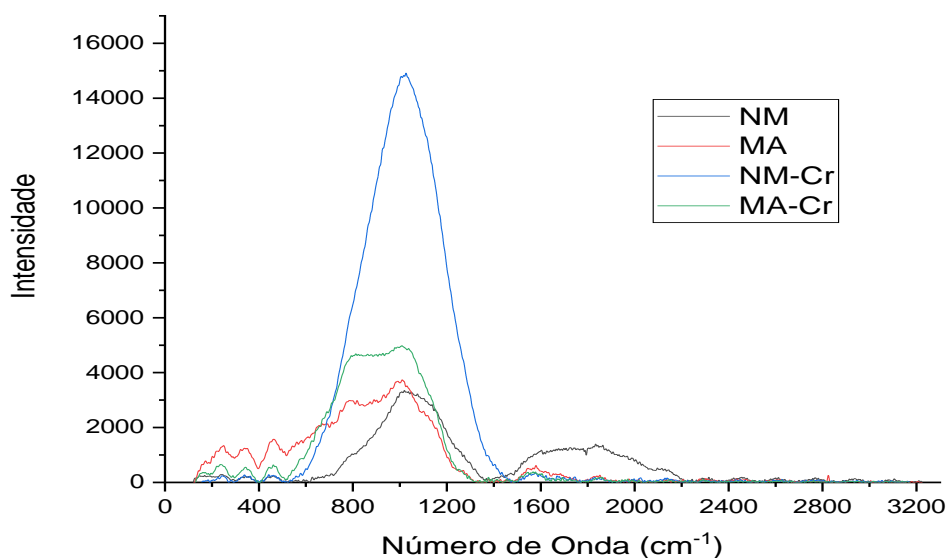


Figura 4 - Espectros RAMAN para das amostras NM, MA, NM-Cr e MA-Cr. Comprimento de onda em  $633 \text{ nm}$ . Intensidade do feixe em  $2 \text{ mW}$ . Tempo de  $20 \text{ s}$ . Região entre  $400\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ .

A lignina é frequentemente identificada com sua banda Raman característica em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  [33]. Como pode ser visto na Figura 4 a intensidade da banda nessa região é superior para a amostra NM, já para MA a intensidade da banda diminui muito, justificando a deslignificação sofrida pela MA quando tratada com o NaOH. Também, a intensidade diminui quando se compara as amostras sem Cr(VI), com as amostras carregadas (NM-Cr e MA-Cr), principalmente o NM-Cr. Dessa forma, pode-se sugerir que o Cr(VI) esteja interagindo com os grupos funcionais da lignina.

Em relação a estudos com a presença do Cr(VI) no espectro Raman, Ren et al. (2016) [34] observaram uma banda entre  $800$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , sendo que o Cr(VI) em solução tem uma banda característica em  $903,3\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 4 pode ser observado um aumento na intensidade da banda dessa região quando se compara o adsorvente sem cromo, com o carregado com o metal. É chamada a atenção para a amostra NM-Cr, que além de aumentar a intensidade nessa região, também, gerou uma banda em torno de  $1015\text{ cm}^{-1}$ , causado pela alta adsorção do Cr(VI) a superfície do NM.

## 3.2 Estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção

### 3.2.1 Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção visa entender como se dá o comportamento adsorptivo dos biossorventes, tomando como base os valores da concentração de Cr(VI) no equilíbrio e da sua respectiva capacidade de adsorção.

Com o intuito de entender o comportamento da adsorção para a amostra NM, foi construída uma isoterma, sendo ajustada aos modelos de *Langmuir*, *Freundlich*, *Sips* e *Redlich-Peterson*. O gráfico das isotermas de adsorção (experimental e dos modelos), construído com base nos dados do ensaio com a biomassa NM estão na Figura 5, já na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros isotérmicos dos modelos aplicados para esse mesmo adsorvente.

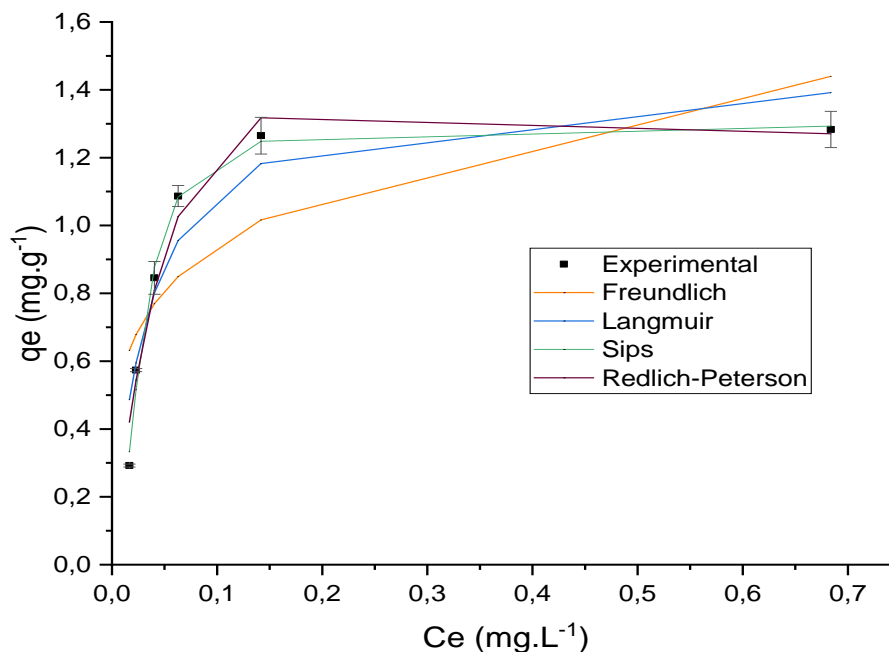


Figura 5 - Isotermas de adsorção para o Cr(VI) utilizando o NM (modelos não lineares).  $q_e$ : capacidade de adsorção no equilíbrio.  $C_e$ : concentração de Cr(VI) no equilíbrio. Temperatura em  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Agitação em  $150\text{ rpm}$ . Volume de  $60\text{ mL}$ . Soluções de Cr(VI):  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $1,5$ ;  $2,0$ ;  $2,5$  e  $3,0\text{ mg.L}^{-1}$ . Dosagem de NM em  $1,67\text{ g.L}^{-1}$ . Tempo  $90\text{ min}$ .

Tabela 4 - Parâmetros isotérmicos obtidos usando os modelos não lineares. Bioissorvente NM.

<i>Freundlich</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Sips</i>	<i>Redlich-Peterson</i>
Kf: 1,56	Kl: 30,20	Ks: 35,74	Krp: 29,32
nf: 4,52	qm: 1,46	ns: 2,02	arp: 23,54
-----	-----	qm: 1,29	$\beta$ : 1,22
R <sup>2</sup> : 0,6533	R <sup>2</sup> : 0,9044	R <sup>2</sup> : 0,9920	R <sup>2</sup> : 0,9681
R <sup>2</sup> (Ajust): 0,5667	R <sup>2</sup> (Ajust): 0,8805	R <sup>2</sup> (Ajust): 0,9867	R <sup>2</sup> (Ajust): 0,9469
SSE: 0,2749	SSE: 0,0758	SSE: 0,0063	SSE: 0,0252
RMSE: 0,2622	RMSE: 0,1377	RMSE: 0,0460	RMSE: 0,0917

Nota: R<sup>2</sup>: Coeficiente de correlação linear; R<sup>2</sup> (ajust): Coeficiente de correlação linear ajustado; SSE: Erro quadrático acumulado; RMSE: Erro quadrático médio.

Dentre os quatro modelos das isotermas testados, o de *Sips* foi quem melhor se ajustou aos dados experimentais. Isso pode ser evidenciado tanto a partir do R<sup>2</sup> e do R<sup>2</sup> ajustado que tiveram os valores mais próximos a 1, como também, a partir do SSE e RMSE que apresentaram o menor valor de erro. Significando que o modelo de *Sips* foi o que melhor se aproximou do observado experimentalmente. Além disso, o valor de qm ficou bastante próximo ao obtido experimentalmente (1,28 mg.g<sup>-1</sup>), tendo valor igual a 1,29 mg.g<sup>-1</sup>.

A equação de *Sips* é um modelo derivado que combina *Langmuir* e *Freundlich*. O parâmetro ns representa a heterogeneidade do sistema caso seu valor se distancie da unidade. Dessa forma, o valor de ns igual a 2,02 pode representar o aspecto heterogêneo do adsorvente. Segundo Demarchi et al. (2019) [35], *Sips* é um modelo responsável pela descrição da adsorção em superfícies heterogêneas, ou superfícies que suportam sítios de afinidades variadas. Essa variabilidade de prováveis afinidades pode explicar a maior capacidade de adsorção observado em NM.

Resultados semelhantes foram obtidos por Li et al. (2021) [36] que prepararam um adsorvente magnético de casca de lichia modificado para remoção de Cr(VI), onde ao estudarem alguns modelos de isotermas de adsorção verificaram um melhor ajuste aos modelos de *Freundlich* e *Sips*. Especificamente, a isoterma de *Sips* mostrou que o processo de adsorção foi realizado em uma superfície não uniforme, sendo indicado por seu valor de ns diferente da unidade.

A apresentação dos resultados referentes ao ensaio de equilíbrio de adsorção para a amostra MA segue a partir desse ponto.

O gráfico das isotermas de adsorção, experimental e dos modelos, construído com base nos dados do ensaio com a biomassa MA estão na Figura 6. Já na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros isotérmicos para esse mesmo adsorvente.

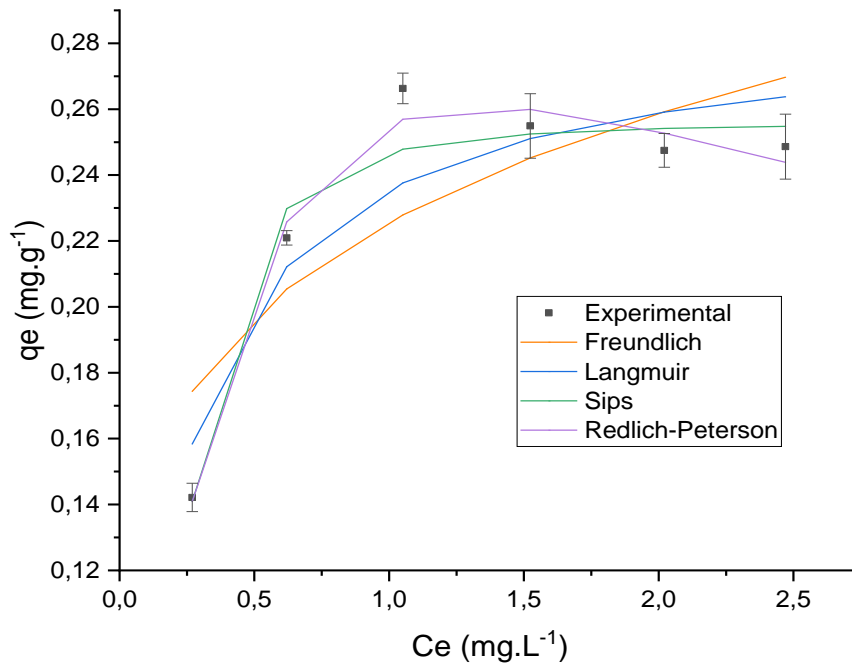


Figura 6 - Isotermas de adsorção para o Cr(VI) utilizando o MA (modelos não lineares). Temperatura em 25 °C. Agitação em 150 rpm. Volume de 60 mL. Soluções de Cr(VI): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg.L<sup>-1</sup>. Dosagem de MA em 1,67 g.L<sup>-1</sup>. Tempo 90 min.

Tabela 5 - Parâmetros isotérmicos obtidos usando o método e não linear. Biomassa MA

<b>Freundlich</b>	<b>Langmuir</b>	<b>Sips</b>	<b>Redlich-Peterson</b>
Kf: 0,22	Kl: 4,56	Ks: 4,04	Krp: 0,65
Nf: 5,08	qm: 0,29	ns: 2,37	Arp: 1,53
-----	-----	qm: 0,25	β: 1,42
R <sup>2</sup> : 0,6703	R <sup>2</sup> : 0,8517	R <sup>2</sup> : 0,9510	R <sup>2</sup> : 0,9820
R <sup>2</sup> (Ajus): 0,5879	R <sup>2</sup> (Ajus): 0,8146	R <sup>2</sup> (Ajus): 0,9183	R <sup>2</sup> (Ajus): 0,9699
SSE: 0,0034	SSE: 0,0015	SSE: 0,0005	SSE: 0,0002
RMSE: 0,0292	RMSE: 0,0196	RMSE: 0,0130	RMSE: 0,0079

Nota: R<sup>2</sup>: Coeficiente de correlação linear; R<sup>2</sup> (ajus): Coeficiente de correlação linear ajustado; SSE: Erro quadrático acumulado; RMSE: Erro quadrático médio.

Os melhores valores de R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado e o menor erro SSE e RMSE foram observados no modelo de *Redlich-Peterson*. Assim como *Sips* a equação do modelo de *Redlich-Peterson* possui características de *Langmuir* e *Freundlich*. De acordo com a isoterma de *Redlich-Peterson*, o valor de β próximo a um levaria a um ajuste a isoterma de *Langmuir*. Sobre as isoterma *Redlich-Peterson* tendendo a *Langmuir*, recorrentemente tem sido observado na literatura esse modelo descrevendo a adsorção de Cr(VI) por biomassas lignocelulósicas, o que sugere a adsorção com cobertura em monocamada [37]. A adsorção com sítios disponíveis em monocamada, associada a diminuída área superficial e volume de poros são indícios que justificam a menor capacidade de adsorção ao Cr(VI) para o MA.

No trabalho de Franguelli et al. (2019) [37] que estudaram a fibra de coco crua como adsorvente natural de Cr(VI), tiveram seu equilíbrio de adsorção ajustada ao modelo de *Redlich-Peterson* com associação a isoterma de *Langmuir*, assim, prevendo uma adsorção do soluto pelo adsorvente em cobertura monocamada.

### 3.2.2 Cinética de adsorção

Com o intuito de entender o comportamento que um adsorvente tem em relação ao decorrer de um processo adsorptivo, a cinética de adsorção é estudada. Para isso, gráficos da capacidade de adsorção em função do tempo são construídos, e ajustes a modelos cinéticos são utilizados para ajudar a descrevê-lo.

Na Figura 7, encontra-se o gráfico da capacidade de adsorção de Cr(VI) pelo adsorvente NM em função do tempo, referente aos dados experimentais e aos modelos cinéticos ajustados. Já na Tabela 6 encontram-se os parâmetros dos modelos cinéticos.

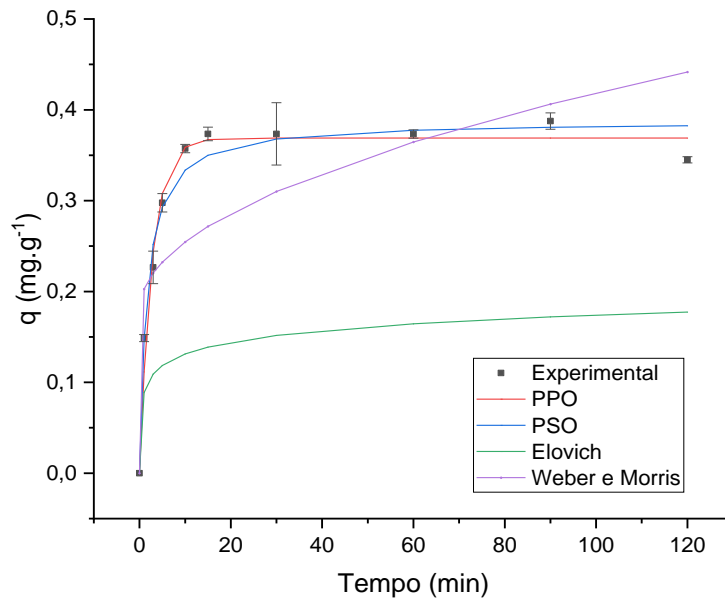


Figura 7 - Cinética de adsorção do Cr(VI) pelo adsorvente NM e ajuste aos modelos cinéticos. Concentração de Cr(VI) ( $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ). Dosagem do adsorvente ( $1,67 \text{ g.L}^{-1}$ ). pH (6,0). Agitação ( $150 \text{ rpm}$ ) e o volume de solução do adsorvato ( $60 \text{ mL}$ ).

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos cinéticos obtidos com o ajuste aos dados experimentais. Biossorvente NM.

PPO	PSO	Elovich	Weber e Morris
k1: 0,360	K: 1,593	a: 5,122	C: 0,1787
q1: 0,3689	q: 0,3877	b: 23,45	Kd: 0,024
R <sup>2</sup> : 0,9810	R <sup>2</sup> : 0,9776	R <sup>2</sup> : 0,8977	R <sup>2</sup> : 0,4945
R <sup>2</sup> (ajust): 0,9786	R <sup>2</sup> (ajust): 0,9747	R <sup>2</sup> (ajust): 0,8849	R <sup>2</sup> (ajust): 0,4313
SSE: 0,0028	SSE: 0,0032	SSE: 0,0149	SSE: 0,0738
RMSE: 0,0186	RMSE: 0,0202	RMSE: 0,0432	RMSE: 0,0961

Nota: R<sup>2</sup>: Coeficiente de correlação linear; R<sup>2</sup> (ajus): Coeficiente de correlação linear ajustado; SSE: Erro quadrático acumulado; RMSE: Erro quadrático médio; PPO: pseudosegunda ordem; PSO: pseudosegunda ordem.

Os modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram conjuntamente os de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem. Os valores de R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> ajustado, e os erros SSE e RMSE, referentes aos dois modelos deram bem próximos. Os modelos de Elovich e Weber e Morris não se ajustaram aos dados experimentais. Especificamente, o não ajuste desse último denota que a difusão nos poros não é o fator determinante da velocidade de adsorção.

Em um trabalho realizado por Liu e Zhang (2015) [38], que estudaram a remoção de ânions de fosfato por esferas de quitosana modificadas, foi verificado através da cinética de adsorção o

ajuste simultâneo aos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, indicando que tanto a adsorção física, quanto a química, poderiam estar envolvidas no processo de adsorção.

Dessa forma, pode-se dizer que o ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, sugerem que a fisissorção e a quimissorção atuaram conjuntamente no processo de sorção do Cr(VI) ao NM. Provavelmente, devido a esse fato, foi observado uma rápida adsorção para o NM, pois existiam dois mecanismos cinéticos atuando.

Os resultados observados sobre o estudo cinético para o adsorvente MA seguem desse ponto.

Na Figura 8, encontra-se o gráfico da capacidade de adsorção de Cr(VI) pelo adsorvente MA em função do tempo referente aos dados experimentais e dos modelos cinéticos ajustados. Já na Tabela 7, estão descritos os parâmetros dos modelos cinéticos.

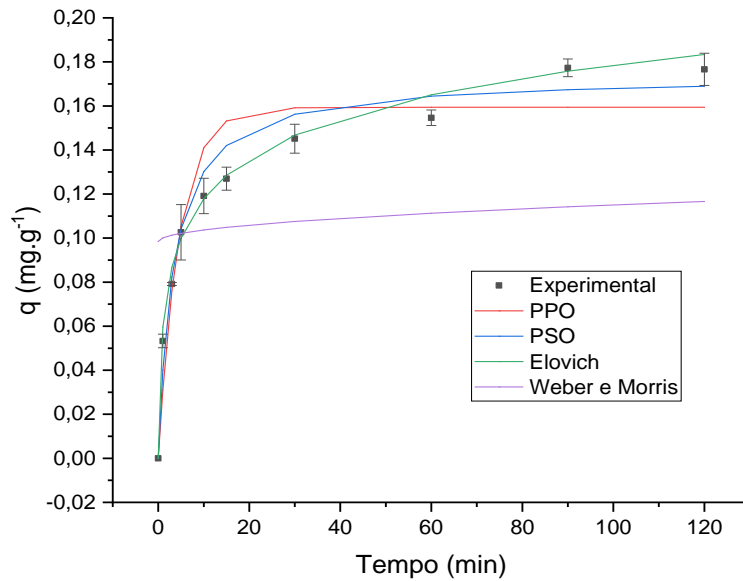


Figura 8 - Cinética de adsorção do Cr(VI) pelo adsorvente MA e ajuste aos modelos cinéticos. Concentração de Cr(VI) (0,7 mg.L<sup>-1</sup>). Temperatura (25°C). Dosagem do adsorvente (1,67 g.L<sup>-1</sup>). pH (6,0). Agitação (150 rpm) e o volume de solução do adsorbato (60 mL).

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos cinéticos obtidos com o ajuste aos dados experimentais. Biossorvente MA.

PPO	PSO	Elovich	Weber e Morris
k1: 0,2161	k2: 1,7290	a: 0,5197	C: 0,0984
q1: 0,1594	q: 0,1736	b: 16,42	Kd: 0,0016
R <sup>2</sup> : 0,8272	R <sup>2</sup> : 0,9381	R <sup>2</sup> : 0,9704	R <sup>2</sup> : 0,6909
R <sup>2</sup> (Ajust): 0,8025	R <sup>2</sup> (Ajust): 0,9293	R <sup>2</sup> (Ajust): 0,9661	R <sup>2</sup> (Ajust): 0,6467
SSE: 0,0025	SSE: 0,0009	SSE: 0,0004	SSE: 0,0046
RMSE: 0,0191	RMSE: 0,0114	RMSE: 0,0079	RMSE: 0,0256

Nota: R<sup>2</sup>: Coeficiente de correlação linear; R<sup>2</sup> (ajus): Coeficiente de correlação linear ajustado; SSE: Erro quadrático acumulado; RMSE: Erro quadrático médio; PPO: pseudo segunda ordem; PSO: pseudosegunda ordem.

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais para o adsorvente MA foi o *Elovich*.

Na equação de *Elovich*, as constantes a e b referem-se as forças de valência existentes e que resultam no compartilhamento ou na troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, consequentemente, sugerindo a quimissorção como mecanismo predominante [39].

Esse mesmo comportamento cinético foi observado em um estudo similar que utilizou um extrato composto por xisto revestido com extrato de casca de caule *Detarium senegalense* e que foi submetido a adsorção de Cr(VI) em uma solução aquosa. No estudo sobre mecanismo cinético predominante na adsorção foi verificado que o modelo de *Elovich* descreveu melhor a adsorção do Cr(VI) ao adsorvente composto. Isso mostrou que a troca de elétrons foi o mecanismo que regeu a interação biomolecular entre os oxiânions de cromo e o adsorvente [40].

### 3.5 Aplicação do método desenvolvido em um efluente de curtume sintético (ECS)

Os ensaios de adsorção em ECS em função do tempo foram conduzidos com os adsorventes NM e MA.

Nas Figuras 9 e 10 podem ser observados os gráficos da porcentagem de remoção de Cr(VI) *versus* o tempo de contato com os adsorventes NM e MA, respectivamente.

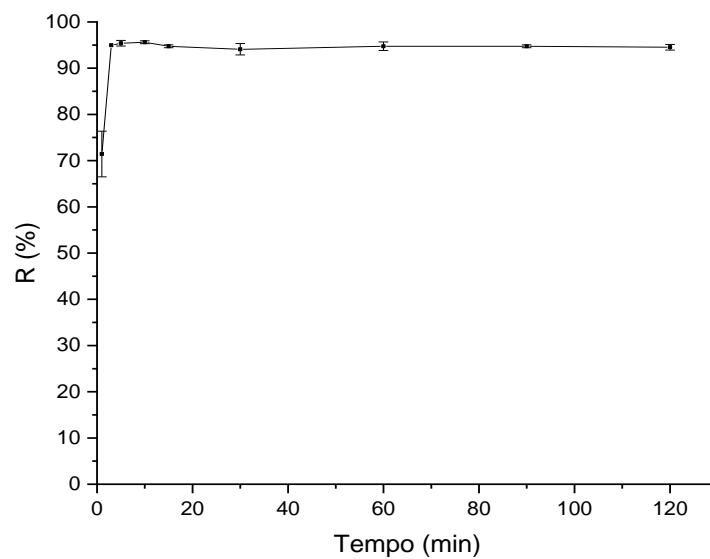


Figura 09 - Percentual de remoção de Cr(VI) versus tempo para o adsorvente NM no ensaio com o ECS. Cr(VI) a  $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ . Volume da solução 60mL. Temperatura  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Agitação em 150 rpm.

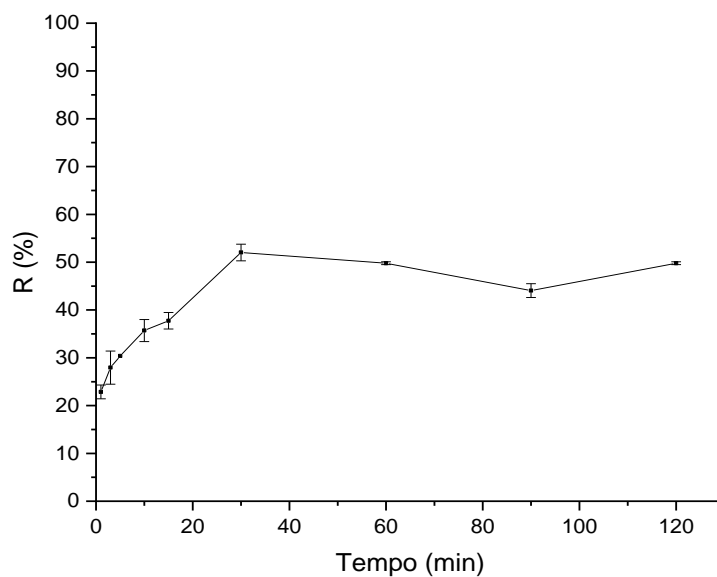


Figura 10 - Percentual de remoção de Cr(VI) versus tempo para o adsorvente MA no ensaio com o ECS. Cr(VI) a  $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ . Volume da solução 60 mL. Temperatura  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Agitação em 150 rpm.



Os resultados desses ensaios reforçam o comportamento já observado durante todo o trabalho, ou seja, o adsorvente NM tem uma capacidade de adsorção ao Cr(VI) superior ao MA.

A superioridade em termos de adsorção ao Cr(VI) do NM frente ao MA é notória. Enquanto o percentual de remoção de Cr(VI) para o NM se estabiliza acima de 90%, o MA fica abaixo de 50%.

Além disso, esses ensaios mostram que há uma seletividade do adsorvente ao Cr(VI), já que havia outros constituintes no meio reacional, oriundos da composição do ECS, que aparentemente, não interferiram na adsorvidade.

Diante de todos os resultados observados nessa pesquisa, pode-se dizer que é bastante promissor a utilização da VLF como adsorvente de Cr(VI). A LF é um vegetal abundante, sem risco de extinção, que produz uma grande quantidade de frutos que não são utilizados comercialmente. Além disso, a LF já é utilizada para fins paisagísticos e de reflorestamento, assim, inserir suas vagens no campo do extrativismo comercial, só contribuiria com a produção de mais mudas para o plantio da LF. Também, a produção de biossorventes é um campo de estudo que tem contribuído com o desenvolvimento sustentável, pois possibilita o reaproveitamento de materiais que virariam resíduo, além de baratear o processo de tratamento de efluentes. Dessa forma, o desenvolvimento dessa pesquisa contribui com a preservação e manutenção do meio ambiente natural.

#### 4. CONCLUSÃO

O trabalho aqui desenvolvido comprovou que a biomassa de VLF não modificada (NM) apresenta uma capacidade adsorviva ao Cr(VI) superior a biomassa com modificação alcalina (MA).

As técnicas FTIR, RAMAN, MEV, EDX e determinação da área superficial, volume e diâmetro de poros que caracterizaram o NM, revelaram que os grupos químicos responsáveis pela adsorção foram o -OH e C-O, além disso, sua morfologia irregular com grande área superficial e volume de poros foram características ideais para uma excelente adsorção ao Cr(VI).

Já o estudo do equilíbrio e cinética de adsorção explicaram sobre o processo adsorvivo entre o NM e o Cr(VI). O ajuste do NM a isoterma de Sips, sugeriu uma superfície heterogênea; já o estudo cinético, mostrou ajuste aos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, significando que a fisissorção e a quimissorção agiriam simultaneamente. Dessa forma, a superfície heterogênea e o duplo mecanismo de sorção (fisissorção e a quimissorção) explicariam a maior cinética e capacidade de adsorção do NM em relação ao MA.

A aplicação do biossorvente NM a uma amostra de efluente de curtume sintético (ECS) revelou uma adsorção em torno de 90% em percentual de remoção do Cr(VI), também, foi verificado que os constituintes do ECS não interferiram no processo, assim, a aplicação do NM a um efluente real tem alta possibilidade de sucesso.

A partir de tudo que foi apresentado, o presente trabalho demonstrou que a biomassa da VLF poderia ser utilizada como um possível biossorvente de Cr(VI) aplicado a um efluente de curtume real. Também, a utilização dessa biomassa contribuiria com conservação da LF, pois estimularia a produção de mudas para o plantio. Além disso, possibilitaria o reaproveitamento das vagens que seriam deixadas nos campos; fornecendo uma renda extra aos produtores da VLF; barateando o processo de tratamento de efluentes; e ajudando a conservar o meio ambiente que seria impactado com o efluente de curtume contaminado com o Cr(VI).

Espera-se que este trabalho possa contribuir com pesquisas futuras sobre o uso da VLF como adsorvente, e que seja ampliado o uso para outros metais ou até mesmo diferentes contaminantes a exemplo de corantes e fármacos.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao apoio, suporte e análises oferecidas pelos seguintes laboratórios e grupos de pesquisa: Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABAM), Laboratório de Química Ambiental (LQA), Laboratório de Tecnologia e Monitoramento Ambiental (LTMA), Grupo de Pesquisa em Sensores

Eletroquímicos e Nanomateriais (SEnM), Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (NEREES) e ao Herbário da Universidade Federal de Sergipe (ASE).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Liu J, Chen Y, Cao H, Zhang A. Burden of typical diseases attributed to the sources of PM<sub>2.5</sub>-bound toxic metals in Beijing: An integrated approach to source apportionment and QALYs. *Environ Int.* 2019 Oct;131:1-11. doi: 10.1016/j.envint.2019.105041
- Liu M, Xu Y, Nawab J, Rahman Z, Khan S, Idress M, et al. Contamination features, geo-accumulation, enrichments, and human health risks of toxic heavy metal(oids) from fish consumption collected along Swat River, Pakistan. *Environ Technol Innov.* 2020 Feb;17:1-17. doi: 10.1016/j.eti.2019.100554
- Desmarias TL, Costa M. Mechanisms of chromium-induced toxicity. *Curr Opin Toxicol.* 2019 Apr;14:1-7. doi: 10.1016/j.cotox.2019.05.003
- Zhou W, Long W, Xu T, Peng L, Zhang W. Organic ligands unexpectedly increase the toxicity of chromium (III) for luminescent bacteria. *Environ Chem Lett.* 2019 May;17:1849-55. doi: 10.1007/s10311-019-00892-y
- Pena ACC, Agustini CB, Trierweiler LF, Gutterres M. Influence of period light on cultivation of microalgae consortium for the treatment of tannery wastewaters from leather finishing stage. *J Clean Prod.* 2020 Aug;263:1-8. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121618
- Cavalcanti RCM, Rosendo TF, Andrade SO, Coelho LFO, Oliveira AMBM. Variação da aplicabilidade da fitorremediação e seus benefícios em ambientes contaminados. *Rima.* 2021;3(1):1-10. doi: 10.52664/rima.v3.n1.2021.e133
- Kebede TG, Dubea S, Mengistie AA, Nkambulec TT, Nindia MM. *Moringa stenopetala* bark: A novel green adsorbent for the removal of metal ions from industrial effluents. *Phys Earth Planet Inter.* 2018 Oct;107:45-57. doi: 10.1016/j.pce.2018.08.002
- Kumar V, Yadav SK, Kumar J, Ahluwalia V. A critical review on current strategies and trends employed for removal of inhibitors and toxic materials generated during biomass pretreatment. *Bioresour Technol.* 2020 Mar;299:1-8. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122633
- Nascimento IG, Lima ESA, Pinheiro EFM, de Campos DVB. A utilização de resíduos orgânicos como tecnologia sustentável na sorção de metais pesados em águas residuárias. In: Silva ATB, Santos ED, Mello RG, organizadores. *Agroeconomia: Diálogos sobre pesquisas, estudos e práticas estratégicas nas ciências agrárias.* Rio de Janeiro: e-Publicar; 2022. p. 200-16.
- Kasperiski FM, Lima EC, Umpierrez CS, Reis GS, Thue PS, Lima DR, et al. Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of captopril from aqueous solutions. *J Clean Prod.* 2018 Oct;197:919-29. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.146
- Sulaibi MA, Thiemann C, Thiemann T. Chemical constituents and uses of *Calotropis Procera* and *Calotropis Gigantea* – A review (Part I – The plants as material and energy resources). *Open Chem J.* 2020;7:1-15. doi: 10.2174/1874842202007010001
- Fernandes MF, Queiroz LP. Vegetação e flora da Caatinga. *Ciênc Cult.* 2018 Oct;70(4):51-6. doi: 10.21800/2317-66602018000400014
- Ajmani A, Shahnaz T, Subbiah S, Narayanasamy S. Hexavalent chromium adsorption on virgin, biochar, and chemically modified carbons prepared from *Phanera vahlii* fruit biomass equilibrium, kinetics, and thermodynamics approach. *Environ Sci Pollut Res.* 2019 Sept;26:32137-50. doi: 10.1007/s11356-019-06335-z
- Yusuff AS. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Leucaena leucocephala* seed pod activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arab J Basic Appl Sci.* 2019 Jan;26(1):89-102. doi: 10.1080/25765299.2019.1567656
- Baird RB, Eaton AD, Rice E. Standard methods for examination of water and wastewater. 23. ed. Washington (US): American Public Health Association; 2017.
- Cruz DRS, Santos BTJ, Cunha GC, Romão LPC. Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. *J Hazard Mater.* 2017 Jul;334(15):76-85. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.062
- Fotsing PN, Woumfo EDS, Măicăneanu A, Vieillard J, Tcheka C, Ngueagni PT, et al. Removal of Cu (II) from aqueous solution using a composite made from cocoa cortex and sodium alginate. *Environ Sci Pollut Res.* 2020 Jan;27:8451-66. doi: 10.1007/s11356-019-07206-3
- Isah AI, Dim PE. Optimization of NaOH treatment conditions of baobab pod fibres using box-behnken method. *Earth Environ Sci Trans R Soc Edinb.* 2021;730:1-8. doi: 10.1088/1755-1315/730/1/012011

19. Krishna MTP, Gowrishankar BS. Process optimisation of methylene blue sequestration onto physical and chemical treated coffee husk based adsorbent. *SN Appl Sci.* 2020 Apr;836(2):1-18. doi: 10.1007/s42452-020-2603-9
20. Shakya A, Agarwal T. Green pea pod biochar as a low-cost adsorbent: An alternative approach for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Int J Pure App Biosci.* 2018 Jul;6(4):375-86. doi: 10.18782/2320-7051.5200
21. Singh V, Mishra V. Sustainable reduction of Cr(VI) and its elemental mapping on chitosan coated *Citrus limetta* peels biomass in synthetic wastewater. *Sep Sci Technol.* 2021 Oct;57(10):1609-26. doi: 0.1080/01496395.2021.1993921
22. Shi X, Gong B, Liao S, Wang J, Liu J, Wang T, et al. Removal and enrichment of Cr(VI) from aqueous solutions by lotus seed pods. *Water Environ Res.* 2020 Jul;92:84-93. doi: 10.1002/wer.1187
23. Nawaz A, Singh B, Kumar P. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-modified *Lagerstroemia speciosa* seed hull biochar for toxic Cr(VI) removal: isotherm, kinetics, and thermodynamic study. *Biomass Convers Biorefin.* 2021 Jul;13:7027-41. doi: 10.1007/s13399-021-01780-8
24. Mondal NK, Samanta A, Roy P, Das B. Optimization study of adsorption parameters for removal of Cr(VI) using Magnolia leaf biomass by response surface methodology. *Sustain Water Resour Manag.* 2019 May;5:1627-39. doi: 10.1007/s40899-019-00322-5
25. Eletta OAA, Adeniyi AG, Ighalo JO, Onifade DV, Ayandele FO. Valorisation of cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk as precursors for the production of adsorbents for water treatment. *Environ Technol Rev.* 2020 Oct;9(1):20-36. doi: 10.1080/21622515.2020.1730983
26. Nuithitikul K, Phromrak R, Saengngoen W. Utilization of chemically treated cashew-nut shell as potential adsorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. *Sci Rep.* 2020 Feb;10:1-15. doi: 10.1038/s41598-020-60161-9
27. Tan IAW, Abdullah MO, Lim LLP, Yeo THC. Surface modification and characterization of coconut shell-based activated carbon subjected to acidic and alkaline treatments. *J Appl Sci. Eng.* 2017 Sep;4(2):186-94. doi: 10.33736/jaspe.435.2017
28. Rambabu K, Bharath G, Banat F, Show PL. Biosorption performance of date palm empty fruit bunch wastes for toxic hexavalent chromium removal. *Environ Res.* 2020 Aug;187:1-11. doi: 10.1016/j.envres.2020.109694
29. Espinoza-Sánchez MA, Arévalo-Niño K, Quintero-Zapata I, Castro-Gonzalez I, Almaguer-Cantú V. Cr(VI) adsorption from aqueous solution by fungal bioremediation based using *Rhizopus* sp. *J Environ Manage.* 2019 Dec;251:1-8. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109595
30. Itankar N, Patil Y. Employing waste to manage waste: Utilizing waste biomaterials for the elimination of hazardous contaminant [Cr(VI)] from aqueous matrices. *J Contam Hydrol.* 2021 May;239:1-10. doi: 10.1016/j.jconhyd.2021.103775
31. Lima ACA, Vidal CB, Melo DQ, Raulino GSC, Sasaki JM, do Nascimento RF. Caracterização de materiais adsorventes. In: do Nascimento RF, de Lima ACA, Vidal CB, Melo DQ, Raulino GSC, editores. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.* Fortaleza (CE): Imprensa Universitária; 2014, p. 191-220.
32. Sahlabji T, El-Nemr MA, El-Nemr A, Ragab S, Alghamdi MM, El-Zahhar AA. High surface area microporous activated carbon from *Pisum sativum* peels for hexavalent chromium removal from aquatic environment. *Toxin Rev.* 2022 May;41(2):639-49. doi: 10.1080/15569543.2021.1908361
33. Adigun OA, Oninla VO, Babarinde NA, Oyedotun K, Manyala N. Characterization of sugarcane leaf-biomass and investigation of its efficiency in removing Nickel (II), Chromium (III) and Cobalt (II) ions from polluted water. *Surf Interfaces.* 2020 Sep;20:1-11. doi: 10.1016/j.surfin.2020.100621
34. Ren Z, Xu X, Wang X, Gao B, Yue Q, Song W, et al. FTIR, Raman, and XPS analysis during phosphate, nitrate and Cr(VI) removal by amine cross-linking biosorbent. *J Colloid Interface Sci.* 2016 Apr;468:313-23. doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.079
35. Demarchi CA, Michel BS, Nedelko N, Ślawska-Waniewsk A, Dłużewski P, Kaleta A, et al. Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon from termite feces for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *Powder Technol.* 2019 Sep;354:432-41. doi: 10.1016/j.powtec.2019.06.020
36. Li L, Cao G, Zhu R. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by a litchi shell-based adsorbent. *Environ Res.* 2021 May;196:1-9. doi: 10.1016/j.envres.2020.110356
37. Franguelli FP, Tannous K, Coppi CC. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent. *Chem Eng Commun.* 2019 Feb;206(11):1426-39. doi: 10.1080/00986445.2018.1557154
38. Liu X, Zhang L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technol.* 2015 Jun;277:112-9. doi: 10.1016/j.powtec.2015.02.055

39. Santos AS, Santos TSM, Lemos VA, de Souza AO. Yellow mombin (*Spondias mombin L.*) seeds from agro-industrial waste as a novel adsorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *J Braz Chem Soc.* 2021;32(2):437-46. doi: 10.21577/0103-5053.20200196
40. Amaku JF, Ngwu CM, Ogundare SA, Akpomie KG, Edozie OI, Conradie JT. Thermodynamics, kinetics and isothermal studies of chromium (VI) biosorption onto *Detarium senegalense* stem bark extract coated shale and the regeneration potentials. *Int J Phytoremediation.* 2021;23(14):1486-96. doi: 10.1080/15226514.2021.1913991