

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DO TRIÂNGULO MINEIRO – *CAMPUS* UBERABA
MESTRADO PROFISSIONAL EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

MARCO AURELIO SANTANA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO UTILIZANDO CAROÇO DE
MANGA COMO MATERIAL BIOSSORVENTE**

**UBERABA – MG
2024**

MARCO AURELIO SANTANA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO UTILIZANDO CAROÇO DE
MANGA COMO MATERIAL BIOSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia em Alimentos.

Linha de pesquisa: Segurança Alimentar

Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha

**UBERABA – MG
2024**

Ficha Catalográfica elaborada pelo Setor de Referência do IFTM –
Campus Uberaba-MG

S59e Santana, Marco Aurelio
Estudo de absorção de íons de bário utilizando caroço de manga
como material bioabsorvente / Marco Aurelio Santana – 2024.
72 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha.
Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de
Alimentos) - Instituto Federal do Triângulo Mineiro- Campus Uberaba-
MG, 2024.

1. Bioabsorção. 2. Caroço de manga. 3. Bário. 4. Modelos cinéticos.
5. Resíduos agroindustriais. I. Cunha, Luís Carlos Scalon. II. Título.

CDD 664.07

MARCO AURELIO SANTANA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO UTILIZANDO CAROÇO DE
MANGA COMO MATERIAL BIOSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia em Alimentos.

Linha de pesquisa: Segurança Alimentar

Uberaba, 20 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha
(IFTM – Orientador)

Prof. Dr. Lucas Arantes Pereira
(IFTM – Membro Interno)

Prof. Dr. David Maikel Fernandes
(IFTM – Membro Interno)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO TRIÂNGULO MINEIRO

MARCO AURÉLIO SANTANA

Estudo de adsorção de íons bário utilizando caroço de manga como material biossorvente

FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Data da aprovação: 20/12/2024

MEMBROS COMPONENTES DA BANCA EXAMINADORA:

**Presidente e
Orientador(a):**

Prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha

IFTM - Campus Uberaba - MG

Membro Titular

Prof. Dr. Lucas Arantes Pereira

IFTM - Campus Uberaba

Membro Titular**Prof. Dr. David Maikel Fernandes**

IFTM - Campus Uberaba

Local: IFTM Campus UberabaLUIS CARLOS SCALON CUNHA
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO

Documento assinado eletronicamente por LUIS CARLOS SCALON CUNHA, PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO, em 06/01/2025, às 18:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 4º, § 3º, do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

DAVID MAIKEL FERNANDES
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO

Documento assinado eletronicamente por DAVID MAIKEL FERNANDES, PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO, em 06/01/2025, às 20:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 4º, § 3º, do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

LUCAS ARANTES PEREIRA
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO

Documento assinado eletronicamente por LUCAS ARANTES PEREIRA, PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO, em 07/01/2025, às 09:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 4º, § 3º, do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://iftm.edu.br/autenticacao/> informando o código verificador **5442726** e o código CRC **05F6228E**.

Referência: NUP: 23200.000183/2025-79

DOCS nº 0000669345

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por ter me capacitado, pela oportunidade de elevar o meu conhecimento e utilizá-lo em favor da sociedade.

Agradeço a minha família, especialmente à minha esposa Luciana, que foi minha grande incentivadora para enfrentar este desafio e superar os obstáculos que surgiram no caminho, também à minha mãe e aos meus filhos pelo apoio e confiança no meu potencial.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha, mais que um profissional exemplar, um grande companheiro, impecável e que com o entusiasmo e energia que lhe são peculiares, acreditou e se dedicou ao máximo para a conclusão do trabalho alcançando resultados inovadores.

Aos meus colegas, Aline dos Anjos Silva Franco (Mestrado) e Gian Raffael de Castro Lippi (Iniciação Científica), que disponibilizaram de seu tempo e conhecimento para me apoiar nessa jornada, muito obrigados.

Aos meus professores, os quais, cada um a seu tempo e modo, contribuíram para que eu chegasse até aqui.

A todos os professores, corpo técnico, direção e demais servidores do IFTM, profissionais reconhecidamente apaixonados e dedicados ao trabalho no Instituto. Ao Programa de mestrado profissional que nos permite continuar os estudos na área acadêmica com excelência, elevando ainda mais nosso conhecimento e nos dando a oportunidade de multiplicá-lo, o que só é possível em função de sua grandeza.

Aos professores doutores Deusmaque Carneiro Ferreira e Mário Sérgio da Luz pelas análises de MIP- AES no Laboratório de materiais e de saneamento ambiental da UFTM.

Ao professor Dr. Brunno Borges Canelhas pela realização das análises de MIP- AES.

Ao Pós-Doc Mário Machado Ferreira pelas análises de IV no Laboratório de Nanobiotecnologia da UFU.

À professora Dra. Helena Ali pela colaboração dos estudos cinéticos envolvidos neste trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário do IQ-UFU pelas análises de MEV.

Ao Prof. Dr. David Maikel Fernandes e ao Prof. Dr. Lucas Arantes Pereira por enriquecer esse trabalho ao participarem da banca.

RESUMO

A água é reconhecidamente um recurso essencial para o desenvolvimento humano e socioambiental. Nesse sentido, é crescente a demanda por água em quantidade e de boa qualidade. Por outro lado, o desenvolvimento industrial nos seus diferentes setores trazem consequências como o aumento da contaminação dos recursos hídricos por substâncias potencialmente tóxicas, entre elas, os metais. Embora nem todos os metais sejam considerados tóxicos à vida humana e o meio ambiente, outros por sua vez, podem ser encontrados em corpos hídricos e são potencialmente tóxicos, tais como cádmio (Cd), chumbo (Pb), crômio (Cr), Bário (Ba) e outros. Em determinadas concentrações e estados de oxidação, esses elementos podem prejudicar a qualidade das águas e causar impactos ambientais, tornando-se nocivos à saúde humana. Nesse contexto, vários estudos têm buscado novos materiais biossorventes capazes de remover metais potencialmente tóxicos em águas contaminadas. Como uma alternativa mais viável economicamente em relação aos tratamentos convencionais, resíduos de diversos processos industriais têm sido investigados, dentre eles, o caroço de manga gerado principalmente pelas indústrias alimentícias de sucos. Neste trabalho foi avaliado o potencial do caroço de manga modificado (CMM) em meio alcalino na biossorção de íons Bário (II) em amostras de efluentes simulados. O caroço de manga (CM) e o caroço de manga modificado (CMM) foram analisados por espectroscopia de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX). Os experimentos foram realizados em batelada, otimizando inicialmente o pH. Posteriormente, os parâmetros concentração de adsorvente (CMM), concentração de Bário (II) e tempo de contato foram otimizados por um delineamento composto central rotacionado (DCCR). O CM e CMM evidenciaram por MEV uma superfície complexa, heterogênea, irregular e com porosidade. Por EDX, as amostras mostraram relação C/O distintas. Os espectros de IV obtidos corroboram com a natureza lignocelulósica do caroço de manga. Pelo modelo PCA (Análises por Componentes Principais) aplicado aos espectros de IV do CM e CMM foi possível verificar que os materiais apresentam perfis químicos diferentes. Com o pH otimizado em temperatura ambiente (pH = 9,0), os experimentos realizados com o CMM dentro do DCCR permitiram remoções de íons Ba (II) entre 63,2 % e 96 %. A partir dos gráficos de superfície obtidos a partir do DCCR, os valores otimizados das variáveis testadas foram, tempo de contato igual a 38 minutos, concentração do adsorvente igual a 3,0 g.L⁻¹ e concentração de íons Ba (II) igual a 17,5 mg.L⁻¹. Os estudos cinéticos permitiram observar que o equilíbrio é estabelecido no tempo de 40 minutos, com uma eficiência de remoção de 95,14% e capacidade de biossorção de 6,66 mg.g⁻¹. Consideradas as condições de trabalho otimizadas pelo (DCCR), uma concentração inicial de íons Ba (II) igual a 17,5 mg.L⁻¹ poderá ser reduzida para 0,85 mg.L⁻¹, ou seja, um valor dentro do permitido pela legislação Brasileira para um possível descarte de efluente (≤ 5 mg.L⁻¹). Os estudos cinéticos, sugerem uma quimissorção, dado que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou ao processo de biossorção de íons Ba (II) pelo CMM.

Palavras-chave: biossorção; caroço de manga; bário; delineamento central rotacionado; modelos cinéticos; resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

Water is recognized as an essential resource for human and socio-environmental development. In this sense, the demand for water in quantity and quality is growing. On the other hand, industrial development in its different sectors brings consequences such as increased contamination of water resources by toxic substances, including metals. Although not all metals are considered toxic to human life and the environment, others can be found in water bodies and are potentially toxic, such as cadmium (Cd), lead (Pb), chromium (Cr), barium (Ba) and others. In certain concentrations, these elements can harm water quality and cause environmental impacts, becoming harmful to human health. In this context, several studies have sought new biosorbent materials capable of removing potentially toxic metals in contaminated water. As a more economically viable alternative to conventional treatments, residues from various industrial processes have been investigated, including mango seeds generated mainly by the juice food industry. This study evaluated the potential of modified mango kernel (MMK) in alkaline medium in the biosorption of barium (II) ions in simulated effluent samples. Mango kernel (MK) and modified mango kernel (MMK) were analyzed by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The experiments were performed in batch mode, initially optimizing the pH. Subsequently, the parameters adsorbent concentration (CMM), barium (II) concentration and contact time were optimized by a central composite rotated design (CCRD). The MK and MMK showed by SEM a complex, heterogeneous, irregular and porous surface. By EDX, the samples showed distinct C/O ratios. The IR spectra obtained corroborate the lignocellulosic nature of the mango kernel. Using the PCA (Principal Component Analysis) model applied to the IR spectra of MK and MMK, it was possible to verify that the materials present different chemical profiles. With the pH optimized at room temperature (pH = 9.0), the experiments carried out with the MMK inside the CCRD allowed removals of Ba (II) ions between 63.2% and 96%. From the surface graphs obtained from the CCRD, the optimized values of the tested variables were: contact time equal to 38 minutes, adsorbent concentration equal to 3.0 g.L⁻¹ and Ba (II) ion concentration equal to 17.5 mg.L⁻¹. Kinetic studies showed that equilibrium is established within 40 minutes, with a removal efficiency of 95.14% and a biosorption capacity of 6.66 mg.g⁻¹. Considering the working conditions optimized by the (CCRD), an initial concentration of Ba (II) ions equal to 17.5 mg.L⁻¹ may be reduced to 0.85 mg.L⁻¹, that is, a value within the limits permitted by Brazilian legislation for possible effluent disposal (≤ 5 mg.L⁻¹). Kinetic studies suggest chemisorption, given that the pseudo-second-order model was the one that best adjusted the biosorption process of Ba (II) ions by MMK.

Keywords: biosorption; mango seed; barium; central rotated design; kinetic models; agro-industrial waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura do caroço de manga: tegumento e amêndoa	24
Figura 2- Caroço de Manga (CM) e Caroço de Manga Modificado em meio básico (CMM).29	
Figura 3- Espectrofotômetro de infravermelho ATR-FTIR (Agilent®)	30
Figura 4- Fluxograma das etapas de otimização para biossorção de íons Bário pelo CMM ...	32
Figura 5- Equipamento Agilent MP-AES 4200	36
Figura 6- Espectros de IVTF do CM e CMM	37
Figura 7- Média representativa dos espectros de IV para o CM e CMM.....	39
Figura 8- Análise de componentes principais para PC2 versus PC1.....	39
Figura 9- Bandas de absorção com maior contribuição para PC1.....	40
Figura 10- Bandas de absorção com maior contribuição para PC2.....	41
Figura 11- Imagens de MEV das amostras CM (a – d) e CMM (e – h) (imagem de elétrons secundários, parâmetros: tensão de aceleração = 5 kV; distância de trabalho: (a –d) 13,68 mm, (e – h) 15,03 mm; ampliação: (a, e) $\times 10.000$, (b, f) $\times 5.000$, (c, g) $\times 1.000$) e (d, h) \times	42
Figura 12- Espectros de raios X por dispersão de energia (EDX) das amostras (a) CM e (b) CMM	43

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Eficiência de remoção de íons Ba (II) em função do pH	44
Gráfico 2- Capacidade de bioissorção de íons Ba (II) em função do pH	45
Gráfico 3- Superfície de resposta em função das variáveis concentração de adsorvente e tempo	48
Gráfico 4- Superfície de resposta em função das variáveis concentração do íons Ba (II) e do tempo	49
Gráfico 5- Superfície de resposta em função das variáveis concentração do adsorvente e concentração de íons Ba (II)	50
Gráfico 6- Diagrama de Pareto	51
Gráfico 7- Eficiência de remoção de Ba (II) em função do tempo de contato	54
Gráfico 8- Capacidade de bioissorção de íons Ba (II) em função do tempo de contato.....	54
Gráfico 9- Modelo cinético de pseudo primeira ordem.....	55
Gráfico 10- Modelo cinético de pseudo – segunda ordem	55
Gráfico 11- Difusão intrapartícula.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Delineamento experimental.....	33
Tabela 2- Eficiência de remoção e capacidade de biossorção de Ba (II) em função do pH para caroço de manga	44
Tabela 3- Resultados obtidos no DCCR para a biossorção de íons Ba (II) pelo CMM	47
Tabela 4- Eficiência de remoção e capacidade de biossorção de Ba (II) em função do tempo de contato.....	53
Tabela 5- Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo -segunda ordem.....	55
Tabela 6- Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DCCR	Delineamento Composto Central Rotacionado
EDX	(<i>Energy Dispersive X-ray</i>) – Espectroscopia de raios X por dispersão em Energia
IV	Infravermelho
IVTF	Infravermelho Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP-AES	(<i>Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>) – Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas
PCA	(<i>Principal Component Analysis</i>) – Análise de Componentes Principais
pH	Potencial hidrogeniônico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 Metais potencialmente tóxicos	18
2.2 Características gerais do processo de bioadsorção	19
2.3 Estudos com bioadsorventes na remoção de íons metálicos	20
2.4 Carvão de manga	23
2.5 Estudos de adsorção com o carvão de manga e seus derivados	25
2.6 Bário	26
3 OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo geral	28
3.2 Objetivos específicos.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Procedência e preparo do material bioadsorvente	29
4.2 Caracterização do carvão de manga	29
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX).....	30
4.4 Efluentes simulados.....	30
4.5 Experimentos de bioadsorção em batelada.....	31
4.5.1 <i>Análise da variável de pH</i>	32
4.5.2 <i>Planejamento composto central rotacionado (DCCR)</i>	33
4.6 Estudo dos modelos cinéticos.....	34
4.6.1 <i>Efeito da variação do tempo de contato</i>	34
4.6.2 <i>Cinéticas de adsorção</i>	35
4.6.3 <i>Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES)</i>	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Caracterização do carvão de manga e carvão de manga modificado por espectroscopia no infravermelho	37
5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX).....	41
5.3 Efeito da variação do pH	43
5.4 Delineamento composto central rotacionado (DCCR).....	46

5.5 Efeito do tempo de contato e estudo dos modelos cinéticos	53
6 CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

A água é reconhecidamente um recurso essencial para todos os processos ambientais, humanos e sociais, podendo ser caracterizada como um elemento chave para a vida humana e o desenvolvimento de um país (Herzog, 2020). Nesse sentido, a demanda por água, em quantidade e de qualidade, tem aumentado em decorrência do crescimento da urbanização e da expansão agrícola e industrial (Bouaroudj *et al.*, 2019).

Esse desenvolvimento, em muitos casos, traz como consequências, o aumento da contaminação dos recursos hídricos com substâncias tóxicas, tais como metais potencialmente tóxicos (Zamora-Ledezma *et al.*, 2021), o que além de prejudicar a qualidade das águas, pode afetar a saúde humana e causar impactos ambientais. Esses efeitos, causados de forma intencional ou não, se devem prioritariamente à ação antrópica com a produção de rejeitos que são descartados no meio ambiente, sendo muitas vezes de forma inadequada (Silva *et al.*, 2018; Antonini, 2023).

Particularmente em relação aos metais, nem todos são considerados tóxicos à vida humana, alguns são inclusive essenciais, como por exemplo, Sódio (Na), Potássio (K), Magnésio (Mg), Cálcio (Ca), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Molibdênio (Mo), e há ainda os presumidamente essenciais, tais como, Vanádio (V), Níquel (Ni) e Estrôncio (Sr) (Maret, 2016). Por influências antrópicas, alguns poluentes podem ser encontrados nos corpos hídricos sob a forma de metais potencialmente tóxicos, tais como: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Prata (Ag) e Zinco (Zn), que em elevadas concentrações, tornam-se nocivos à saúde e mesmo em concentrações muito baixas podem induzir danos em múltiplos órgãos afetando pulmões, rins, fígado, próstata, esôfago, estômago e pele, podendo também causar distúrbios e doenças neurodegenerativas, como as doenças de Alzheimer e Parkinson (Wang *et al.*, 2017; Cabral Pinto *et al.*, 2020).

A contaminação de seres vivos por metais potencialmente tóxicos pode acontecer com o consumo direto da água, das cadeias alimentares e outras formas de ingestão. Assim, dentre os aspectos preocupantes da contaminação por esses metais estão sua grande capacidade de bioacumulação, o fato de não serem facilmente degradados em componentes menos tóxicos e o seu elevado tempo de permanência nos corpos d'água (Furtado, 2018). Ademais, outros íons metálicos potencialmente tóxicos podem ser introduzidos no meio ambiente, naturalmente ou por fontes antropogênicas, como por exemplo, o Bário (Ba).

Na natureza, o Bário ocorre sob a forma combinada, como a barita (sulfato de Bário

natural), *witherita* (carbonato de Bário natural), e em quantidades de traços em rochas ígneas e sedimentares, no entanto, a principal fonte de obtenção de Bário metálico é a barita. Por ser amplamente utilizado nos diversos setores econômicos, como em tratamentos médicos específicos, nas indústrias de cerâmicas e de tintas, na fabricação de monitores de computadores, televisões e celulares, na produção de petróleo e gás, níveis elevados na concentração de Bário em diversas fontes de água têm sido reportados. Os compostos de Bário são, em alguns casos, descartados inadequadamente e, sua toxicidade pode ser aumentada proporcionalmente às suas formas com maior solubilidade em água. O descarte inadequado do Bário em pó pode inflamar espontaneamente no ar, com reatividade semelhante ao estrôncio e rádio (Kravchenko *et al.*, 2014; Noli *et al.*, 2016; Younis *et al.*, 2020; Verbruggen, Smit; Van Vlaardingen, 2020).

Nos seres humanos os efeitos da contaminação por Bário envolvem a vasoconstrição por sua estimulação direta do músculo arterial, peristaltismo como resultado da estimulação violenta do músculo liso, convulsões e paralisias após estimulação do sistema nervoso central, além de doenças cardiovasculares (Krishna *et al.*, 2020). Em relação aos limites de Bário na água para consumo humano, o Ministério da Saúde por meio da Portaria GM/MS nº 888 de 2021 determina a concentração limite de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$. A Organização Mundial de Saúde estabelece o valor máximo de referência de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos permite uma concentração máxima de 2 mg.L^{-1} (Brasil, 2021; OMS, 2017; Wang *et al.*, 2022). Quanto ao descarte de efluentes em corpos receptores, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, por meio da Resolução nº 430 de 2011, define como limite a concentração de 5 mg.L^{-1} (Brasil, 2011). Dada a rigidez dos limites de concentração de Bário para descarte ao meio ambiente e o consequente impacto na vida dos seres vivos, destaca-se a importância de pesquisas que buscam métodos de tratamento mais eficientes e de menor custo para remoção de Bário encontrado em corpos hídricos.

Os tratamentos convencionais de águas contendo metais potencialmente tóxicos envolvem, comumente, processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção, extração por solventes, entre outros (Ross; Possetti, 2018). Contudo, estas tecnologias podem ser pouco eficientes dependendo das condições de operação e do alto custo. No que tange ao tratamento convencional aplicado a efluentes com metais tóxicos, esse pode envolver processos físicos (evaporação, osmose reversa, ultrafiltração e destilação) ou químicos (precipitação química, reações orgânicas redox, o uso de resinas de troca iônica e neutralização ácido-base). A aplicação de alguns desses processos tem custo alto, como o caso de membranas e processos de troca iônica, e também pode haver dificuldades em tratar os

resíduos de processos devido à oxidação e precipitação química (Monteiro, 2009).

Desta forma, a bioadsorção surge como um processo alternativo ou complementar em decorrência de suas características como preço reduzido do bioadsorvente, possibilidade de aplicação em sistemas com capacidade de bioadsorver grande volume de efluente, custo operacional baixo, possível seletividade e recuperação da espécie metálica (Pino; Torem, 2011). Além disso, a mesma possibilita a utilização de biomassas e resíduos agroindustriais como bioadsorventes, fazendo com que haja o reaproveitamento dos mesmos (Silva *et al.*, 2014).

Nesse contexto, é possível interagir a necessidade de se buscar materiais com capacidade de bioadsorção e que também sejam resíduos que necessitem de novas alternativas de utilização. Para essa finalidade, resíduos de diferentes biomassas, biodegradáveis de baixo custo têm sido avaliados, tais como, cascas de coco, gramíneas oriundas de jardinagem, resíduo de chá fermentado entre outros vêm demonstrando potencial como agentes na remoção de íons metálicos como Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) por exemplo (Barros; Santos, 2007; Melo; Ferreira; Beghini, 2013; Castro, 2016; Jerônimo *et al.*, 2019; Çelebi; Gök; Gök, 2020; Chakraborty *et al.*, 2020). Dentro dos estudos envolvendo a busca por materiais com capacidade de bioadsorção, encontra-se também o caroço de manga.

Diante desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de íons Bário (II) pelo caroço de manga modificado em meio alcalino em amostras de efluentes simulados, avaliando as concentrações do íon adsorvido, concentração do adsorvente, tempo de contato, além das condições de pH. Foi avaliada também a cinética de adsorção de íons Bário (II) pelo caroço de manga modificado, por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Destaca-se aqui que até o momento não foram encontrados na literatura, estudos de adsorção de íons Bário pelo caroço de manga.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais potencialmente tóxicos

Metais potencialmente tóxicos podem ser definidos como elementos químicos de capacidade reativa, cuja bioacumulação se dá pela incapacidade que possuem de serem modificados ou destruídos. São utilizados em vários segmentos industriais como as indústrias navais, baterias e pilhas, siderúrgica e metalúrgica (Gomes; Melo, 2006; Macena, 2021). Muitos desses metais são encontrados majoritariamente em rochas, mas sempre associados a algum outro tipo de elemento, porém, também podem ocorrer na precipitação atmosférica, com o uso de calcário, cinzas, adubos e fertilizantes. Podem se apresentar em diferentes estados de oxidação e elevada toxicidade na sua forma livre, ou seja, não oxidado e quando em excesso, apresentam difícil remoção quando presentes na forma de contaminantes em algum meio, sendo vistos como ameaças à biodiversidade e manutenção ecológica dos ecossistemas (Calle *et al.*, 2020; Longo *et al.*, 2020).

Consumir alimentos que estejam contaminados com algum tipo de metal na configuração tóxica pode causar intoxicação crônica ou acima dos níveis fisiológicos toleráveis, podendo provocar efeitos prejudiciais, alterando várias funções celulares, estruturas moleculares e teciduais (Moschem; Gonçalves, 2020; Tavares *et al.*, 2020). Esses metais podem ser associados à degeneração do sistema nervoso central por não serem metabolizados pelo organismo, além disso podem causar câncer, atingir rins e pulmões, asma, danificar os sistemas digestório, neurológico e reprodutor, lesões no cérebro, entre outros sintomas. Considerados tais fatores, a legislação exige que resíduos que possuam metais tóxicos em sua composição não sejam descartados na natureza sem que haja um tratamento adequado de remoção dos mesmos da sua composição. Quando o meio está contaminado, consequentemente os seres vivos que ali habitam estão também expostos às contaminações (Aguilar; Novaes; Guarino, 2002; Gomes; Melo, 2006; Marcondes; Zablonsky; Ike, 2020). Outra problemática está vinculada à utilização excessiva de fertilizantes e defensivos agrícolas. Neste caso, a ocorrência de metais tóxicos nesse tipo de produto pode contaminar o solo e até mesmo os alimentos que tiveram exposição ao tratamento com esses produtos.

Focando especificamente em resíduos industriais e nos tratamentos que precisam ser realizados para a remoção destes metais tóxicos em águas contaminadas e efluentes, observa-se a necessidade de estudos que busquem novos materiais, cuja estrutura permita a adsorção de íons metálicos. Existem métodos de remoção usuais como a troca iônica, oxidação ou

redução química, osmose reversa e ultrafiltração, mas além de problemas de eficiência podem gerar contaminantes secundários, o que no caso dos tratamentos realizados com biossorventes pode ser minimizado com tratamentos prévios ou modificações na superfície (Foong; Wirzal; Bustam, 2020).

2.2 Características gerais do processo de biossorção

A adsorção é uma operação unitária amplamente empregada em pesquisas e indústrias para o tratamento de efluentes. Este processo envolve a transferência de massa, explorando a capacidade de certos sólidos em capturar substâncias na superfície de materiais diversos, permitindo assim a separação do adsorvato, que é a substância retirada do fluido, e do adsorvente, que é o sólido que a captura (Metcalf; Eddy, 2016).

A biossorção é um processo de adsorção associado com a ligação de íons de metais por meio da biomassa viva ou morta (Monteiro; Boniolo; Yamaura, 2009). De acordo com Pino (2011), a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo energético passivo e independente, que acontece através de interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais da superfície da biomassa.

Na superfície do material adsorvente os sítios ativos são responsáveis pela atração dos íons, onde grupos funcionais como amida, amina, carbonila, carboxila, fosfato, hidroxila e sulfonato interagem com eles. Essa interação é contínua até que se estabeleça um equilíbrio entre os íons capturados e os íons presentes na solução (Volesky, 2004; Beni; Esmaeili, 2020).

O tipo de adsorvente utilizado desempenha um papel crucial na adsorção, no entanto, vários outros fatores como pH, temperatura, concentração do adsorvato e tempo de contato podem afetar a eficiência do processo. Materiais potencialmente adsorventes de baixo custo, como subprodutos industriais, resíduos agrícolas, sobras de alimentos, diversos tipos de carvão ativado, minerais de argila, biomassa, polímeros e zeólitos, têm sido extensivamente investigados para aplicações em tratamento de água e efluentes (Benavente; Fullana; Berge, 2017; Singh; Dhiman; Sharma, 2018).

Geralmente os processos de biossorção são relacionados com dois tipos de adsorção: física e química. Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, as moléculas de contaminantes aderem à superfície do biossorvente através de forças intermoleculares fracas, como as forças de Van der Waals. Essas forças são relativamente fracas em comparação às ligações químicas, e a energia envolvida na adsorção física é geralmente baixa, ($< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Este tipo de adsorção é geralmente reversível e não envolve a formação de novas ligações

químicas. A fisissorção é favorecida por baixas temperaturas, pois a adsorção é um processo exotérmico, ou seja, libera calor. Um exemplo comum é a adsorção de gases em superfícies sólidas, onde os gases são atraídos e mantidos na superfície do adsorvente devido às forças de Van der Waals (Torres, 2020; Brazesh *et al.*, 2021) .

Já na adsorção química, ou quimissorção, as moléculas de contaminantes formam ligações químicas fortes com os grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente. Este processo envolve a formação de ligações covalentes ou iônicas e é caracterizado por uma energia de adsorção mais alta, geralmente entre 40-400 kJ.mol⁻¹. Devido à força dessas ligações, a quimissorção é geralmente irreversível. A adsorção química depende fortemente da natureza química tanto do adsorvente quanto do adsorvato e é favorecida por altas temperaturas, uma vez que a formação de ligações químicas geralmente requer uma maior energia de ativação. Exemplos típicos de quimissorção incluem a adsorção de gases como hidrogênio e oxigênio em superfícies metálicas onde ocorre uma ligação química entre os átomos de gás e os átomos da superfície metálica (Kulkarni; Shetty; Srinikethan, 2017; Torres, 2020; Brazesh *et al.*, 2021;).

2.3 Estudos com biossorventes na remoção de íons metálicos

Diversos materiais de baixo custo, frequentemente resíduos de origem biológica, têm sido testados e utilizados com sucesso na remoção de metais pesados por meio da biossorção. Estes materiais são promissores devido à sua abundância, renovabilidade e capacidade de se ligar a metais.

Santana, Santos e Oliveira (2020) destacaram como notável exemplo de material adsorvente, a casca de banana. Rica em grupos funcionais como carboxilas, hidroxilas e aminas, a casca de banana tem demonstrado alta capacidade de adsorção de metais como chumbo, cádmio e cobre. Alguns estudos mostram que a capacidade de adsorção deste material está entre 1 a 100 mg.g⁻¹ (Akpomie; Conradie, 2020).

Kapashi *et al.* (2019) estudaram o uso de três biossorventes à base de resíduos de *Aloe vera* para a remoção de íons tório e Bário em soluções aquosas (concentrações iniciais de adsorventes de 5 - 200 mg.L⁻¹ e pH = 3,0 e 5,0). Os biossorventes foram modificados por reagentes ácidos e alcalinos. Os materiais alcalinos modificados apresentaram eficiência de remoção significativa e capacidade de adsorção entre (170 e 107,5 mg.g⁻¹) para tório e Bário, respectivamente. Os dados de equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Além disso, os dados cinéticos e termodinâmicos indicam um mecanismo

complexo envolvendo principalmente sorção e precipitação superficial.

Ambaye *et al.* (2021) demonstraram a alta capacidade de adsorção do biochar, ou biocarvão, o qual se trata de biomassa de origem vegetal processada por meio de pirólise, para uma ampla gama de poluentes, incluindo metais potencialmente tóxicos, poluentes orgânicos, fósforo e compostos de nitrogênio, se mostrando eficaz na remoção de contaminantes de águas residuais industriais devido à sua grande área de superfície e estrutura porosa. O material é considerado um adsorvente ambientalmente benéfico devido à sua origem natural e processo de produção sustentável, podendo ajudar a reduzir a biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dos poluentes em águas residuais, contribuindo para a proteção ambiental. O biochar tem o potencial de ser uma solução de baixo custo para a remoção de poluentes, embora produzidos sob diferentes condições de pirólise podem ter custos variados, entretanto, há opções para otimizar parâmetros que visem melhorar sua viabilidade econômica. Pode ser derivado de várias fontes de biomassa e adaptado por diferentes métodos de preparação para aumentar sua eficiência de adsorção. Tal versatilidade permite a personalização com base nos tipos específicos de poluentes e concentrações nas águas residuais. O biochar pode contribuir com o sequestro de carbono no solo e permanecer estável por longos períodos. Essa durabilidade no solo pode beneficiar os processos de tratamento de águas residuais, fornecendo um material de adsorção sustentável e também a manutenção da fertilidade do solo.

Cruz (2016) avaliou a capacidade de remoção de íons de Ba (II) em água simulada utilizando a casca da laranja como adsorvente. A aplicação do material foi analisada, primeiramente, sem nenhuma modificação química em sua superfície, tendo sido a casca da laranja lavada, seca e triturada. A partir do planejamento experimental foram realizados 07 ensaios, em que o pH variou entre 3,0, 5,0 e 7,0 e a concentração inicial de adsorvente entre 200, 500 e 800 mg.L⁻¹ a casca da laranja apresentou capacidade máxima de adsorção de 11 ± 3 mg Ba (II) g⁻¹ de casca de laranja. O processo de adsorção em função do tempo foi bem representado pelo modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e a equação de Freundlich apresentou um bom ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. A casca da laranja sem modificações apresentou eficiência de remoção máxima de $78 \pm 4\%$. Por fim, foram realizados tratamentos na superfície da casca da laranja em meio ácido e em meio básico, aplicadas as mesmas condições de pH e concentração inicial do metal determinadas no planejamento experimental citado anteriormente. A modificação com a base apresentou remoção maior que 96% e capacidade de adsorção máxima de 49 mg.g⁻¹ de adsorvente. O tratamento com o ácido não favoreceu o processo e apresentou remoção máxima de 43,52% e

capacidade de adsorção de 8,92 mg.g⁻¹.

Em outro trabalho, Melo *et al.* (2021) avaliaram que frações da *Moringa Oleífera* utilizadas como biossorventes, demonstraram alta eficiência na remoção de metais potencialmente tóxicos, mais precisamente o Ba (II), superando outros métodos de tratamento de efluentes com uma abordagem sustentável. Os autores destacaram os resíduos da *Moringa Oleífera* como alternativa no processo de descontaminação de águas residuais, pelo fato de que essa biomassa possui enorme quantidade de poros e grande área específica, indicando boa capacidade de adsorção. Entre outros materiais que mostraram eficácia na adsorção de metais potencialmente tóxicos, destaques específicos incluem, o estudo da *Moringa Oleífera* na remoção de Pb (II) e Ni (II) em água, cujos resultados demonstraram remoções eficientes da ordem de 99,0 % e 85,8 % respectivamente (Melo, 2021). Ramos, Boina e Paiano, (2019), avaliaram a eficiência adsorptiva da casca de maracujá amarelo (pó), para remoção de íons em efluente real de galvanoplastia, onde os resultados alcançados foram, Cu (93,92 %), Pb (98,86 %), Zn (80,91 %), Ni (72,42 %) e Cr (58,65 %). O bagaço de malte, resíduo da indústria cervejeira, foi utilizado como biochar na avaliação da capacidade de adsorção de cromo (Cr) em soluções aquosas, atingindo como melhor resultado (78,13 ± 0,87 mg.g⁻¹) e o material considerado como potencial para aplicação na adsorção de metais pesados (Geremias *et al.*, 2023).

O uso de biossorventes provenientes de biomassas residuais, subprodutos industriais e adsorventes microbianos, é ambientalmente aceitável e confere sustentabilidade aos processos de remoção de metais potencialmente tóxicos, tendo em vista que apresentam custo baixo e boa capacidade de remoção, fatores que agregam valor ao resíduo. A operação simples e a possibilidade de dessorção dos poluentes adsorvidos, permite o reuso dos biossorventes e também torna o processo de remoção de metais pesados contínuo e sustentável (Jacob *et al.*, 2018; Ojima *et al.*, 2019).

Como pôde ser observado, diferentes materiais biossorventes vêm sendo estudados no processo de adsorção de metais potencialmente tóxicos, incluindo íons Bário. Muitos desses materiais derivados de biomassa têm apresentado resultados promissores como agentes biossorventes. Particularmente, os materiais com composição lignocelulósica têm se destacado dentro dos estudos de biossorção (Chakraborty *et al.*, 2020). Dessa forma, são esperados resultados satisfatórios na investigação do caroço de manga como material biossorvente na remoção de íons Bário.

2.4 Carvão de manga

O Brasil está entre os três principais países produtores de manga (*Mangifera indica* L.) do mundo e produziu em 2021 um total de mais de 1,5 milhões de toneladas dessa fruta. Desse total, foram exportadas 272 mil toneladas, o que representou 18,1% da produção, resultando em divisas da ordem de 51 milhões de dólares na pauta de exportação Brasileira. Os 81,9% restantes da produção ficaram para a comercialização e consumo no mercado interno Brasileiro. A região Nordeste é a principal região produtora de manga do país com 75,2% da produção nacional, sendo o Vale do São Francisco, o eldorado Brasileiro da produção e exportação de manga (EMBRAPA, 2022).

A manga pode ser considerada uma das mais importantes frutas tropicais que compõem a dieta alimentar dos domicílios Brasileiros, alcançando em 2018 um consumo médio per capita ($\sim 1,2$ Kg/ano), com destaque para as regiões Sul e Sudeste ($\geq 1,44$ kg/ano). Em 2021, a área plantada no Brasil foi de aproximadamente 76,9 mil hectares (ha) (EMBRAPA, 2022). Considerada muito produtiva, a variedade *Tommy Atkins* é geralmente eleita pelos produtores para seus plantios. A espécie tem casca de coloração vermelha e se apresenta pobre nos atributos de qualidade de polpa, sabor e ausência de fibras (Pinto, 2002).

A manga é utilizada no mercado de frutas processadas como por exemplo na indústria de sucos e produz um resíduo até então de pouco interesse para reciclagem, o qual tem sido majoritariamente descartado ou queimado. O caroço é o principal resíduo do processamento da manga, sendo abundantemente descartado pela indústria de sucos principalmente devido ao crescimento das atividades do setor de fruticultura. Na região do Triângulo Mineiro, em apenas uma empresa do setor de fruticultura de Araguari, são descartados 1.300 ton/ano (mil e trezentos toneladas por ano) de caroço de manga (Cruz, 2010). Estudos apontaram que o caroço da manga constitui 40% (quarenta por cento) do peso bruto e a caracterização do fruto *in natura* demonstrou que o caroço apresenta porcentagens aproximadas de 18,34% de hemicelulose, 26,6% de lignina e 59,98% de celulose (Cruz *et al.*, 2011; Monteiro *et al.*, 2021).

Nesse sentido, é importante buscar alternativas para o uso deste resíduo, uma vez que na literatura, a maioria dos trabalhos relacionados à manga, gira em torno da qualidade e caracterização das polpas, do aproveitamento dos resíduos produzidos pela indústria como, por exemplo, subprodutos da extração do suco, semente e casca, visando à extração de compostos bioativos (enzimas, compostos fenólicos, carotenóides, vitaminas, pectina) ou da utilização do amido presente na semente da manga pela indústria alimentícia (Oliveira; Rocha; Araújo, 2023).

O caroço é constituído de uma camada externa mais dura, chamada tegumento e pela amêndoa que esta na parte interna (Figura 1). O tegumento é constituído de componentes como celulose, lignina e hemiceluloses, o que leva ao interesse neste material como uma fonte alternativa desses materiais (Cruz *et. al*, 2010).

Figura 1- Estrutura do caroço de manga: tegumento e amêndoa



Fonte: Cruz, 2010.

O caroço de manga é uma biomassa lignocelulósica com uma composição rica em compostos aproveitáveis para várias aplicações, incluindo a biossorção. A composição química do caroço de manga pode variar dependendo da variedade da manga, do método de extração e das condições de cultivo e métodos analíticos empregados. No entanto, em termos gerais, a composição aproximada da celulose/hemicelulose representa em percentuais mássicos cerca de 40-70% do caroço de manga. A celulose é um polissacarídeo estrutural que forma o principal componente da parede celular das plantas, proporcionando resistência e rigidez (Lebaka *et al.*, 2021). A hemicelulose, que é um grupo de polissacarídeos mais amorfo e ramificado que a celulose, contribui para a integridade da parede celular e é menos cristalina que a celulose, tornando-a mais acessível para reações químicas. Já a lignina, um polímero complexo e altamente ramificado que confere rigidez e resistência à parede celular das plantas, compõe aproximadamente 15-20% do caroço de manga. A lignina é crucial para a resistência à degradação biológica e a integridade estrutural do tecido vegetal. Além de celulose, hemicelulose e lignina, o caroço de manga também contém uma variedade de outros componentes, incluindo proteínas, lipídeos, cinzas e extrativos (como compostos fenólicos e terpenos), que juntos representam cerca de 5-10% da composição total. Esses componentes adicionais podem variar significativamente dependendo de fatores específicos de cultivo e processamento (Kaur *et al.*, 2004).

2.5 Estudos de adsorção com o caroço de manga e seus derivados

Diversos trabalhos visando à aplicação de resíduos de frutas como material bioissorvente no tratamento de efluentes estão sendo realizados, incluindo o caroço de manga.

Souza *et al.* (2013), evidenciaram a capacidade de adsorção do caroço de manga *in natura* e modificados quimicamente para a remoção do corante alaranjado de victazol 3R de efluentes contaminados advindos da indústria têxtil. Corantes dessa natureza são utilizados em larga escala nesses tipos de indústria e são comumente tóxicos, mutagênicos e/ou carcinogênicos, além de reduzirem a penetração de luz, comprometendo a fotossíntese da flora aquosa.

As cascas e sementes de quatro cultivares de manga (*Mangifera indica* L.) apresentaram boa capacidade de remoção ou redução íons de Cr (VI) presentes em solução aquosa (Sampaio, 2015).

Wang *et al.* (2022) utilizaram como bioissorvente as sementes de manga para remover Pb (II) e Cd (II) de soluções aquosas. O material avaliado como bioissorvente demonstrou alta capacidade de adsorção para ambos os metais em condições específicas de pH. A adsorção foi rápida, alcançando 93% de Pb (II) e 78% de Cd (II) em apenas 10 minutos. A dessorção com ácido nítrico recuperou mais de 99% do Pb (II) e 88% do Cd (II) adsorvidos, regenerando o bioissorvente com perda mínima de capacidade. Grupos funcionais como carboxila, hidroxila, amina e éter foram identificados como sítios ativos de ligação para os metais.

O tegumento de sementes de manga *in natura* e tratado em meio alcalino foi investigado como adsorvente para remoção do corante safranina em soluções aquosas largamente utilizado em indústrias têxtil. Foram avaliados fatores como pH, concentração inicial, tempo de contato e química de superfície do adsorvente. A amostra tratada em meio alcalino apresentou maior concentração de grupos ácidos. Ambas as amostras apresentaram maior adsorção em pH 10. A adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Nesse estudo o tegumento da semente de manga tratado com álcali foi considerado um adsorvente de baixo custo para a remoção de safranina de soluções aquosas (Malekbala *et al.*, 2012).

Em outro trabalho, Somayajula *et al.* (2012) utilizaram o caroço de manga para a preparação de um carvão ativado considerado de baixo custo, por meio da ativação com ZnCl_2 , visando investigar a remoção de Hg (II) de solução aquosa. O material demonstrou eficácia na adsorção de íons Hg (II) sendo mais eficiente em pH elevado (~10). A adsorção seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem e um modelo de difusão intrapartícula em duas

etapas. Os resultados evidenciaram o caroço de manga como uma alternativa promissora para a remoção eficaz de metais em águas residuais e foram relacionados com a presença de vários grupos funcionais que podem interagir com os contaminantes.

2.6 Bário

O Bário (Ba) é um metal alcalino terroso, isolado pela primeira vez em 1808, apresenta número atômico 56 e massa atômica de 137,33. É sólido em temperatura ambiente, tem consistência macia e sua cor assemelha-se ao branco prateado. É considerado um oligoelemento não essencial com ampla distribuição natural e ocorre naturalmente como uma mistura de sete isótopos, embora existam mais vinte conhecidos, sendo a maioria radioativos (Baltar; Luz, 2003; Verbruggen, Smit; Van Vlaardingen, 2020).

Possui elevados pontos de fusão e ebulição, alta tendência à oxidação e os principais ânions associados a este metal alcalino incluem peróxido, hidróxido, nitrato, carbonato, clorato, cloreto e sulfato (Baltar; Luz, 2003).

Na natureza este elemento é encontrado em combustíveis fósseis, rochas ígneas, feldspato e micas, e compõe aproximadamente 0,05% da crosta terrestre (Verbruggen, Smit; Van Vlaardingen, 2020). As principais ocorrências de Bário se dão em formas combinadas, destacando-se a barita (BaSO_4 - sulfato de Bário) e a witherita (BaCO_3 - carbonato de Bário). Considerada a principal fonte mineral para extração de Bário metálico e seus compostos, a barita pode ser encontrada principalmente em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Quanto à witherita, mineral mais raro e de menor importância econômica, ocorre predominantemente em veios termais vulcânicos, formando soluções sólidas quando associada a carbonatos de outros elementos. (Baltar; Luz, 2003; Martins, 2009).

Quanto ao emprego em atividades econômicas e de produção, a barita, por sua inércia química e densidade elevada, é largamente utilizada em fluídos para perfuração de poços de petróleo. Também é considerada um insumo industrialmente relevante na fabricação de plásticos, vidros, cerâmicas, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, impermeabilizantes, borrachas e outros (Baltar; Luz, 2003).

Os efeitos na saúde associados à exposição a diferentes compostos de Bário dependem da solubilidade desses compostos em água, o que é crucial, pois compostos de Bário solúveis em água, como nitrato de Bário, acetato de Bário, cloreto de Bário e hidróxido de Bário, são nocivos à saúde, enquanto o sulfato de Bário não é, devido à sua insolubilidade, podendo até ser utilizado em contrastes radiológicos. A causa mais frequente de envenenamento por Bário

em humanos é a ingestão na forma de carbonato, devido à sua fácil dissolução no ambiente ácido do estômago (Peana *et al.*, 2021). A contaminação com Bário pode causar sérios sintomas, incluindo náuseas, dor abdominal, vômitos, disenteria, convulsões musculares, problemas cardiovasculares, inflamação grave do trato gastrointestinal e paralisia do sistema nervoso periférico (Fontão *et al.*, 2020).

A presença de Bário também pode ocorrer naturalmente na maioria das águas superficiais, com a concentração dependendo do teor de Bário lixiviado das rochas. Nesse sentido, os valores limites para a concentração de Bário em água potável, água subterrânea, águas doces, águas salinas, efluentes e solos são criteriosamente regulamentados (Graça *et al.*, 2022).

Sabendo que as águas podem conter teores naturais de Bário, oriundos da geologia de uma região e que esses níveis podem ser agravados pelas ações antropogênicas, diversas portarias, normativas e resoluções estabeleceram limites de concentração para este elemento visando potabilidade, emissão de efluentes e teores naturais. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, por meio da Resolução nº 357 de 2005, trata da classificação dos corpos de água, das diretrizes ambientais para seu enquadramento e classifica as águas de acordo com a qualidade necessária para seus usos, estabelecendo para as águas doces o limite máximo de Bário total igual a $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (Brasil, 2005).

Esse mesmo Conselho, em sua Resolução nº 396 de 2008 aborda a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, estipula os limites de concentração para consumo humano [$0,7 \text{ mg.L}^{-1}$] e para recreação [$1,0 \text{ mg.L}^{-1}$] (Brasil, 2008). Quanto ao descarte de efluentes líquidos, o CONAMA estabelece que a presença de Bário não pode ultrapassar $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Brasil, 2011).

Estudos sobre a remoção de Bário ainda são limitados, apesar dos riscos ambientais e à saúde pública. As técnicas convencionais incluem precipitação química, adsorção, troca iônica, coagulação, floculação e flotação. No entanto, métodos inovadores têm mostrado maior eficiência, menores custos e resultados mais rápidos. Destacam-se técnicas sustentáveis que utilizam produtos naturais, frequentemente renováveis e derivados de resíduos sólidos (Graça *et al.*, 2022).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial do caroço de manga modificado na bioadsorção de íons Bário (II) em amostras de efluentes simulados.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar um tratamento em meio alcalino do caroço de manga, para desprotonação de sítios ativos e possíveis melhorias na superfície do material;
- Caracterizar o caroço de manga modificado por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raio X por dispersão de energia;
- Avaliar a adsorção de íons Ba (II) empregando o caroço de manga modificado como material bioadsorvente em relação ao parâmetro pH;
- Avaliar a adsorção de íons Ba (II) empregando o caroço de manga modificado como material bioadsorvente em relação aos parâmetros concentração de Ba (II), tempo de contato e concentração do adsorvente por meio de um planejamento composto central rotacionado;
- Estudar a cinética de adsorção do íon Bário Ba (II) pelo caroço de manga modificado por meio dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedência e preparo do material bioissorvente

O caroço de manga, testado como potencial agente bioissorvente neste trabalho, foi adquirido junto às agroindústrias alimentares de Uberaba – MG. As amostras foram lavadas com água, secas em estufa de ar circulante a 105 °C e trituradas em moinho de facas. Em seguida, foi realizado um tratamento básico (em meio alcalino) com o material vegetal (20,0 g), imergindo-o em solução de NaOH 0,1M por 30 minutos, sendo posteriormente filtrado a vácuo, lavado com água deionizada para retirar o excesso da base e novamente seco em estufa de ar circulante a 50 °C até a umidade permanecer abaixo de 10 %. A granulometria foi padronizada em peneira vibratória e mantida constante em todos os experimentos (60 – 70 mesh). Na Figura 2 são apresentadas amostras moídas do caroço de manga e do caroço de manga modificado em meio básico.

Figura 2- Caroço de Manga (CM) e Caroço de Manga Modificado em meio básico (CMM)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

4.2 Caracterização do caroço de manga

As amostras de caroço de manga (CM) e caroço de manga modificado (CMM) foram analisadas por espectroscopia de infravermelho em um espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier e refletância total atenuada ATR-FTIR (Perkin Elmer) na faixa de 400-4000 cm^{-1} (Figura 3).

Figura 3- Espectrofotômetro de infravermelho ATR-FTIR (Agilent®)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

As amostras de caroço de manga (CM) e caroço de manga modificado (CMM) foram submetidas a uma análise multivariada usando a análise por componentes principais (PCA) (Caixeta *et al.*, 2020; Andrade; Coelho; Uarrota, 2020) no sentido de verificar possíveis diferenças entre os materiais. Para esse estudo, dez análises de IV foram realizadas para cada amostra, sendo então obtido um espectro correspondente à média dessas análises para CM e CMM. Os espectros de IV foram tratados utilizando o Software Orange 3.3.5. Para obtenção da média, os espectros foram normalizados tendo a linha de base corrigida pelo método de Rubberband para eliminar erros provenientes do preparo das amostras e análise dos espectros.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX)

As amostras de caroço de manga (CM) e caroço de manga modificado (CMM) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio (Vega 3 TESCAN) operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários em conjunto com um detector EDX (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra). Para aquisição dos espectros e mapeamento de EDX foi utilizada uma aceleração de voltagem de 20 kV e uma faixa de ampliação de 5020x a 5392x.

4.4 Efluentes simulados

Os efluentes simulados contendo íons Bário foram preparados utilizando o sal nitrato de Bário - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99% de pureza). As quantidades iniciais e finais de íons Bário nas soluções foram medidas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido. As soluções foram preparadas com água ultrapura com condutividade inferior a $5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.5 Experimentos de bioissorção em batelada

Os experimentos de bioissorção seguiram as metodologias propostas por Amaral (2021) e Franco (2023), cujas etapas estão resumidas no fluxograma (Figura 4). Foram realizados em batelada avaliando inicialmente o parâmetro pH dentro dos valores 4, 5, 6, 7, 8 e 9 em triplicata. Após a determinação do pH ótimo de bioissorção de íons Bário pelo caroço de manga tratado em meio alcalino, os parâmetros concentração do adsorvente em um intervalo de 0,84 g.L⁻¹ a 4,0 g.L⁻¹, concentração de íons Ba (II) de 0,5 a 25 mg.L⁻¹ e tempo de contato de 2 a 68 minutos foram otimizados por meio de um delineamento composto central rotacionado (DCCR).

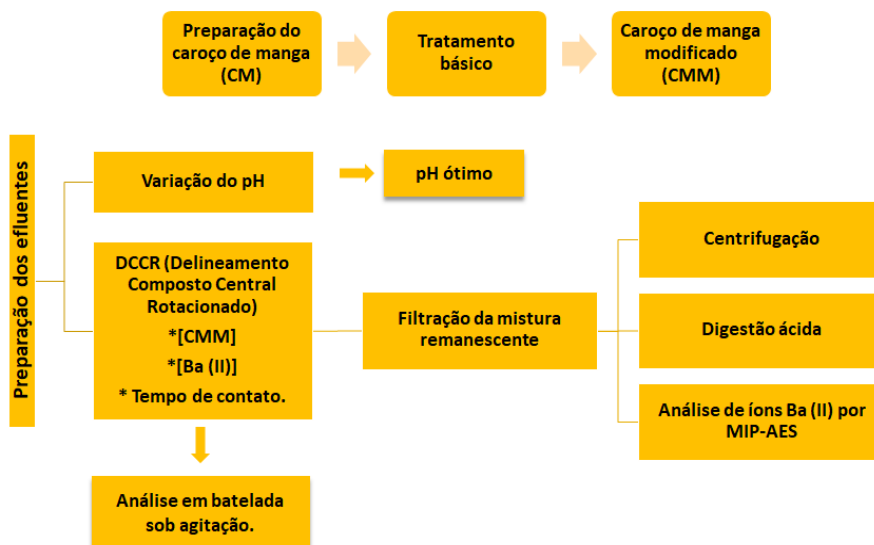
Os resultados foram apresentados em capacidade de adsorção e eficiência de remoção. A quantidade do íon adsorvido (q) e a eficiência de remoção (R) de íons Bário (II) pelo adsorvente foram calculadas através das equações 1 e 2, respectivamente:

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

$$\% R = 100 \cdot \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \quad (2)$$

Onde: q é a capacidade de bioissorção (mg.g⁻¹); C_o é a concentração inicial de íons Ba (II) (mg.L⁻¹); C_f é a concentração final de íons Ba (II) (mg.L⁻¹); m é a massa de adsorvente (g); V é o volume da solução (L); % R é eficiência de remoção em porcentagem.

Figura 4- Fluxograma das etapas de otimização para bioissorção de íons Bário pelo CMM



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

4.5.1 Análise da variável de pH

Para se determinar o pH ideal de bioissorção foram preparadas soluções em béqueres de 50 mL, adicionando-se 18 mL de solução de íons Bário (15 mg.L^{-1}) e 2 mL de solução tampão nos respectivos valores de pH a serem analisados: 4, 5, 6, 7, e 8. Os testes indicaram que para o pH 9 não houve a necessidade de adição de solução tampão. Na sequência, os valores de pH foram conferidos em pHmetro e, quando necessário, pequenos ajustes foram realizados com solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionados 50 mg do caroço de manga modificado em cada béquer ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$).

As suspensões permaneceram sob agitação por 35 minutos em agitadores magnéticos em temperatura ambiente. Após esse período, a mistura final foi filtrada sob pressão reduzida em funis com placa sinterizada. Os filtrados foram transferidos para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados por 15 minutos a 2000 rpm para retirada de material orgânico da solução. O sobrenadante foi novamente transferido para tubos Falcon de 15 mL para posterior digestão ácida. Uma análise sob as mesmas condições, porém contendo apenas água ultrapura sem a adição de nitrato de Bário também foi realizada.

Na etapa seguinte, as soluções resultantes foram submetidas a um processo de digestão ácida. Um volume de 10 mL das soluções foi transferido para tubos de digestão (dimensões 25 mm x 250 mm), seguido da adição de 5 mL de peróxido de hidrogênio (35% v/v) e 5 mL

de ácido nítrico P.A. O meio reacional permaneceu à 150 °C por 30 minutos em bloco digestor. As soluções remanescentes foram transferidas para um balão volumétrico de 50 mL e o volume do balão completado com água ultrapura. Por fim, a concentração de íons Bário presente nas amostras foi mensurada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES).

4.5.2 Planejamento composto central rotacionado (DCCR)

Após a otimização do parâmetro pH (Item 4.5.1), as variáveis concentração do adsorvente (4,0, 3,5, 2,5, 1,5 e 0,5 g.L⁻¹), a concentração de Ba (II) (25, 20, 12,5, 5,0 e 0,5 mg.L⁻¹) e o tempo de contato (68, 55, 35, 15 e 2 minutos) foram otimizadas por meio de um planejamento composto central rotacionado. O sistema foi desenvolvido em batelada sob agitação, com granulometria do adsorvente constante (60 - 70 mesh) e em temperatura ambiente. O DCCR foi realizado com dois níveis, inferior (-1) e superior (+1), além de um ponto médio e dois pontos adicionais para cada parâmetro denominados de $+\alpha$ e $-\alpha$ totalizando 17 experimentos.

As condições realizadas em cada experimento no delineamento composto central rotacionado para a biossorção de íons Ba (II) estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Delineamento experimental

Análises	Tempo (min)	Concentração de caroço de manga (g.L ⁻¹)	Concentração de íon Ba(II) (mg.L ⁻¹)
1	15 (-1)	1,5 (-1)	5 (-1)
2	15 (-1)	1,5 (-1)	20 (+1)
3	15 (-1)	3,5 (+1)	5 (-1)
4	15 (-1)	3,5 (+1)	20 (+1)
5	55 (+1)	1,5 (-1)	5 (-1)
6	55 (+1)	1,5 (-1)	20 (+1)
7	55 (+1)	3,5 (+1)	5 (-1)
8	55 (+1)	3,5 (+1)	20 (+1)
9	2,0 ($-\alpha$)	2,5 (0)	12,5 (0)
10	68 ($+\alpha$)	2,5 (0)	12,5 (0)

11	35 (0)	0,84 (- α)	12,5 (0)
12	35 (0)	4,0 (+ α)	12,5 (0)
13	35 (0)	2,5 (0)	0,5 (- α)
14	35 (0)	2,5 (0)	25 (+ α)
15	35 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)
16	35 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)
17	35 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

As soluções para cada um dos experimentos mostrados na Tabela 1 foram preparadas em béqueres de 50 mL, adicionando-se 18 mL de solução de íons Bário na concentração a ser testada e 2 mL de solução tampão no respectivo valor de pH otimizado.

Após tempo de contato para cada experimento, a mistura final foi filtrada sob pressão reduzida em funis com placa sinterizada. Os filtrados foram transferidos para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados por 15 minutos a 2000 rpm para retirada de material orgânico da solução. O sobrenadante foi novamente transferido para tubos Falcon de 15 mL para posterior digestão ácida. O procedimento de digestão ácida foi o mesmo descrito anteriormente no item 4.5.1. Em seguida, a concentração de íons Bário presente nas amostras foi mensurada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES).

4.6 Estudo dos modelos cinéticos

4.6.1 Efeito da variação do tempo de contato

Os estudos dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula se deram a partir da variação do efeito do tempo de contato mantendo-se os demais parâmetros constantes. Soluções foram preparadas em béqueres de 50 mL, adicionando-se 18 mL da solução padrão de Bário com concentração previamente otimizada e 2 mL da solução tampão em pH ótimo. Em seguida, foi adicionada a biomassa dentro da concentração ótima determinada no item 4.5.2. Os tempos de contato analisados foram 1,25, 2,5, 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos sob agitação em agitadores magnéticos em temperatura ambiente.

Após tempo de contato para cada experimento, a mistura final foi filtrada sob pressão

e reduzida em funis com placa sinterizada. Os filtrados foram transferidos para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados por 15 minutos a 2000 rpm para retirada de material orgânico da solução. O sobrenadante foi novamente transferido para tubos Falcon de 15 mL para posterior digestão ácida. O procedimento de digestão ácida foi o mesmo descrito no item 4.5.1. Em seguida, a concentração de íons Bário presente nas amostras foi mensurada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES).

4.6.2 Cinéticas de adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados a partir da determinação da capacidade de adsorção do íon Ba (II) pelo material adsorvente (caroço de manga) dentro de um intervalo entre 1,25 min e 120 min. Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula segundo Ho (2004), Ho e McKay (1999) e Imran *et al.* (2017) respectivamente, foram usados para avaliar os dados experimentais.

A equação que descreve o modelo de pseudo primeira ordem está representada a seguir:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (3)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem. O modelo proposto é descrito por uma equação de reta onde o coeficiente linear é igual ao $\log q_e$ e o coeficiente angular é igual a $-k_1/2,303$. O modelo só foi considerado adequado se o valor q_e for próximo ao valor encontrado experimentalmente, independente se o coeficiente de correlação R^2 seja elevado com valores próximos a 1.

A equação que descreve o modelo de pseudo-segunda ordem está representada a seguir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4)$$

onde, $h = k_2 \cdot q_{e2}$ ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pode ser relacionada à velocidade inicial do processo de adsorção quando $t \rightarrow 0$ e k_2 é a constante de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

O modelo de difusão intrapartícula também foi estudado neste trabalho e é representado pela seguinte equação:

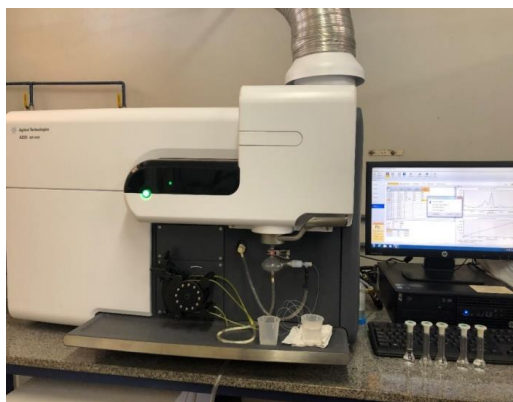
$$q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C \quad (5)$$

onde, K_i é a constante de velocidade de adsorção ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$) para o modelo de difusão intrapartícula obtido através do coeficiente angular do gráfico linear de q_t em função de $t^{1/2}$ e C é o coeficiente de difusão, encontrado a partir do coeficiente linear da curva.

4.6.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES)

As concentrações iniciais e após o processo de bioadsorção de íon Bário foram determinadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES 4200, Agilent Technologies) (Figura 5), com um fluxo de gás de plasma de 20 L.min^{-1} e um fluxo de gás auxiliar de $1,5 \text{ L.min}^{-1}$ nas mesmas condições estabelecidas por Franco (2023). O fluxo do gás nebulizador foi controlado por computador através de um controle de fluxo de massas preciso no intervalo de $0,3\text{--}1,0 \text{ L.min}^{-1}$. A taxa da bomba foi de 15 rpm e a taxa de captação da amostra de $1,2 \text{ mL.min}^{-1}$ por 30 s. O duto foi lavado com água deionizada por 10 s no intervalo de cada amostragem. O comprimento de onda para as análises de íons Ba (II) foi de 283,305 nm. Os dados medidos foram amostrados e processados usando o software Agilent MP Expert (Microwave Plasma Instrument Software Version 1.5.0.6545).

Figura 5- Equipamento Agilent MP-AES 4200



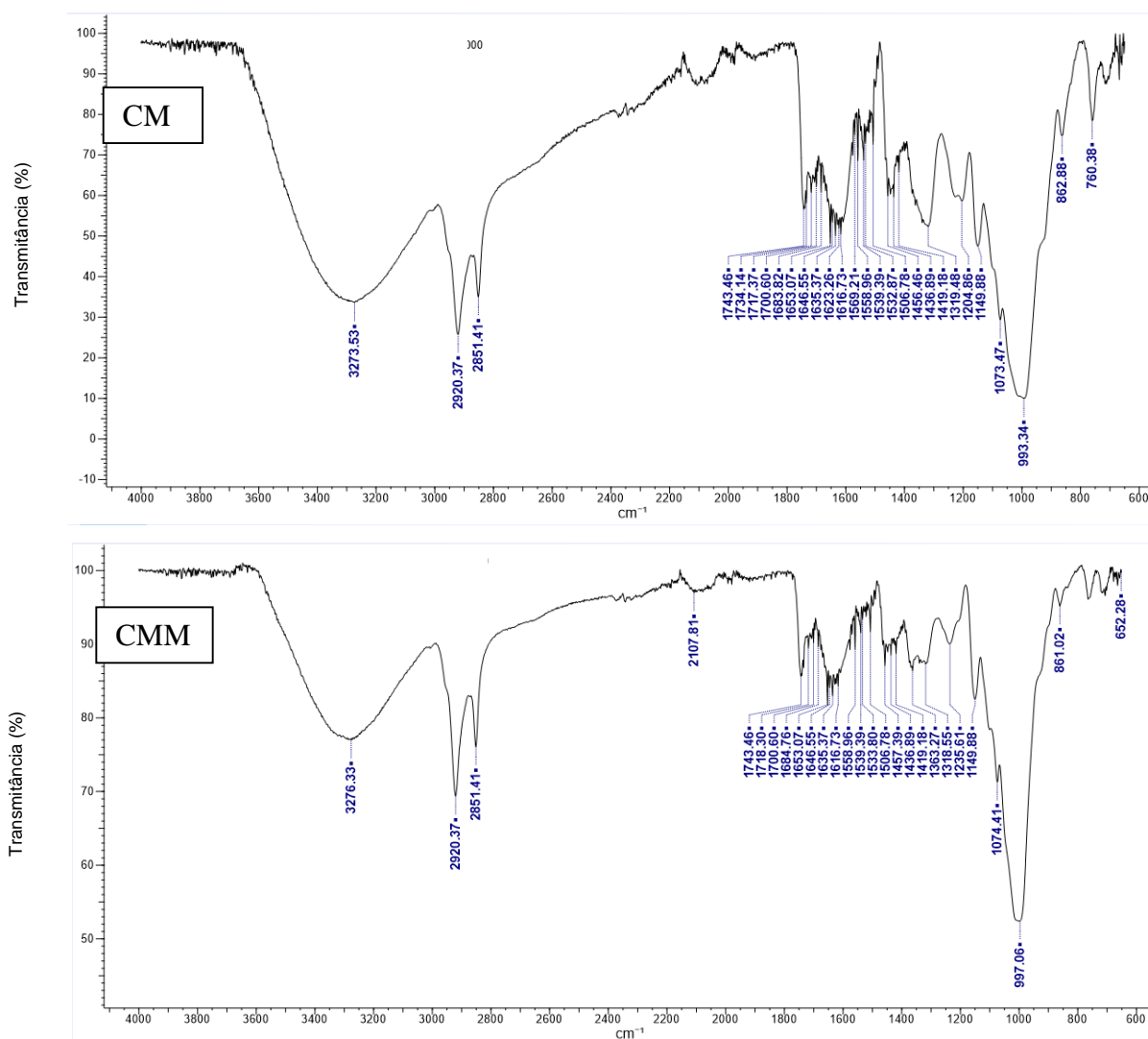
Fonte: Franco, 2023.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do caroço de manga e caroço de manga modificado por espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para o caroço de manga (CM) e caroço de manga modificado (CMM) estão apresentados na Figura 6. As regiões dos espectros de 600 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} foram analisadas para determinar os possíveis grupos funcionais presentes nas superfícies dos materiais.

Figura 6- Espectros de IVTF do CM e CMM



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

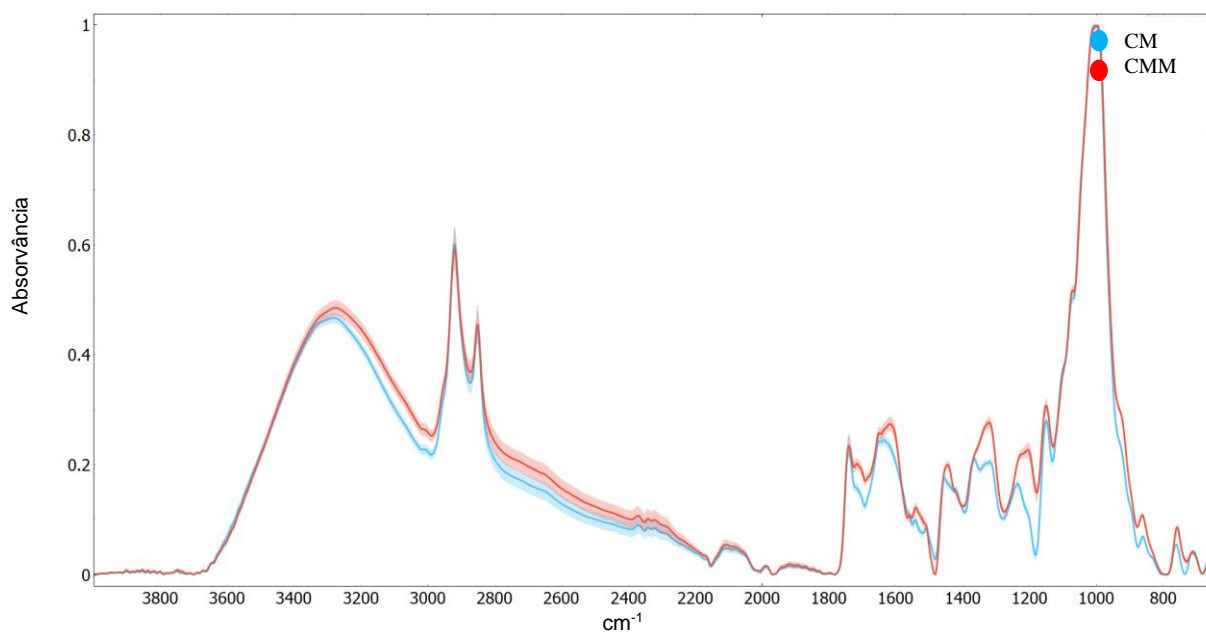
Os espectros de infravermelho das amostras CM e CMM apresentaram bandas de absorção em 3273 cm^{-1} e 3276 cm^{-1} indicando o estiramento axial de grupos hidroxila ($-\text{OH}$)

nos materiais. Em 2920 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} podem ser observadas as bandas de absorção relacionados com o estiramento axial de ligações C-H de grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metilênicos ($-\text{CH}_2-$). As bandas observadas na região de 1700 cm^{-1} a 1743 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento axial de grupos carbonílicos ($\text{C}=\text{O}$) provenientes de grupos cetona, aldeído, ácido carboxílico e éster. As bandas detectadas entre 1506 cm^{-1} a 1653 cm^{-1} foram relacionadas com as ligações $\text{C}=\text{C}$ alifáticas e aromáticas. As absorções encontradas nos espectros de CM e CMM em 993 cm^{-1} , 997 cm^{-1} , 1073 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} , 1204 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} foram associadas ao estiramento axial C-O. As bandas de absorção encontradas nos espectros de IV para o CM e CMM correspondem com a composição química do caroço de manga constituído por celulose, hemicelulose e lignina (Cruz *et al.*, 2010; Monteiro *et al.*, 2021). Além disso, os grupos funcionais encontrados nesse trabalho estão de acordo os resultados observados por Malekbala *et al.* (2012) e Somayajula *et al.* (2012) quando analisaram por IV a semente de manga tratada em meio alcalino e o carvão ativado preparado a partir do caroço de manga, respectivamente.

Outros estudos que caracterizaram materiais de origem agroindustrial e com natureza lignocelulósica por IV também evidenciaram as bandas de absorção nas mesmas regiões daquelas encontradas nesse estudo (Rai *et al.*, 2016, Bello *et al.*, 2019, Olufemi; Otolorin, 2017, Giri *et al.*, 2021).

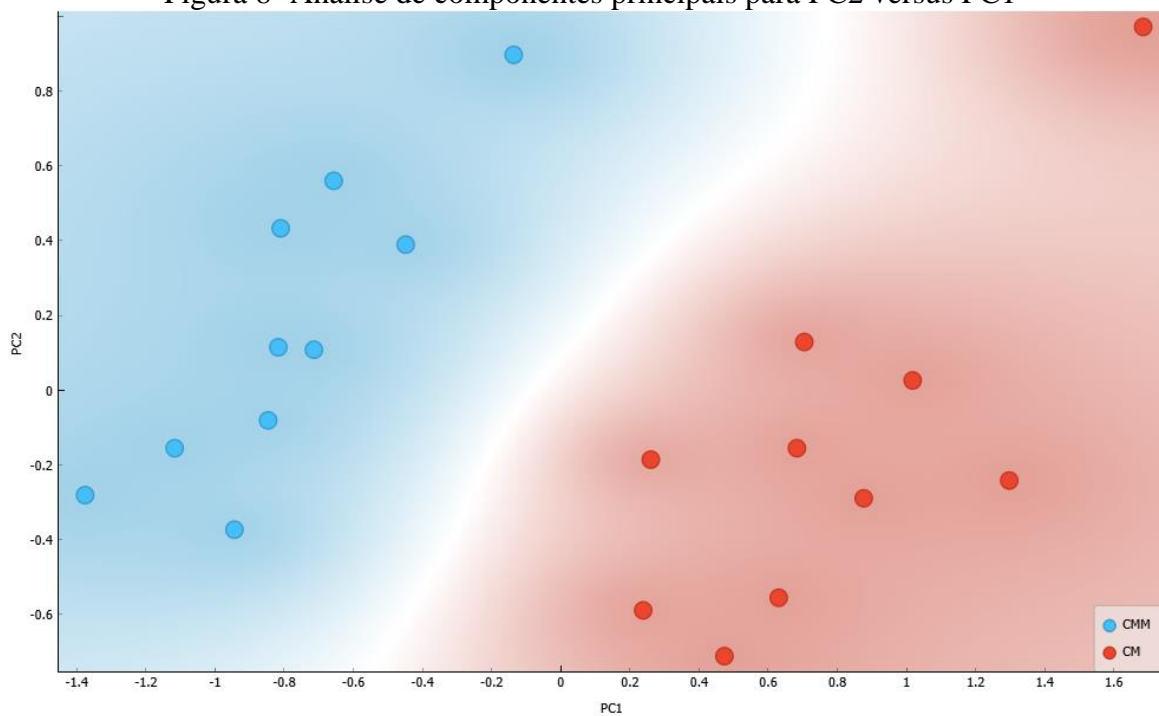
Quando os espectros de IV do CM e CMM são observados, pequenas diferenças em algumas regiões dos espectros podem ser verificadas visualmente, sugerindo que os materiais são estruturalmente distintos. Entretanto, para confirmar possíveis diferenças, o modelo exploratório de análise de componentes principais (PCA) a partir dos espectros de IV do CM e CMM foi aplicado. Para isso, os espectros de IV médios de CM e CMM com seus respectivos desvios padrão foram obtidos e estão apresentados na Figura 7. Com os espectros sobrepostos as regiões que evidenciaram maior diferença entre os espectros ficam mais evidentes. Na Figura 8 está apresentado o gráfico obtido pelo modelo de análises de componentes principais (PCA) que demonstra a separação dos materiais em dois grupos bem distintos: um sendo o caroço de manga (CM) e o outro o caroço de manga modificado em meio alcalino (CMM).

Figura 7- Média representativa dos espectros de IV para o CM e CMM



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 8- Análise de componentes principais para PC2 versus PC1



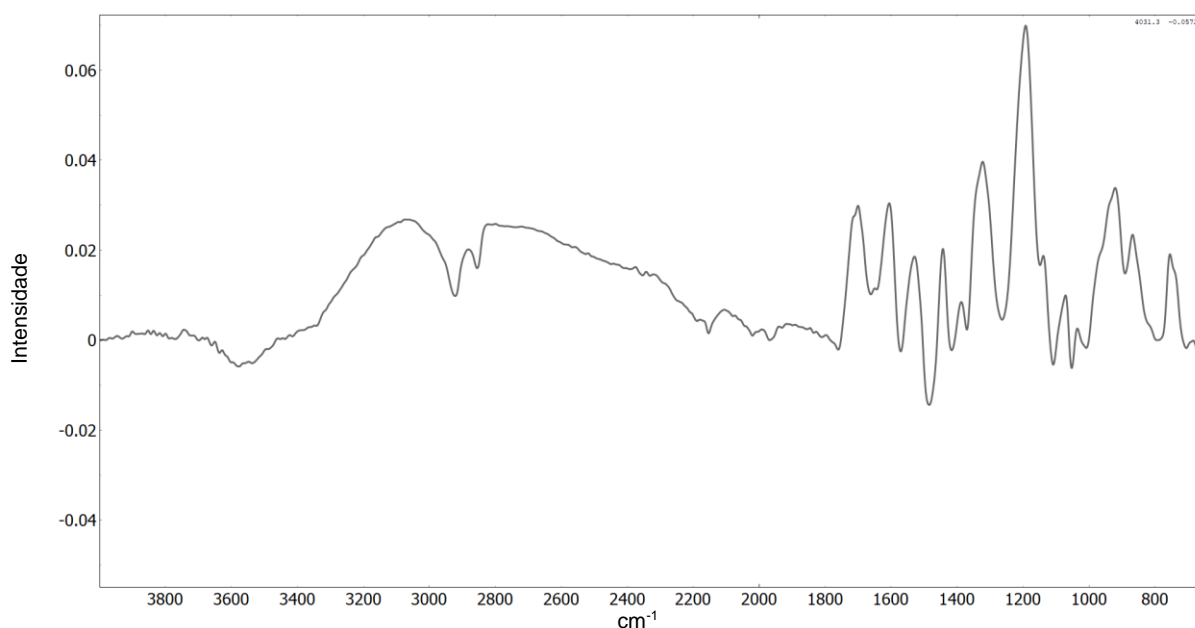
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Com a análise de componentes principais (PCA) foi possível separar amostras de CM e CMM em dois grupos distintos evidenciando que os materiais investigados apresentam diferenças nas suas estruturas. O modelo PCA foi construído a partir de dois componentes

principais, atingindo 89% de variância explicada, sendo 70,67% de contribuição para PC1 e 18,81% de contribuição para PC2. A Figura 7 representa o modelo em duas dimensões PC2 versus PC1. É importante ressaltar que a exploração dos dados obtidos por IV permitiu separar os dois grupos com um número reduzido de PC's, e ao mesmo tempo, foi possível obter uma reposta capaz de explicar a maior parte da variância dentro das variáveis observadas. Estudos mostram que a espectroscopia por IVTF associada a análises multivariadas como o PCA é capaz de identificar mudanças químicas em biomassas submetidas a diferentes tratamentos (Andrade; Coelho; Uarrota, 2020).

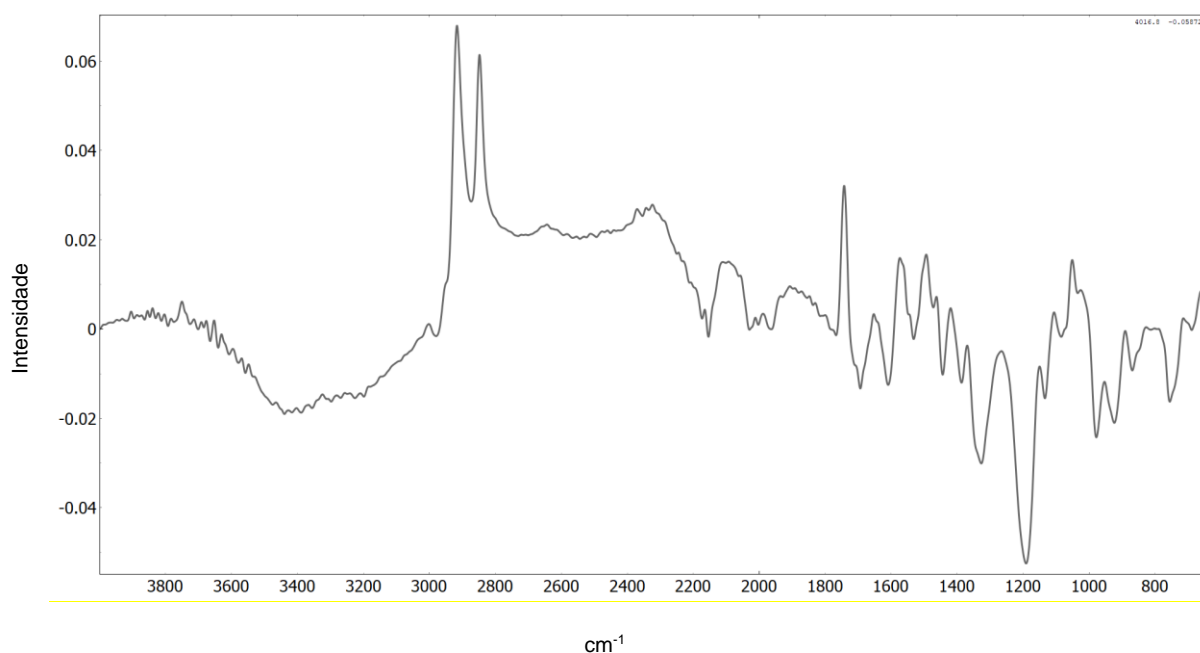
Nas Figuras 9 e 10 estão apresentados os gráficos com as bandas de absorção que indicaram diferenças entre as amostras e que explicam as variâncias observadas em cada componente principal.

Figura 9- Bandas de absorção com maior contribuição para PC1



Os modos vibracionais em 3067 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1714 cm^{-1} , 1607 cm^{-1} , 1321 cm^{-1} , 1191 cm^{-1} foram os que mais contribuíram para a variância determinada em PC1.

Figura 10- Bandas de absorção com maior contribuição para PC2



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Os modos vibracionais em 2915 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} , 1572 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} e 1191 cm^{-1} foram os que mais contribuíram para a variância determinada em PC2.

Pelo modelo de PCA aplicado aos espectros de IV do CM e CMM foi possível verificar que os materiais apresentam perfis químicos diferentes. Dessa forma, pela análise de PCA é possível inferir que o tratamento alcalino realizado com o caroço de manga promoveu mudanças na sua estrutura diferindo do caroço de manga não tratado, o que contribui positivamente para o processo de adsorção.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX)

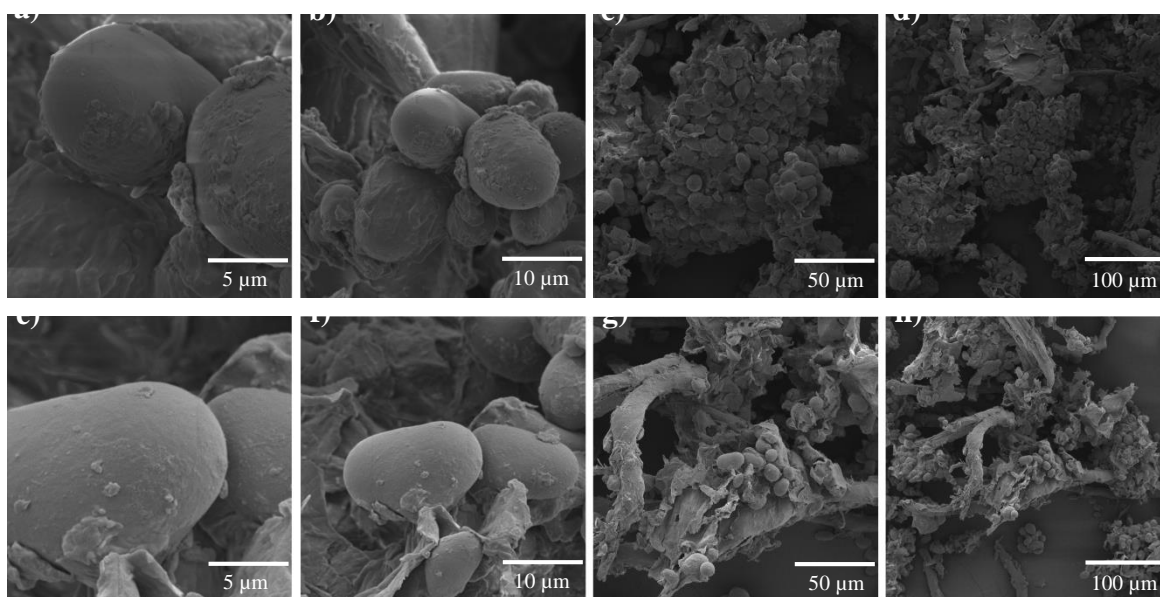
As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do caroço de manga e do caroço de manga modificado em meio alcalino estão apresentadas na Figura 11. As análises de MEV foram obtidas em diferentes ampliações (500x até 10000x) para analisar a morfologia da superfície das amostras e detectar diferenças entre as mesmas. Os dados de MEV para o CM e CMM indicam uma superfície de natureza complexa, heterogênea, irregular e com porosidade.

Comparando-se as imagens g) e h) do CMM e as imagens c) e d) do CM (Figura 11), é

possível perceber que após o tratamento alcalino, houve maior exposição do material biossorvente melhorando a área de superfície. Diferentes tamanhos de cavidades também podem ser observadas nas imagens g) e h) do CMM e c) e d) do CM (Figura TT).

No trabalho de Moses e Ehimwiohen (2019), a casca da semente de manga ativada com hidróxido de potássio (KOH) por 48 horas quando analisada por MEV apresentou elevado número de poros abertos, com tamanhos variados e formas irregulares. Essas características corroboram com aquelas encontradas neste trabalho com o caroço de manga modificado com hidróxido de sódio e podem favorecer a interação entre os íons de metais livres na solução e o biossorvente.

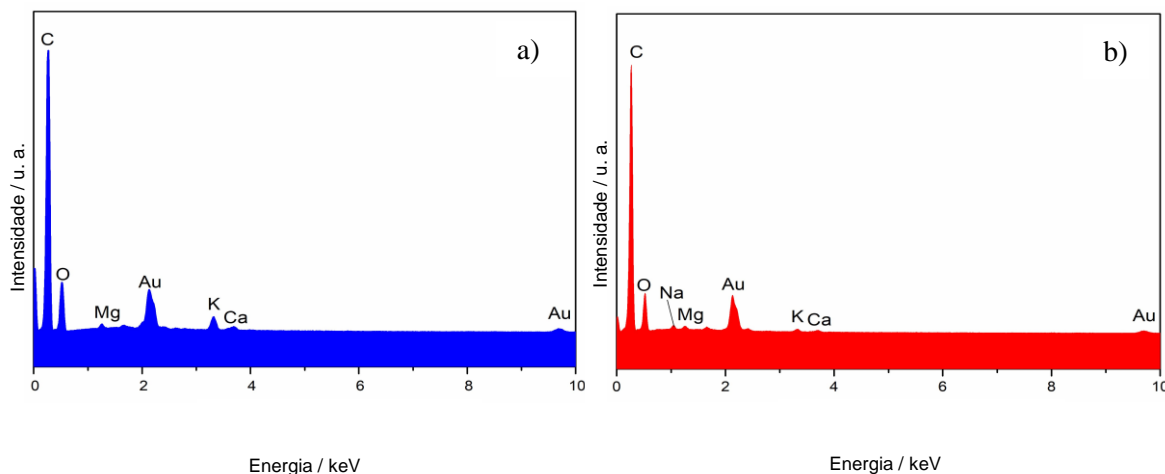
Figura 11- Imagens de MEV das amostras CM (a – d) e CMM (e – h) (imagem de elétrons secundários, parâmetros: tensão de aceleração = 5 kV; distância de trabalho: (a – d) 13,68 mm, (e – h) 15,03 mm; ampliação: (a, e) $\times 10.000$, (b, f) $\times 5.000$, (c, g) $\times 1.000$) e (d, h) \times



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Os espectros de raio X por dispersão de energia (EDX) das amostras CM e CMM estão representados na Figura 12. Nas análises por EDX do CM e CMM podem ser observados os elementos carbono (C) e oxigênio (O) os quais correspondem com a natureza lignocelulósica das amostras. Além desses, os elementos magnésio (Mg), potássio (K) e cálcio (Ca) também foram detectados. No espectro EDX do caroço de manga tratado em meio alcalino com NaOH, pode ser observado a presença do elemento sódio (Na), que mostra a ativação do material com a base. Esse elemento não foi presente na amostra de caroço de manga não tratada.

Figura 12- Espectros de raios X por dispersão de energia (EDX) das amostras (a) CM e (b) CMM



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

A análise de mapeamento EDX evidenciou uma relação de carbono/oxigênio média igual a 2,85 e 3,80 para as amostras CM e CMM, respectivamente. A relação não uniforme da relação C/O entre as amostras é mais uma evidência que há diferenças nas suas estruturas. O elemento ouro (Au) está presente nos espectros EDX devido ao recobrimento das amostras por nanopartículas de ouro para a realização das análises.

Dentro das análises por MEV e mapeamento EDX foram observadas variações entre as amostras indicando possíveis diferenças entre o CM e CMM. Pela análise de componentes principais (PCA) a partir dos espectros de IV das amostras, foi constatada a diferenciação entre os materiais. A partir desse ponto, os estudos de bioadsorção foram conduzidos com o CMM pelo fato de que é bem conhecido que os bioadsorventes modificados em meios ácidos ou alcalinos têm apresentado maior eficiência de remoção e capacidade de bioadsorção de poluentes em águas contaminadas em comparação aos não modificados (Mergbi *et al.*, 2023, Yadav *et al.*, 2024).

5.3 Efeito da variação do pH

O estudo do pH e seu efeito na bioadsorção de íons Ba (II) foi realizado por meio de uma análise univariada com o caroço de manga modificado (CMM). Foram analisados os valores de pH 4, 5, 6, 7, 8 e 9. As demais condições das análises foram mantidas constantes como segue: concentração de íons Ba (II) = 15,0 mg.L⁻¹, concentração de CMM = 1,5 g.L⁻¹, tempo de contato = 35 minutos e temperatura ambiente.

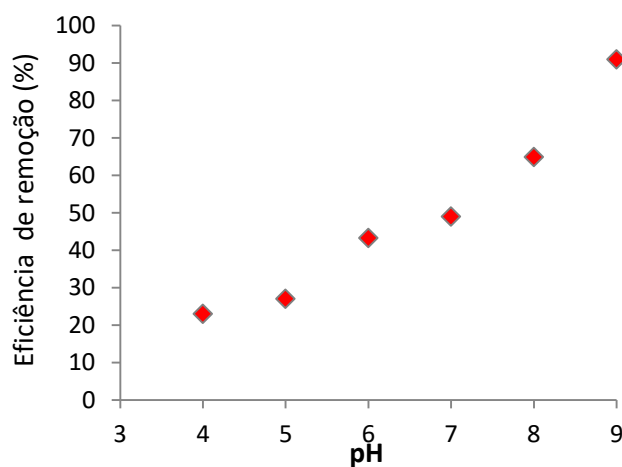
Os resultados obtidos de eficiência de remoção (%R) e capacidade de bio sorção (q) para os diferentes valores de pH para o caroço de manga modificado (CMM) estão apresentados na Tabela 2, assim como nos Gráficos 1 e 2.

Tabela 2- Eficiência de remoção e capacidade de bio sorção de Ba (II) em função do pH para caroço de manga

pH	Eficiência de remoção (R) (%)	Capacidade de bio sorção (q) (mg.g ⁻¹)
4	23,00 ± 4,00	1,38 ± 0,24
5	27,00 ± 3,33	1,62 ± 0,20
6	49,00 ± 0,50	2,63 ± 0,03
7	53,22 ± 0,22	2,94 ± 0,01
8	64,89 ± 1,70	3,89 ± 0,10
9	91,00 ± 1,78	5,46 ± 0,11

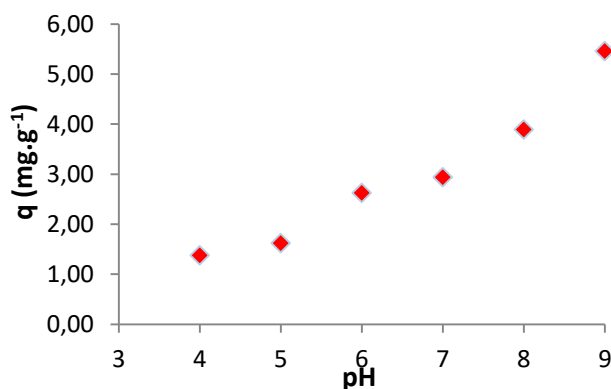
Fonte: Dados da pesquisa, 2024..

Gráfico 1- Eficiência de remoção de íons Ba (II) em função do pH



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Gráfico 2- Capacidade de bioissorção de íons Ba (II) em função do pH



Fonte: Dados da pesquisa, 2024..

Analisando a correlação dos resultados obtidos e o pH, pode-se observar que a variação crescente favoreceu o processo de bioissorção de íons Ba (II) pelo CMM (Gráficos 1 e 2). Particularmente em pH = 9, foram observados os maiores valores de eficiência de remoção (91,00 %) e capacidade de bioissorção (5,46 mg.g⁻¹).

Em valores de pH abaixo de 6 foram encontradas as mais baixas eficiências de remoção e capacidade de adsorção. Esses resultados estão possivelmente relacionados a uma maior competição entre os íons Ba (II) e os íons H₃O⁺ presentes na solução, o que pode explicar a redução na capacidade de bioissorção do material (Melo; Ferreira; Begnini, 2013).

Segundo Silva *et al.* (2013), em valores de pH mais baixos, os grupos ácidos não estão ionizados, o que dificulta a interação entre os íons metálicos e o material. De modo contrário, em faixas de pH mais altas e moderadamente alcalinas, a desprotonação dos grupos funcionais ácidos presentes é favorecida, mantendo mais sítios ativos carregados negativamente e ampliando a interação com os íons positivos na solução, aumentando a eficiência do processo (Melo; Ferreira; Begnini, 2013). Cabe ressaltar que a eficiência de bioissorção mais alta (em pH = 9) não está relacionada à precipitação de Ba (II) na forma de seu hidróxido – Ba(OH)₂, mas sim com a bioissorção pelo material. Tendo em vista o produto de solubilidade do hidróxido de Bário Ba(OH)₂ (K_{ps} = 5 x 10⁻³) e a concentração de íons Ba (II) igual a 15 mg.L⁻¹ (1,09 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹), a precipitação de íon Ba (II) se dará em valores de pH acima de 13.

Analisando trabalhos que estudam os processos de adsorção de metais potencialmente tóxicos podemos observar que valores ótimos de pH podem ser encontrados entre (~6) e (~10). Cavalcante *et al.* (2019) em seu trabalho investigou a remoção de íons Cd (II) por bioissorção em efluente sintético, considerando o pH como fator de importante contribuição no processo e Volesky (2004), neste trabalho utilizou biomassas provenientes de resíduos da indústria

alimentícia e conduziu o experimento em 02 faixas distintas de pH (entre 5 e 6 aproximadamente) e embora tenha havido remoção significativa da ordem de 47,25% em uma das amostras (Biomassa 2), o melhor resultado na mesma amostra, mantidas as concentrações e o tempo de contato foi obtido em pH mais elevado, igual a 6. No trabalho de Mota *et al.* (2020), argilas de chocolate b, natural (ACN) e modificadas termicamente (ACMT), foram testadas para remoção de íons de Pb (II) em soluções efluentes simuladas com concentrações 10, 30 e 50 mg.L⁻¹ e pH 3, 4 e 5. Os resultados demonstram que os melhores percentuais de remoção (ACN = 99,44%) e (ACMT = 98,83%) e de capacidade de adsorção (q) (ACN = 3,36 mg.g⁻¹) e (ACMT = 6,79 mg.g⁻¹), foram obtidos na maior faixa de pH (5). Souza *et al.* (2012) investigaram a remoção de Cr (III) utilizando casca de laranja, tanto em sua forma natural quanto após modificações químicas com solução de NaOH e outra com NaOH e ácido cítrico. O tratamento químico melhorou as propriedades adsorventes dos materiais, destacando-se a modificação com NaOH. Os testes incluíram o uso da casca, do bagaço e da combinação de ambos e constatou-se que a casca apresentou isoladamente maior capacidade de adsorção do metal analisado. No estudo observou-se que as maiores taxas de adsorção para o Cr (III) ocorreram em pH 6,0. Segundo os autores, isso se deve ao fato de que, em pH mais baixo, os grupos funcionais da biomassa são protonados, adquirindo carga positiva, o que desfavorece a adsorção do metal. Já o aumento do pH promove o desprotonamento desses grupos, conferindo-lhes carga negativa e aumentando a interação com o íon. Os resultados deste estudo indicaram maior eficiência de remoção de íons Ba (II) pelo (CMM) em pH igual a 9. Revisando a literatura, não foram encontrados até então, trabalhos avaliando a biossorção de Ba (II) com o caroço de manga para comparação do pH. No entanto, podemos observar o emprego de diversos resíduos agrícolas e de animais, além de subprodutos industriais modificados quimicamente ou não, e ainda, o biocarvão obtido de vários produtos também têm sido testados como adsorventes na remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos em águas e uma faixa de pH ótimo ainda mais ampliada, entre 1 e 9, a depender do binômio biossorvente empregado e tipo de íon metálico avaliado (Ge; Li, 2018). Nesse sentido, o valor de pH encontrado neste trabalho está dentro do observado em outros estudos.

5.4 Delineamento composto central rotacionado (DCCR)

Após a otimização do pH (9,0), por meio de um delineamento composto central rotacionado (DCCR) foram otimizados os parâmetros concentração do adsorvente, concentração do adsorvato e tempo de contato em temperatura ambiente.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores testados para cada variável, bem como a eficiência de remoção encontrada para cada análise na biossorção de íons Ba (II) pelo CMM.

Conforme demonstrado na Tabela 3, os melhores resultados no que tange ao percentual de remoção (valores superiores a 85,0%), ocorreram com tempos de contato \geq a 35 minutos, concentração de adsorvente \geq a 2,5 g.L⁻¹ e concentração de íons Ba (II) \leq a 12,5 mg.L⁻¹.

Tabela 3- Resultados obtidos no DCCR para a biossorção de íons Ba (II) pelo CMM

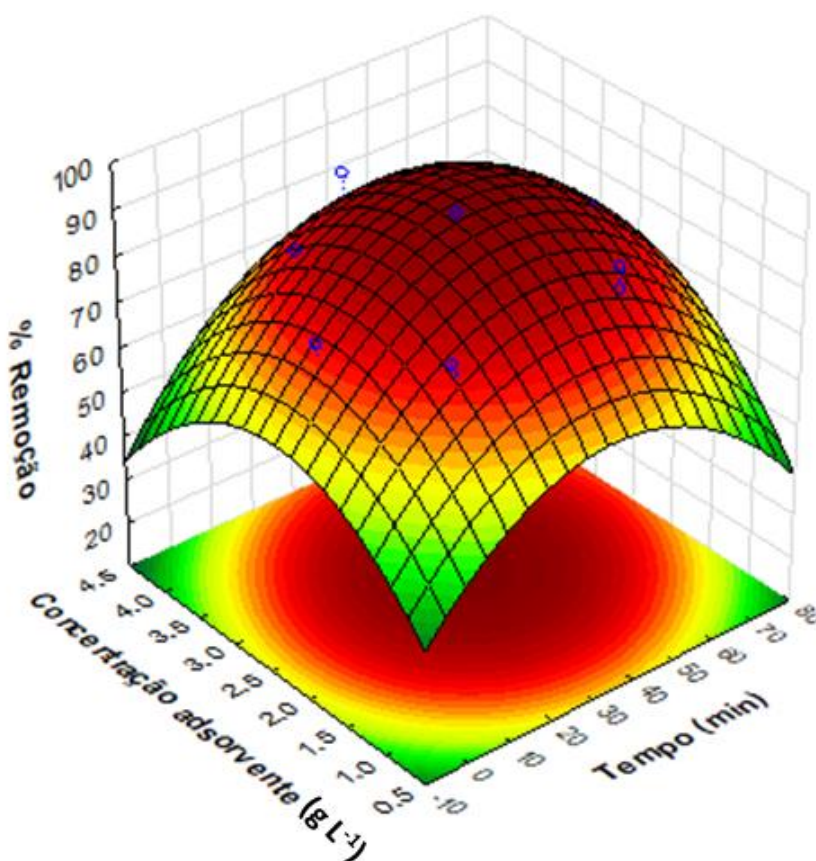
Análises	Tempo (min)	Concentração de Caroço de manga (g.L ⁻¹)	Concentração de íon Ba (II) (mg.L ⁻¹)	% Remoção
1	15	1,5	5	77,0
2	15	1,5	20	79,8
3	15	3,5	5	68,0
4	15	3,5	20	81,8
5	55	1,5	5	79,0
6	55	1,5	20	83,8
7	55	3,5	5	92,0
8	55	3,5	20	84,0
9	2,0	2,5	12,5	77,2
10	68	2,5	12,5	85,6
11	35	0,84	12,5	63,2
12	35	4,0	12,5	96,0
13	35	2,5	0,5	90,0
14	35	2,5	25	75,8
15	35	2,5	12,5	90,8
16	35	2,5	12,5	80,0
17	35	2,5	12,5	90,4

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Para a otimização do processo foram gerados gráficos tridimensionais de superfície de resposta tendo no plano duas variáveis de controle e no eixo ortogonal espacial a variável de resposta, às quais relacionam tempo e concentração de adsorvente (Gráfico 3), tempo e concentração de íons Ba (II) (Gráfico 4) e concentração de adsorvente e concentração de íons Ba (II) (Gráfico 5). No Gráfico 6 é apresentado o Diagrama de Pareto.

Os Gráficos 3 e 4 indicam que as maiores eficiências de remoção ocorreram quando o tempo de contato foi próximo de 40 minutos, a concentração de adsorvente em torno de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ e a concentração de íons Ba (II) próxima de $17,0 \text{ mg.L}^{-1}$. O Gráfico 5 também confirma essa relação entre as concentrações de adsorvente e íons Ba (II). Esses resultados observados nos gráficos de superfície estão de acordo com os valores da Tabela 3 que definem como condições otimizadas o tempo de contato de 38 minutos, concentração de adsorvente de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ e concentração de íons Ba (II) de $17,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Assim, por meio dos gráficos de superfície de resposta foi possível estabelecer os pontos ótimos para cada variável estudada no DCCR.

Gráfico 3- Superfície de resposta em função das variáveis concentração de adsorvente e tempo



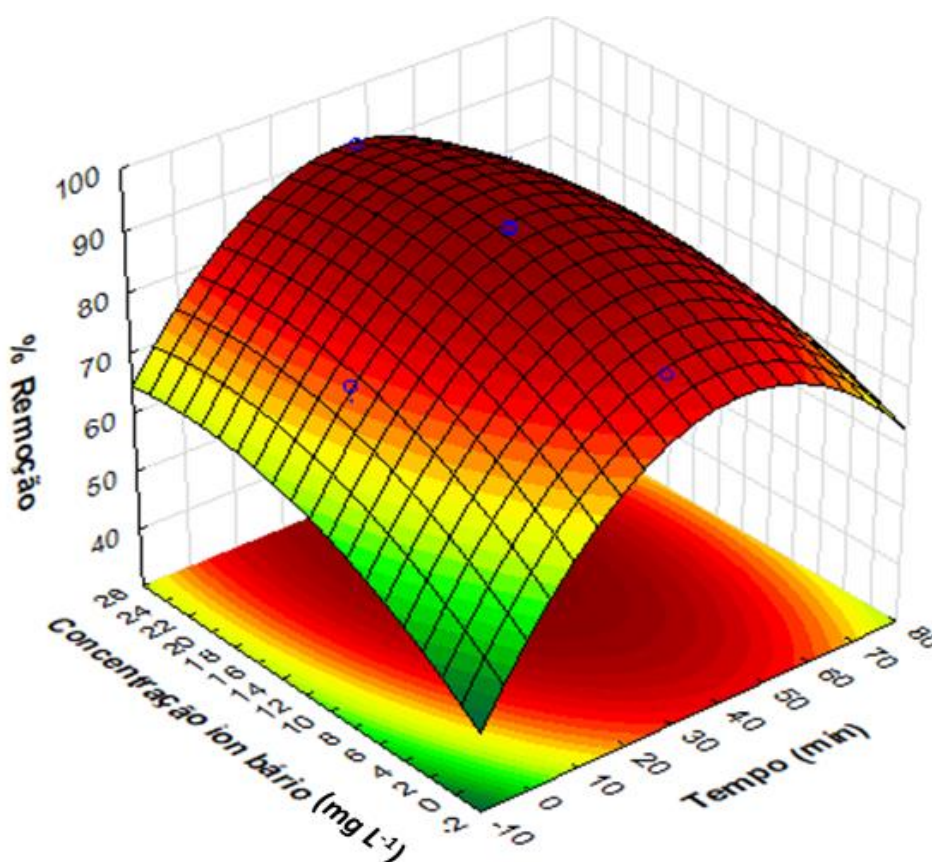
Fonte: Dados da pesquisa, 2024..

O Gráfico 3 corrobora com o diagrama de Pareto (Gráfico 6) posteriormente apresentado, em que a influência quadrática da concentração do adsorvente e do tempo são evidenciadas pelas curvas parabólicas nos seus correspondentes eixos. No eixo da concentração do adsorvente observa-se que o aumento da porcentagem de remoção de íons Bário (II) é efetivo do nível inferior até valores médios, indicando que o incremento do número de sítios ativos do

material biossorvente favorece a remoção do referido íon. Entretanto, para valores médios até o nível superior observa-se o decréscimo da porcentagem de remoção do íon Bário, o que pode ser explicado pelo aumento das interações intermoleculares indesejadas entre os sítios ativos, resultando na redução da remoção do íon Bário.

A superfície obtida para a remoção do íon Bário em função da concentração do íon Bário e do tempo é apresentada no Gráfico 4.

Gráfico 4- Superfície de resposta em função das variáveis concentração do íons Ba (II) e do tempo



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

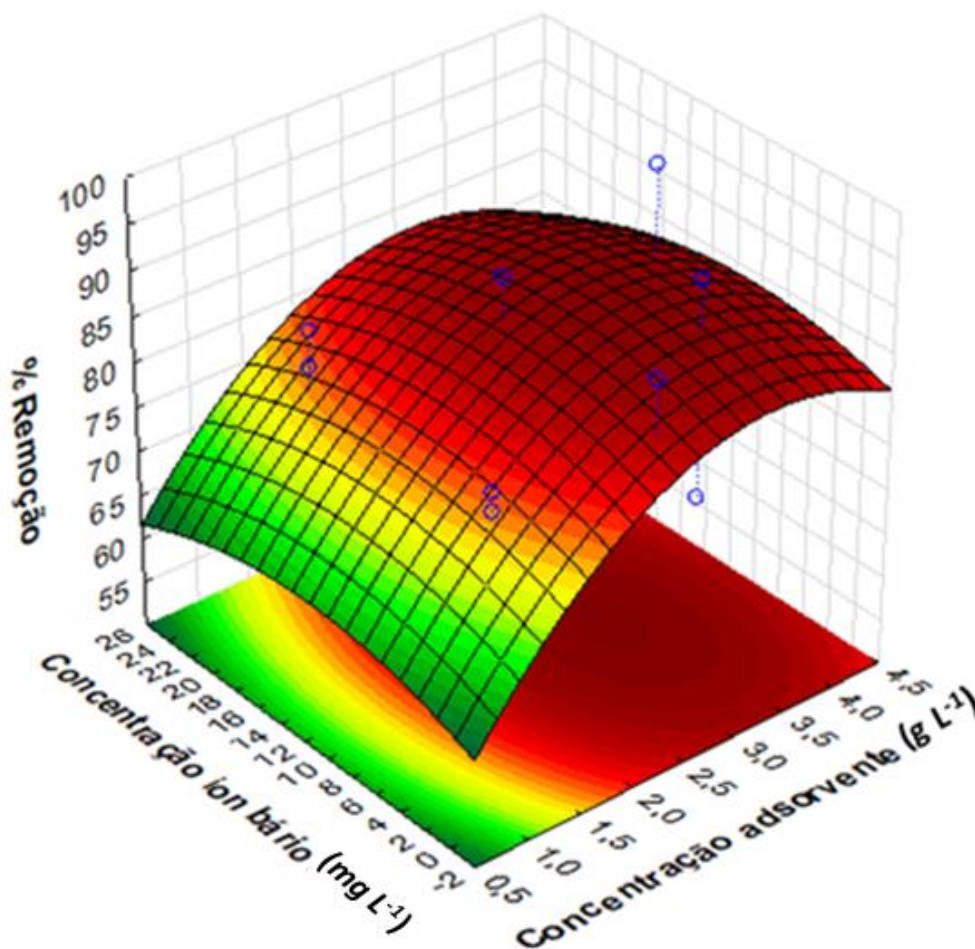
O Gráfico 4 também está em consonância com o diagrama de Pareto (Gráfico 6), em que a influência quadrática da concentração do íon Bário e da concentração do adsorvente são evidenciadas pelas curvas parabólicas nos seus correspondentes eixos.

Ao observar o sentido crescente no intervalo da variável concentração do íon Bário, tem-se um aumento na porcentagem de remoção do referido íon, o que corrobora com a influência do fator da concentração de íon Bário no diagrama de Pareto (Gráfico 6). Vale destacar que nos eixos das variáveis do íon Bário e do tempo, para valores no intervalo mediano

ao superior, o incremento da concentração de íon Bário satura o número de sítios ativos do material biossorvente, consequentemente ocorre a redução da eficiência de biossorção realizada pelo caroço de manga modificado.

A superfície obtida para a remoção do íon Bário em função da concentração do íon Bário e da concentração do adsorvente é apresentada no Gráfico 5.

Gráfico 5- Superfície de resposta em função das variáveis concentração do adsorvente e concentração de íons Ba (II)



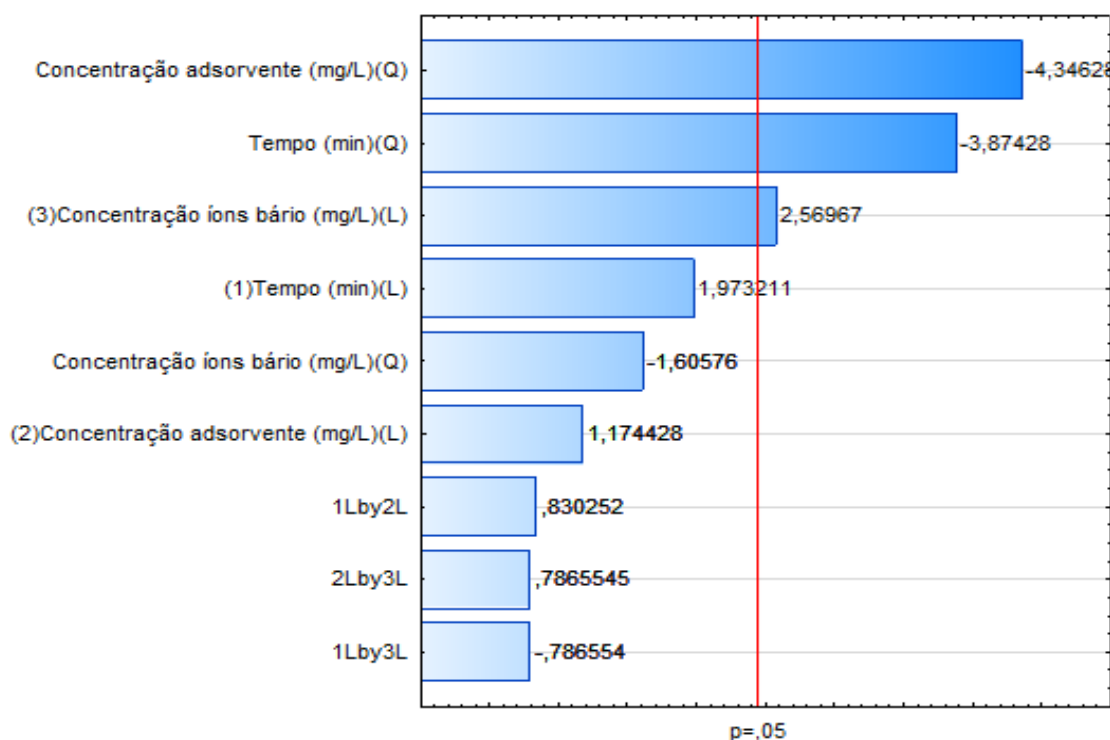
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

O Gráfico 5 também está de acordo com o diagrama de Pareto (Gráfico 6), em que a influência quadrática da concentração do íons Bário e da concentração do adsorvente são evidenciadas pelas curvas parabólicas nos seus correspondentes eixos.

Ao observar o sentido crescente no intervalo da variável concentração do íon Bário, tem-se um aumento na porcentagem de remoção do referido íon, isso corrobora com a influência do fator da concentração de íon Bário no diagrama de Pareto (Gráfico 6). O fato das maiores

porcentagens de remoção do íon Bário apresentarem em intervalos medianos para as concentrações do íon Bário e adsorvente pode estar relacionado à influência do equilíbrio de adsorção e dessorção do material biossorvente em função das interações (químicas e/ou físicas) e saturações/repulsões entre os íons Bários e as superfícies dos sítios adsorventes do caroço de manga modificado.

Gráfico 6- Diagrama de Pareto



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Após análise conjunta das superfícies resposta (Gráficos 3, 4 e 5) e do gráfico de Pareto (Gráfico 6), o nível de significância de 95% para o teste t-Student retorna como variáveis significativas ao modelo, o modelo matemático completo representado pela Equação 6:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção} = & 33,88320 + 1,973211 \cdot X_1 - 3,87428 \cdot X_1^2 + 1,174428 \cdot X_2 - \\ & 4,34628 \cdot X_2^2 + 2,56967 \cdot X_3 - 1,60576 \cdot X_3^2 + 0,830252 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,786 \\ & \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,7865545 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (6)$$

Onde: X_1 é a variável tempo, X_2 é variável concentração de adsorvente e X_3 é a variável concentração de íons Ba (II).

Pelo diagrama de Pareto apresentado no Gráfico 6 é possível inferir que nas relações

quadráticas e lineares encontradas nos 3 primeiros pontos do Gráfico, os parâmetros concentração adsorvente (Q), tempo (Q) e concentração íons Bário (L) avaliados no DCCR foram significativos para o processo de bioissorção a um nível de confiança maior que 95 %, sendo (Q) o de maior influência.

Dentro dos efeitos lineares as variáveis concentração de íon Bário (~2,57), tempo (~1,97) e concentração do adsorvente (~1,17) evidenciaram um efeito positivo no processo, sendo o parâmetro concentração do íon Bário apresentou uma contribuição significativa a um nível de confiança de 95%. A variável concentração de íon Bário exerceu maior influência (2,2 vezes) no processo de remoção do referido íon pelo caroço de manga modificado em relação à variação da concentração do adsorvente. Ainda considerando a relação linear, a concentração de adsorvente e o tempo, mesmo não apresentando uma contribuição significativa ($\geq 95\%$ de confiança), têm uma relação diretamente proporcional com o processo de bioissorção devido aos seus efeitos positivos. Dessa forma, o aumento do tempo e da quantidade de sítios ativos influencia o processo de remoção de íons Ba (II) pelo caroço de manga modificado.

As relações entre tempo de contato e concentração de adsorvente (1Lby2L) e concentração do adsorvente e concentração de íons Ba (II) (2Lby3L) não apresentaram contribuições significativas, no entanto, ambas indicaram uma interação positiva e a primeira, com coeficiente menor em relação à segunda, sendo possível considerar a relação tempo de contato e concentração do adsorvente mais importante para o processo de bioissorção de íons Ba (II) pelo caroço de manga modificado. No sentido oposto, a relação entre tempo de contato e concentração de íons Ba (II) (1Lby3L) apresentou uma interação negativa indicando que independente das concentrações do íon, a variação do tempo de contato não influenciou de forma significativa na bioissorção.

O software Statistica® 7.0 retorna como valores ótimos os valores que maximizam a resposta de remoção de íons Bário pelo caroço de manga modificado; esses valores foram: Tempo: 38 minutos, Concentração do adsorvente: 3,00 g.L⁻¹ e Concentração do íon Bário: 17,50 mg.L⁻¹.

O ajuste do modelo pelo software apresentou um valor de coeficiente de correlação (R²) de 0,98 indicando que o modelo matemático obtido pela Equação 6 representa 98% dos dados experimentais obtidos. Vale ressaltar que Silva e Borges Neto (2013) consideram tratamentos estatísticos com R² acima de 0,9 como boa aproximação de dados para a variável de resposta.

Considerando a possível aplicação prática, cabe destacar que os pontos médios testados no DCCR permitiram uma remoção média de $87,06 \pm (X) \%$. Isso indica que dentro das condições avaliadas, a concentração inicial de 12,5 mg.L⁻¹ de íons Ba (II) será reduzida para

1,62 mg.L⁻¹, ou seja, possibilita o descarte em corpos hídricos dentro do que a legislação Brasileira permite (≤ 5 mg.L⁻¹) (Brasil, 2011).

5.5 Efeito do tempo de contato e estudo dos modelos cinéticos

Em condições otimizadas de bioadsorção por meio do DCCR foi analisado o efeito do tempo de contato em um intervalo de 2 a 180 minutos. Os experimentos ocorreram com uma concentração de adsorvente de 3,0 g.L⁻¹, concentração inicial de Ba (II) igual a 17,5 mg.L⁻¹, pH = 9,0 e temperatura de bancada = 25 °C - 28 °C. Os resultados obtidos de bioadsorção de íons Ba (II) pelo CMM estão apresentados na Tabela 4 e Gráficos 7 e 8.

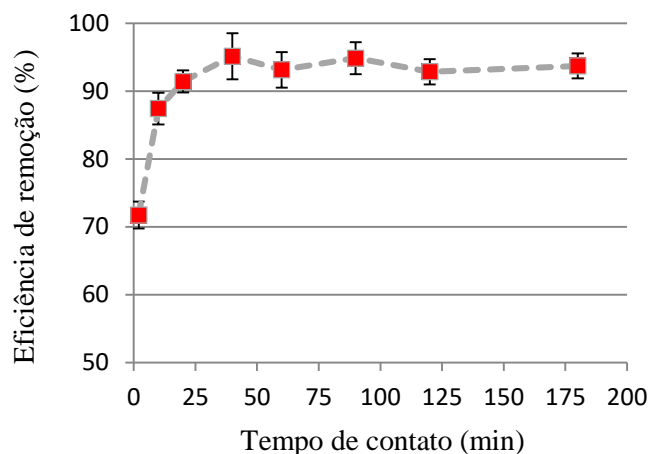
Tabela 4- Eficiência de remoção e capacidade de bioadsorção de Ba (II) em função do tempo de contato

Tempo (min)	Eficiência de remoção (R) (%)	Capacidade de Bioadsorção (q) (mg g ⁻¹)
2	71,71 ± 1,98	5,02 ± 0,13
10	87,42 ± 2,34	6,12 ± 0,16
20	91,42 ± 1,62	6,40 ± 0,11
40	95,14 ± 3,40	6,66 ± 0,23
60	93,14 ± 2,61	6,52 ± 0,18
90	94,85 ± 2,37	6,64 ± 0,16
120	92,85 ± 1,86	6,50 ± 0,13
180	93,71 ± 1,85	6,56 ± 0,12

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

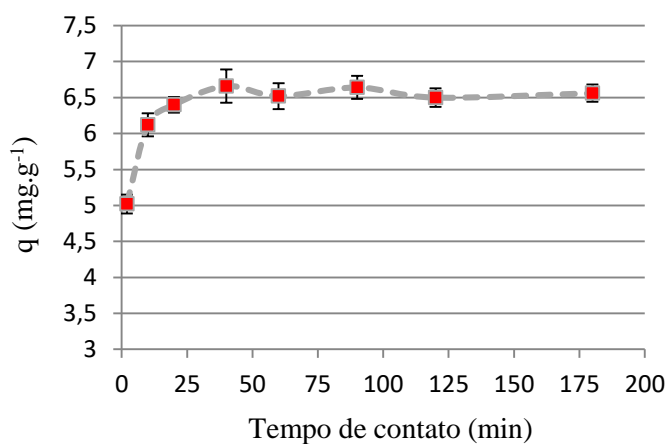
A partir dos resultados apresentados na Tabela 4 é possível observar que dentro de 20 minutos do processo foi encontrada uma eficiência de remoção de 91,42 % e capacidade de bioadsorção de 6,40 mg.g⁻¹. No tempo 40 minutos a porcentagem de remoção foi de 95,14 % (6,66 mg.g⁻¹) e a partir desse ponto, pode-se observar um platô com discretas variações (Gráficos 7 e 8). Ao final de 180 minutos (3 horas) houve 93,71 % de remoção e capacidade de bioadsorção de 6,56 mg.g⁻¹. A bioadsorção de íons Ba (II) pelo CMM apresentou uma etapa rápida (2 a 20 minutos / 71,71 % → 91,42%) e outra etapa lenta (40 a 180 minutos / 95,14 % → 93,71 %) na qual a eficiência de remoção se mantém com variações não superiores a 2 %. De acordo com esses resultados, é possível sugerir que um provável equilíbrio no processo de bioadsorção ocorre dentro de 40 minutos. A manutenção das taxas de remoção em função do incremento do tempo de contato pode ser relacionada com a diminuição e/ou saturação dos sítios ativos e com forças de repulsão entre a superfície da lignina e os íons da solução (Ali *et al.*, 2017).

Gráfico 7- Eficiência de remoção de Ba (II) em função do tempo de contato



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Gráfico 8- Capacidade de bioadsorção de íons Ba (II) em função do tempo de contato



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Os dados cinéticos experimentais obtidos sob condições de pH, concentração de adsorvente e concentração de íons Ba (II) previamente otimizados ($\text{pH} = 9$, $[\text{CMM}] = 3,0 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Ba (II)}] = 17,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $T = 26 - 28 ^\circ\text{C}$) foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo - segunda ordem e difusão intrapartícula.

Os Gráficos 9 e 10 representam as aplicações dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo – segunda ordem para a bioadsorção dos íons Ba (II) pelo CMM. Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros cinéticos de bioadsorção obtidos para os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo - segunda ordem a partir das regressões lineares.

Gráfico 9- Modelo cinético de pseudo primeira ordem

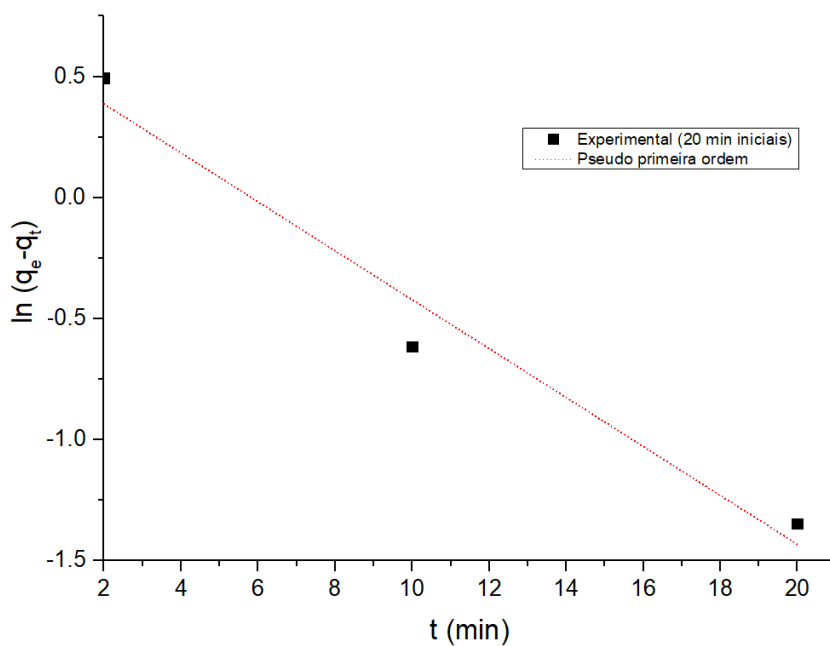


Gráfico 10- Modelo cinético de pseudo – segunda ordem

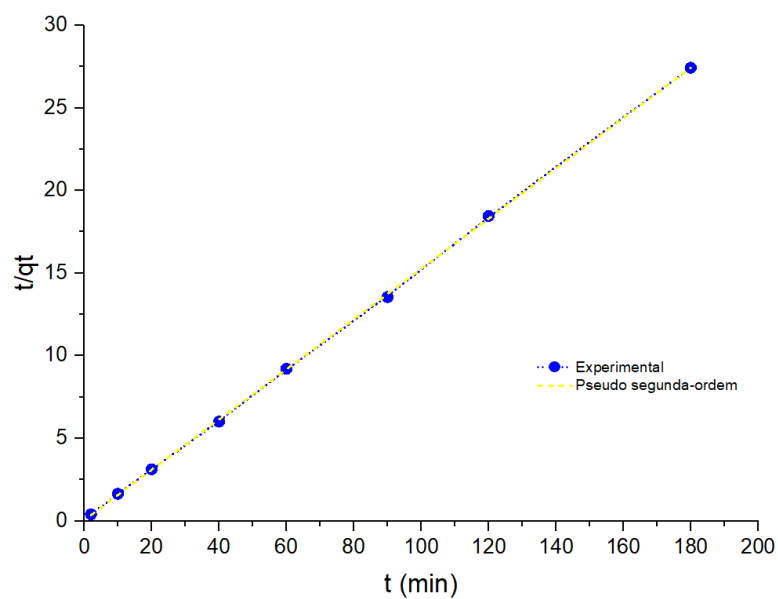


Tabela 5- Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo -segunda ordem

Modelos cinéticos	Parâmetros do estudo cinético		
	K	qe	R ²
Pseudo primeira ordem	k ₁ : 0,589 min ⁻¹	0,995 mg.g ⁻¹	0,934

Pseudo - segunda ordem	$k_2: 2,9707 \text{ min}^{-1}$	$6,5733 \text{ mg.g}^{-1}$	0,999
-------------------------------	--------------------------------	----------------------------	-------

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Nota: K_1 : constante de pseudo primeira ordem. K_2 : constante de pseudo - segunda ordem. q_e : capacidade de bioadsorção no equilíbrio. R^2 : coeficiente de correlação. Condições: Concentração de CMM = $3,0 \text{ g.L}^{-1}$, concentração de íons Ba (II) = $17,5 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 9 e T = 26-28 °C.

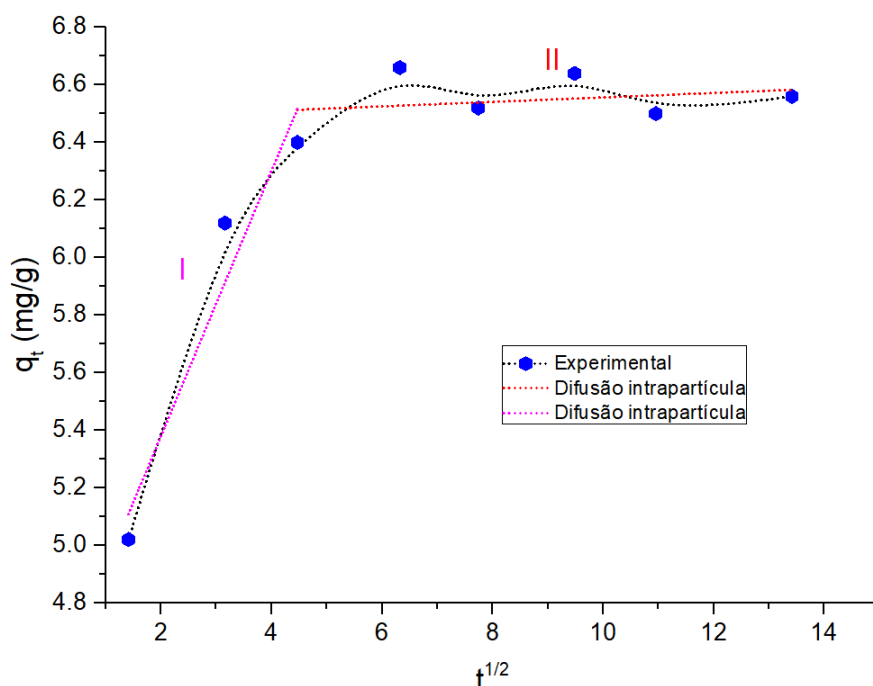
De acordo com os parâmetros obtidos, o modelo de pseudo primeira ordem (Tabela 5) não demonstrou ser um bom ajuste para descrever o processo de bioadsorção de íons Ba (II) pelo CMM. Embora o coeficiente de correlação esteja próximo de 1 ($R^2 = 0,934$), a capacidade de bioadsorção teórica ($q_e = 0,995 \text{ mg.g}^{-1}$) é inferior à capacidade de bioadsorção experimental ($q_e = 6,66 \text{ mg.g}^{-1}$).

O modelo de pseudo - segunda ordem apresentou coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$ e concordância entre os valores de capacidade de adsorção teórico ($q_e = 6,57 \text{ mg.g}^{-1}$) e experimental ($q_e = 6,66 \text{ mg.g}^{-1}$), sendo o melhor modelo que descreveu o processo. O ajuste ao modelo cinético de pseudo - segunda ordem é um indicativo que o processo de bioadsorção é controlado por uma quimissorção, ou seja, interações químicas tais como ligações de valência, troca iônica e/ou por coordenação/quelação entre os íons metálicos com o material adsorvente estão envolvidas (Ge; Li, 2018).

Diferentes tipos de biomassa com origem lignocelulósica têm demonstrado potencial como agentes adsorventes de metais potencialmente tóxicos em águas contaminadas seguindo o modelo de pseudo segunda - ordem (Rai *et al.*, 2016; Tounsi *et al.*, 2023). A semente de manga (caroço) já demonstrou eficiência de remoção de íons chumbo (II) com cinética de adsorção de pseudo - segunda ordem (Kanjilal *et al.*, 2015). Em outros trabalhos utilizando o carvão ativado preparado a partir do caroço de manga tratado em meio ácido, evidenciaram a capacidade de adsorção para íons cromo (VI) e mercúrio (II) com cinética relacionada ao modelo de pseudo - segunda ordem (Somayajula *et al.*, 2012; Rai *et al.*, 2016). As folhas da mangueira (*Mangifera indica*) apresentaram adsorção de cromo (III) e ferro (II) com melhor ajuste para o modelo de pseudo - segunda ordem (Duraismy *et al.*, 2020). Os resultados cinéticos obtidos neste trabalho com o caroço de manga modificado estão de acordo com vários outros estudos encontrados na literatura.

O modelo de difusão intrapartícula também foi aplicado aos dados cinéticos experimentais. Os resultados obtidos para este modelo estão apresentados no Gráfico 11 e na Tabela 6.

Gráfico 11- Difusão intrapartícula



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Tabela 6- Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula

Difusão intrapartícula	Parâmetros do estudo cinético		
	Ki	C	R ²
Região I	0,4663 mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}	4,45 mg.g ⁻¹	0,879
Região II	0,0078 mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}	6,47 mg.g ⁻¹	-0,164

Fonte: Autor, 2024.

Nota: K_i: constante de difusão intrapartícula. C: coeficiente de difusão. R²: coeficiente de correlação. Condições: Concentração de CMM = 3,0 g.L⁻¹, concentração de íons Ba (II) = 17,5 mg.L⁻¹, pH = 9 e T = 26-28 °C.

No Gráfico 11, duas regiões denominadas de I e II podem ser observadas. A região I pode ser relacionada à etapa rápida na qual a capacidade de adsorção atinge 6,40 mg.g⁻¹ em 20 minutos. Na região II, observa-se uma bioadsorção lenta, com diminuição da velocidade. Nessa etapa, a redução de sítios ativos disponíveis no adsorvente e a diminuição da concentração dos íons Ba (II) na solução podem explicar a redução da velocidade de adsorção. Na região II, verifica-se que no tempo 40 minutos a 180 minutos, a capacidade de bioadsorção foi de 6,66 mg.g⁻¹ para 6,56 mg.g⁻¹, respectivamente com lenta bioadsorção.

A multilinearidade obtida no modelo de difusão intrapartícula indica que duas ou mais etapas controlam o processo de bioadsorção (Önal; Akmil-Başar; Sarıoğlu-Özdemir, 2007). Os

valores do parâmetro C indicados na Tabela 6 ($C > 0$) indicam que o intercepto não passa pela origem do gráfico constatando que possivelmente a difusão intrapartícula não é a única etapa que controla a velocidade de bioissorção. Caso a regressão passe pela origem ($C = 0$), a difusão intrapartícula seria a única etapa de controle da velocidade de bioissorção. Os valores de $C > 0$ evidenciam maior contribuição da bioissorção superficial para a etapa de controle da velocidade e menor influência da difusão intrapartícula no processo de bioissorção (Hasani *et al.*, 2022). Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos apresentados na Tabela 6 também mostram que o modelo de difusão intrapartícula não foi o mais adequado para representar o processo de bioissorção de íons Ba (II) pela CMM. Entretanto, os resultados do modelo de difusão intrapartícula evidenciaram duas regiões demonstrando que existe mais de um fator a influenciar nas taxas de bioissorção.

Destaca-se aqui, que dentre os modelos cinéticos estudados, o modelo que mais ajustou ao processo de bioissorção foi o de pseudo-segunda ordem. Além disso, é importante mencionar que os estudos cinéticos foram realizados em condições ótimas de pH, concentração de adsorvente ($3,0 \text{ g.L}^{-1}$) e concentração de íons Ba (II) ($17,5 \text{ mg.L}^{-1}$) em temperatura ambiente. No tempo de contato 40 minutos, a eficiência de remoção foi de 95,14 %, ou seja, resultando em uma concentração final de $0,85 \text{ mg.L}^{-1}$. Novamente o CMM atingiu valores inferiores a 5 mg.L^{-1} para descarte de íons Ba (II) em corpos hídricos segundo a legislação Brasileira (Brasil, 2011).

6 CONCLUSÕES

O caroço de manga modificado em meio básico apresentou-se como um promissor biossorvente de íons Ba (II) em soluções aquosas evidenciando elevadas porcentagens de remoção. Em condições otimizadas por meio do delineamento composto central rotacionado a remoção máxima de íons Ba (II) alcançada foi de 95,14 % e capacidade de adsorção de 6,66 mg.g⁻¹. Pelo diagrama de Pareto foi possível verificar contribuições significativas a um nível de confiança de 95% para as variáveis concentração de adsorvente e tempo nas relações quadráticas (efeito negativo) e para a variável concentração de íons Ba (II) na relação linear (efeito positivo). Essa condição evidencia uma interdependência dessas variáveis. Nos estudos cinéticos, o modelo que melhor se ajustou ao processo de bioadsorção foi o de pseudo-segunda ordem, indicando uma quimissorção. A partir dessas observações é possível sugerir que o caroço de manga modificado pode ser usado como um eficiente adsorvente na remoção de íons Ba (II) em águas contaminadas. Além disso, destaca-se ser material renovável, abundante na natureza, ser um material de baixo custo e também um resíduo gerado pelas indústrias de alimentos.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P de.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, Campinas, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, dez. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000700015>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Gsr3pLTP9ZPKQghnDpvPTwh/?lang=pt>. Acesso: 10 mar. 2025.
- AKPOMIE, K. G.; CONRADIE, J. Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. **Environmental Chemistry Letters**, London, v. 18, n. 4, p. 1085-1112, Apr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00995-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-020-00995-x#citeas>. Acesso em: 10 mar. 2024.
- ALI, H. M. A. S.; SILVA, C. V.; ROYER, B.; RODRIGUES FILHO, G.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. Chemically modified polyvinyl chloride for removal of thionine dye (Lauth's violet). **Materials**, Switzerland, v. 10, n. 11, p. 1298, Nov. 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10111298>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/10/11/1298>. Acesso em: 10 mar. 2024.
- AMARAL, K. R. M. **Remoção de íons chumbo empregando lignina kraft como material bioissorvente**. 2021. 78 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal De Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2021.
- AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; HULLEBUSCH, E. D. V.; AMRANE, A.; RTIMI, S. J. I. J. O. E. S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, London, v. 18, n. 10, p. 3273-3294, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-020-03060-w>. Acesso em: 10 mar. 2024
- ANDRADE, G. C.; COELHO, C. M. M.; UARROTA, V. G. Modelling the vigour of maize seeds submitted to artificial accelerated ageing based on ATR-FTIR data and chemometric tools (PCA, HCA and PLS-DA). **Heliyon**, Amsterdã, v. 6, n. 2, e03477, p. 1- 15, Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03477>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844020303224>. Acesso em: 10 mar. 2024.
- ANTONINI, L. M. Aproveitamento de resíduos de frutas: uma revisão. In: SANTOS, E. D. dos; BRANDÃO, L. M. de S. ; FREITAS, P. G. de. (org.). **Meio ambiente, tecnologias e demandas contemporâneas para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: e-Publicar, 2023. v. 1, cap. 11, p. 162- 168. *E-book*. DOI: [10.47402/ed.ep.c2023118411778](https://doi.org/10.47402/ed.ep.c2023118411778). Disponível em: <https://editorapublicar.com.br/ojs/index.php/publicacoes/article/view/360/237>. Acesso em: 10 mar. 2024.
- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. da. (ed.). **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro: CETEM/UFPE, 2003. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/683>. Acesso em: 10 mar. 2024.

BARROS, L. de J.; SANTOS, L. S. dos. Estudo da remoção do metal ferro por adsorção em mesocarpo do coco. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, Salvador, v. 10, n. 1, p. 1- 9, 2007. Disponível em: <https://revistas.unifacs.br/index.php/sepa/article/view/43>. Acesso em: 10 mar. 2024.

BELLO, O. S.; ADEGOKE, K. A.; SARUMI, O. O.; LAMEED, O. S. Functionalized locust bean pod (*Parkia biglobosa*) activated carbon for Rhodamine B dye removal. **Heliyon**, Amsterdã, v. 5, n. 8, p. 1- 11, Aug. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02323>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844019359833>. Acesso em: 10 mar. 2024.

BENAVENTE, V.; FULLANA, A.; BERGE, N. D. Life cycle analysis of hydrothermal carbonization of olive mill waste: comparison with current management approaches. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 142, n. 4, p. 2637–2648, Jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616318480?via%3Dihub>. Acesso em: 10 mar. 2024.

BENI, A. A.; ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdã, v. 17, e100503, p. 1- 43, Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186418304346>. Acesso em: 05 abr. 2024.

BOUAROU DJ, S.; MENAD, A.; BOUNAMOUS, A.; ALI-KHODJA, H.; GHERIB, A.; WEIGEL, D. E.; CHENCHOUNI, H. Assessment of water quality at the largest dam in Algeria (Beni Haroun Dam) and effects of irrigation on soil characteristics of agricultural lands. **Chemosphere**, Amsterdã, v. 219, p. 76-88, Mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.193>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518323002#:~:text=A%20comprehensive%20assessment%20of%20water,of%20nitrate%2C%20Cd%20and%20Pb>. Acesso em: 05 abr. 2024.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 92, p. 89-92, 16 maio 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 66, p. 64-68, 07 abr. 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da

Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 85, p. 127, 7 maio 2021.

BRAZESH, B.; MOUSAVI, S. M.; ZAREI, M.; GHAEDI, M.; BAHRANI, S.; HASHEMI, S. A. Biosorption. In: GHAEDI, M. (ed.). **Adsorption: fundamental processes and applications**. Amsterdã: Elsevier, 2021. cap. 9, p. 587- 628. (Interface Science and Technology. 33). *E-book*. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128188057000035>. Acesso em: 05 abr. 2024.

CABRAL PINTO, M. M.; INÁCIO, M.; NEVES, O.; ALMEIDA, A. A.; PINTO, E.; OLIVEIROS, B.; SILVA, E. A. F. da. Human health risk assessment due to agricultural activities and crop consumption in the surroundings of an industrial área. **Exposure and Health**, London, v. 12, n. 4, p. 629-640, Sep. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00323-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12403-019-00323-x#citeas>. Acesso em: 05 abr. 2024.

CAIXETA, D. C.; AGUIAR, E. M.; CARDOSO-SOUSA, L.; COELHO, L. M.; OLIVEIRA, S. W.; ESPINDOLA, F. S.; SABINO-SILVA, R. Salivary molecular spectroscopy: a sustainable, rapid and non-invasive monitoring tool for diabetes mellitus during insulin treatment. **PLoS One**, Rockville, v. 15, n. 3, e0223461, p. 1- 18, Mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0223461>. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7077825/pdf/pone.0223461.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2024.

CALLE, D.; CONCHA, S.; CASTILLO, J.; ROSERO, D. Metais pesados e identificação de bactérias cultiváveis no antigo aterro sanitário de Navarro, Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia. **Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente**, Fortaleza, v. 1, n. 1, p. 121-121, jul./ set. 2020.

CASTRO, B. **Remoção de chumbo e níquel da água de abastecimento público empregando a fibra de coco como material biossorvente**. 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2016.

CAVALCANTE, D. F.; DAVI, D. M. B.; ABREU, K. do V.; OLIVEIRA, M. R. F.; ALVES, C. R.; SOARES, D. W. F. Adsorção de metais pesados utilizando fibras residuais da indústria de alimentos. **Brazilian Applied Science Review**, Curitiba, v. 3, n. 4, p. 1737–1743, jul./ago. 2019. DOI: <https://doi.org/10.34115/basrv3n4-003>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BASR/article/view/2505>. Acesso em: 05 abr. 2024.

ÇELEBI, H.; GÖK, G.; GÖK, O. Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead(II), cadmium (II), nickel (II), and zinc (II) heavy metal ions. **Scientific Reports**, London, v. 10, e17570, p. 1-12, Oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74553-4>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-74553-4>. Acesso em: 05 abr. 2024.

CHAKRABORTY, R.; ASTHANA, A.; SINGH, A. K.; JAIN, B.; SUSAN, A. B. H. Adsorption of heavy metal ions by various low cost adsorbents: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 102, n. 2, p. 342-379, Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2020.1722811?scroll=top&needAccess=true>. Acesso em: 05 abr. 2024.

CRUZ, W. R. dos S. **Remoção de íons de bário em meio aquoso utilizando casca de laranja como adsorvente**. 2016. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2016. Disponível em: <https://openrit.grupotiradentes.com/xmlui/bitstream/handle/set/3334/Wenna%20Raissa%20dos%20Santos%20Cruz.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 abr. 2024.

CRUZ, A. C. da.; MEIRELES, C. da. S.; RIBEIRO, S. D.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. de.; CERQUEIRA, D. A.; ZENI, M.; POLETO, P. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, Campinas, v. 34, n. 3, p. 385-389, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300004>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/NKnVP7yZkhwYXyfbpfGwgXn/>. Acesso em: 10 abr. 2024.

CRUZ, A. C. da. **Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17326/1/Diss%20Alisson.pdf>. Acesso em: 05 maio 2024.

DURASAMY, R.; ABURO, M. M.; BADESSA, T.; KHAN, M. A. Potential of mangifera indica activated carbon for removal of chromium and iron. **Cogent Engineering**, London, v. 7, n. 1, e 1813237, p. 1-17, Jan. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/23311916.2020.1813237>. Acesso em: https://www.researchgate.net/publication/343949154_Potential_of_Mangifera_indica_activated_carbon_for_removal_of_chromium_and_iron. Acesso em: 05 maio 2024.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Observatório da manga**. Dados gerais da cultura e consumo da manga. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/observatorio-da-manga-2022>. Acesso em: 05 maio 2024.

FONTÃO, N. C.; HACKBARTH, F. V.; MAYER, D. A.; MAZUR, L. P.; SOUZA, A. A. U. de; VILAR, V. J. P.; SOUZA, S. M. A. G. U. de. A step forward on mathematical modeling of barium removal from aqueous solutions using seaweeds as natural cation exchangers: batch and fixed-bed systems. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 401, e126019, p. 1- 11, Dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126019>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720321471>. Acesso em: 05 maio 2024.

FOONG, C. Y.; WIRZAL, M. D. H.; BUSTAM, M. A. A review on nanofibers membrane with amino-based ionic liquid for heavy metal removal. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdã, v. 297, e111793, p. 1- 18, Jan. 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111793>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732219339388>. Acesso em: 08 jun. 2024.

FRANCO, A. dos ANJOS S. **Estudo de bioissorção de íons bário utilizando lignina Kraft modificada**, 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2023. Disponível em:
<https://repositorio.iftm.edu.br/Resultado/Listar?guid=1742386269698>. Acesso em: 08 jun. 2024

FURTADO, L. Q. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para pré-concentração de chumbo em amostras de sedimento**. 2018. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufcat.edu.br/server/api/core/bitstreams/ec5cacea-92e1-4bfc-b948-7e0be072c4fc/content>. Acesso em: 08 jun. 2024.

GE, Y.; LI, Z Application of lignin and its derivatives in adsorption of heavy metal ions in water: a review. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 6, n. 5, p. 7181-7192, Mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01345>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b01345#>. Acesso em: 08 jun. 2024.

GEREMIAS, R.; PELISSARI, C.; LIBARDI, N.; CARPINÉ, D.; RIBANI, R. H. Chromium adsorption studies using brewer's spent grain biochar: kinetics, isotherm and thermodynamics. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 53, n. 10, p. e20210914, p. 1- 15, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20210914>. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/cr/a/9DqPXcmY4LrSsbTgV34KYvs/?format=pdf&lang=en>. Acesso em: 08 jun. 2024.

GIRI, D. D.; SHAH, M.; SRIVASTAVA, N.; HASHEM, A.; ABD-ALLAH, E. F.; PAL, D. B. Sustainable chromium recovery from wastewater using mango and jackfruit seed kernel bio-adsorbents. **Frontiers in Microbiology**, Rockville, v. 12, e717848, p. 1- 12, Sep. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.717848>. Disponível em:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34659146/>. Acesso em: 08 jun. 2024.

GOMES, A. C. L.; MELO, S. R. de. Pilhas e efeitos nocivos. **Arquivos do Mudi**, Maringá, v. 10, n. 3, p. 10-15, 2006. DOI: <https://doi.org/10.4025/arqmudi.v10i3.19981>. Disponível em: <https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ArqMudi/article/view/19981>. Acesso em: 08 jun. 2024.

GRAÇA, J. K.; HATAISHI, L. A.; GRAÇA, J. K.; TESSAROTTO, A.; BATISTELA, V. R. Técnicas tradicionais e emergentes de remoção de bário para o tratamento de água e efluentes. **Research, Society and Development**, Vargem Grande Paulista, v. 11, n. 2, e45811225809, p. 1- 11, jan. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i2.25809>. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/358358860_Tecnicas_tradicionais_e_emergentes_d_e_remocao_de_bario_para_o_tratamento_de_agua_e_efluentes. Acesso em: 08 jun. 2024.

HASANI, N.; SELIMI, T.; MELE, A.; THAÇI, V.; HALILI, J.; BERISHA, A.; SADIKU, M. Theoretical, equilibrium, kinetics and thermodynamic investigations of methylene blue

adsorption onto lignite coal. **Molecules**, v. 27, n. 6, e1856, p. 1- 19, Mar.2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27061856>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/6/1856>. Acesso em: 08 jun. 2024.

HERZOG, C. P. Soluções baseadas na natureza para um novo paradigma no tratamento de esgoto em áreas urbanizadas. **Parcerias Estratégicas**, Brasília, DF, v. 25, n. 50, p. 133-158, 2020.

HO, Y. S. Citation review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, London, v. 59, n. 1, p. 171-177, Jan. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>. Acesso em: 08 jun. 2024.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, Amsterdã, v. 34, n. 5, p. 451-465. July, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>. Acesso em: 08 jun. 2024.

IMRAN, K.; MOHAN, K. R.; KUMAR, N. S.; NAIK, B. R.; SESHIAIAH, K. Removal of BTEX from aqueous solution using *Mangifera indica* (mango) seed: kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Applied Environmental Sciences**, India, v. 12, n. 7, p. 1337- 1358, 2017. Disponível em: https://www.ripublication.com/ijaes17/ijaesv12n7_08.pdf. Acesso em: 08 jun. 2024.

JACOB, J. M.; KARTHIK, C.; SARATALE, R. G.; KUMAR, S. S.; PRABAKAR, D.; KADIRVELU, K.; PUGAZHENDHI, A. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: a survey of literature. **Journal of environmental management**, Amsterdã, v. 217, p. 56-70, July 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.077>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718303104>. Acesso em: 08 jun. 2024.

JERONIMO, G. J.; LIMA, G. M. de; LIMA, A. F.; LUZ, A. M.; FERREIRA, D. C. Remoção de cromo por biossólido: tratamento de efluente de curtume. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 8, n. 1, p. 730-752, jan./ mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.19177/rgsa.v8e12019730-752>. Disponível em: https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/6640. Acesso em: 10 jun. 2024.

KANJILAL, T.; BABU, S.; BISWAS, K.; BHATTACHARJEE, C.; DATTA, S. Application of mango seed integuments as bio-adsorbent in lead removal from industrial effluent. **Desalination and Water Treatment**, Amsterdã, v. 56, n. 4, p. 984-996, Oct. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.950999>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624052603>. Acesso em: 10 jun. 2024.

KAPASHI, E.; KAPNISTI, M.; DAFNOMILI, A.; NOLI, F. Aloe Vera as an effective biosorbent for the removal of thorium and barium from aqueous solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, London, v. 321, p. 217-226, May 2019. DOI:

<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06558-x>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-019-06558-x>. Acesso em: 10 jun. 2024.

KAUR, M.; SINGH, N.; SANDHU, K. S.; GURAYA, H. S. Physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L). **Food Chemistry**, Amsterdã, v. 85, n. 1, p. 131-140, Mar. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.06.013>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814603003443>. Acesso em: 10 jun. 2024.

KRAVCHENKO, J.; DARRAH, T. H.; MILLER, R. K.; LYERLY, H. K.; VENGOSH, A. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. **Environmental Geochemistry and Health**, London, v. 36, p. 797–814, May 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9622-7>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10653-014-9622-7#citeas>. Acesso em: 10 jun. 2024.

KRISHNA S.; JAISWAL, A. K.; GUPTA, M.; SHARMA, D. K.; ALI, Z. Barium poisoning with analytical aspects and its management. **International Journal of Advanced Research in Medicinal Chemistry**, Ghaziabad, v. 2, n. 1, p. 20-27, June 2020. Disponível em:
<http://medicaljournalshouse.com/index.php/ADR-Medicinal-Chemistry/article/view/386/296>. Acesso em: 10 jun. 2024.

KULKARNI, R. M.; SHETTY, K. V.; SRINIKETHAN, G. Optimization of nickel (II) and cadmium (II) biosorption on brewery sludge using response surface methodology. In: MOHAN B., R., SRINIKETHAN, G., MEIKAP, B. (ed.). **Materials, energy and environment engineering: select proceedings of icace 2015**. Singapore: Springer, 2017. p. 121-127. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-10-2675-1_14. Disponível em:
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-2675-1_14#citeas. Acesso em: 10 jun. 2024.

LEBAKA, V. R.; WEE, Y. J.; YE, W.; KORIVI, M. Nutritional composition and bioactive compounds in three different parts of mango fruit. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Rockville, v. 18, n. 2, e741, p.1-20, Jan. 2021. DOI: [10.3390/ijerph18020741](https://doi.org/10.3390/ijerph18020741). Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33467139/>. Acesso em: 10 jun. 2024.

LONGO, R. M.; FERREIRA, D. H. L.; SILVA, A. L. da; PENEREIRO, J. C.; MENDES, D. R. Atributos químicos e metais pesados em solos de remanescentes florestais urbanos. **Cerrados**, Montes Claros, v. 18, n. 2, p. 183-207, jul./ dez.2020. DOI: <https://doi.org/10.46551/rc24482692202014>. Disponível em:
<https://www.periodicos.unimontes.br/index.php/cerrados/article/view/1177>. Acesso em: 20 jun. 2024.

MACENA, M. W. **Análise do potencial de adsorção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos lenhocelulósicos**. 2021. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Instituto Politécnico de Viseu, Portugal, 2021. Disponível em:
https://repositorio.ipv.pt/bitstream/10400.19/6597/1/morgana_macena_disserta%c3%a7ao.pdf. Acesso em: 20 jun. 2024.

MALEKBALA, M. R.; SOLTANI, S. M.; YAZDI, S. K.; HOSSEINI, S. Equilibrium and

kinetic studies of safranine adsorption on alkali-treated mango seed integuments.

International Journal of Chemical Engineering and Applications, Taiwan, v. 3, n. 3, p. 160-166, June 2012. DOI:10.7763/IJCEA.2012.V3.179. Disponível em: <https://www.ijcea.org/papers/179-A667.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2024.

MARCONDES, N. da S.; ZABLONSKY, J. R.; IKE, P. Tratamento de resíduos químicos no laboratório do IFPR – Campus Paranaguá. **Revista Ciência é a Minha Praia**, Paranaguá, v. 8, n. 1, p. 25-35, maio 2020. Disponível em: <https://revistas.ifpr.edu.br/index.php/cemp/article/view/511/1305>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MARET, W. The metals in the biological periodic system of the elements: concepts and conjectures. **International Journal of Molecular Sciences**, Switzerland, v. 17, n. 1, e66, p. 1- 8, jan. 2016. DOI: 10.3390/ijms17010066. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26742035/>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MARTINS, A. L. da S. **Remoção de chumbo e bário de um efluente aquoso via flotação por ar dissolvido**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009. Disponível em: <https://tede.ufrj.br/jspui/handle/tede/352>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MELO, V. S. R.; LUZ, M. S. da; CABRAL, B. V.; CANELHAS, B. B.; LEMOS, D. A. Avaliação das folhas, vagens e sementes da moringa oleífera na remoção de Ba²⁺ em água. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 7, n. 12, p. 113919-113935, dez 2021. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv7n12-258>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/40931>. Acesso em: 05 jul. 2024

MELO, V. S. R. **Avaliação das diferentes frações da *Moringa oleífera* na remoção de metais potencialmente tóxicos em água**. 2021. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2021. Disponível em: <https://bdtd.ufmt.edu.br/handle/123456789/1338>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MELO, R. E. S.; FERREIRA, D. C.; BEGNINI, M. L. Alternativa para remoção de metal tóxico em tratamento de água utilizando gramíneas oriundas da poda de jardinagem. **Enciclopédia Biosfera**, Goiania, v. 9, n. 16, p. 2787-2795, 2013. Disponível em: <https://www.conhecer.org.br/enciclop/2013a/engenharias/ALTERNATIVA.pdf>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MERGBI, M.; GALLONI, M. G.; ABOAGYE, D.; ELIMIAN, E.; SU, P.; IKRAM, B. M. Valorization of lignocellulosic biomass into sustainable materials for adsorption and photocatalytic applications in water and air remediation. **Environmental Science and Pollution Research**, London, v. 30, p. 74544-74574, May, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27484-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-023-27484-2>. Acesso em: 05 jul. 2024.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. Tradução Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5. ed., Porto Alegre: AMGH, 2016. *E-book*. Minha Biblioteca. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788580555240/pageid/2>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MONTEIRO, C. R.; ÁVILA, P. F.; PEREIRA, M. A. F.; PEREIRA, G. N.; BORDIGNON, S. E.; ZANELLA, E. Hydrothermal treatment on depolymerization of hemicellulose of mango seed shell for the production of xylooligosaccharides. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdã, v. 253, e117274, p. 1- 8, Feb. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117274>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861720314478>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MONTEIRO, R. A.; BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M. Uso das fibras de coco na bio sorção de chumbo em águas residuárias industriais. In: CONGRESSO DE MEIO AMBIENTE DA ASSOCIAÇÃO DE UNIVERSIDADES GRUPO MONTEVIDÉU, 6., 2009, São Carlos. Anais [...]. São Carlos: UFSCar, p. 1-15, 2009. Disponível em: <https://repositorio-api.ipen.br/server/api/core/bitstreams/ff1bd434-665f-4fd7-8251-8617cfbec150/content>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb (II), Zn Ni pelas fibras do coco**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29082011-144757/pt-br.php>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MOSES, O.; EHIMWIOHEN, F. Removal efficiency for lead ions from aqueous solution using carbonized and activated carbonized mango seed shell (*Magnifera indica*) from Benin city, Edo state, Nigeria. **Dutse Journal of Pure and Applied Sciences**, Scottsdale, v. 5, n. 1, Dec. 2019. Disponível em: <https://123pdf.org/document/y8g30810-removal-efficiency- aqueous-solution-carbonized-activated-carbonized-magnifera.html>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MOSCHEM, J. da C.; GONÇALVES, P. R. Impacto toxicológico de metais pesados: uma análise de efeitos bioquímicos e celulares. **Health and Biosciences**, São Mateus, v. 1, n. 2, p. 88-100, ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.47456/hb.v1i2.31629>. Disponível em: <https://periodicos.ufes.br/healthandbiosciences/article/view/31629>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F.; OLIVEIRA, L. A. de.; LIMA, W. S.; BARBOSA, A. S.; SILVA, J. V. N.; ARAÚJO, A. S. B. Investigação da eficiência de argila de chocolate b natural e modificação na adsorção de íons chumbo avaliando os efeitos de pH e concentração. **Brazilian Applied Science Review**, Curitiba, v. 4, n. 3, p. 823–840, maio/ jun. 2020. DOI: <https://doi.org/10.34115/basrv4n3-006>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BASR/article/view/9585>. Acesso em: 10 ago. 2024.

NOLI, F.; KAPINISTI, M.; BUEMA, G.; HARJA, M. Retention of barium and europium radionuclides from aqueous solutions on ash-based sorbents by application of radiochemical techniques. **Applied Radiation and Isotopes**, Amsterdã, v. 116, p. 102- 109. Oct. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.07.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804316303773>. Acesso em: 10 ago. 2024.

OJIMA, Y.; KOSAKO, S.; KIHARA, M.; MIYOSHI, N.; IGARASHI, K.; AZUMA, M. Recovering metals from aqueous solutions by biosorption onto phosphorylated dry baker's yeast. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, p. 1–9, Jan. 2019. DOI:

<https://doi.org/10.1038/s41598-018-36306-2>. Disponível em:
<https://www.nature.com/articles/s41598-018-36306-2>. Acesso em: 10 ago. 2024.

OLIVEIRA, S. F. S.; ROCHA, A. P. T.; ARAÚJO, T. J. Amido de sementes de manga: obtenção, propriedades e aplicações. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 26, e2019297, p. 1- 8, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.29719a>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/bjft/a/YHZsDfxVK3srr7nrHbzYfWf/>. Acesso em: 10 ago. 2024.

OLUFEMI, B. A.; OTOLORIN, F. Comparative adsorption of crude oil using mango (Mangnifera indica) shell and mango shell activated carbon. **Environmental Engineering Research**, Seoul, v. 22, n. 4, p. 384-392, May, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2017.011>. Disponível em: <https://www.eeer.org/upload/eer-22-4-384.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2024.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Guidelines for drinking-water quality**. 4. ed. Genebra: WHO, 2017. *E-book*. Disponível em: <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf?sequence=1>. Acesso em: 10 ago. 2024.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdâ, v. 148, n. 3, p. 727-734, Sep. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.037>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407004025>. Acesso em: 10 ago. 2024.

PEANA, M.; MEDICI, S.; DADAR, M.; ZORODDU, M. A.; PELUCELLI, A.; CHASAPIS, C. T.; BJØRKLUND, G. Environmental barium: potential exposure and health hazards. **Archives of Toxicology**, Rockville, v. 95, n. 8, p. 2605-2612, Aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00204-021-03049-5>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33870439/>. Acesso em: 10 set. 2024.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 57-63, jan./ mar. 2011. DOI: [doi: 10.4322/tmm.2011.010](https://doi.org/10.4322/tmm.2011.010). Disponível em: <https://tecnologiammm.com.br/article/10.4322/tmm.2011.010/pdf/tmm-8-1-57.pdf>. Acesso em: 10 set. 2024.

PINTO, A. C. Q. Capa: a produção, o consumo e a qualidade da manga no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 24, n. 3, p. 1, dez. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-29452002000300001>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbf/a/Qx6nxCdK5JwhKgGWghxfZ8p/>. Acesso em: 10 set. 2024.

RAI, M. K.; SHAHI, G.; MEENA, V.; MEENA, R.; CHAKRABORTY, S.; SINGH, R. S.; RAI, B. N. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H3PO4. **Resource-Efficient Technologies**, Amsterdâ, v. 2, p. S63-S70, Dec. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.11.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405653716300707>. Acesso em: 10 set. 2024.

RAMOS, B. de P.; MENEZES, G. O.; BOINA, R. F.; PAIANO, M. S. Casca de maracujá como adsorvente de íons metálicos em efluente de galvanoplastia. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 5, n. 6, p. 6076-6091, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv5n6-119>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/1833>. Acesso em: 10 set. 2024.

ROSS, B. Z. L.; POSSETI, G. R. C. (org.). **Tecnologias potenciais para o saneamento: remoção de metais de águas de abastecimento público**. Curitiba: Sanepar, 2018. (Programa Paranaense de Pesquisa em Saneamento Ambiental; v.2). Disponível em: https://site.sanepar.com.br/sites/site.sanepar.com.br/files/publicacoes/livro_tecnologias_potenciais_vol2.pdf. Acesso em: 10 set. 2024.

SAMPAIO, C. G. **Remoção de cromo (VI) a partir da utilização de subprodutos de *Mangifera indica* L.** 2015. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/40131>. Acesso em: 10 set. 2024.

SANTANA, J. S.; SANTOS, B. R. dos.; RESENDE, B. de O. Utilização da casca de banana como biossorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica. **INOVAE – Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 143-157, jan./ dez. 2020. Disponível em: <https://revistaseletronicas.fmu.br/index.php/inovae/article/view/2169/1591>. Acesso em: 10 set. 2024.

SILVA, L. S.; OLIVEIRA, F. de C.; SILVA, I. P.; RUZENE, D. S.; SILVA, D. P. Gestão de resíduos da manga (*Mangifera indica*): análise bibliométrica e sistêmica da literatura. In: **SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DE SERGIPE**, 10., 2018, São Cristóvão. **Anais [...]**. São Cristóvão: UFS, 2018. p. 525- 536. Disponível em: <https://ri.ufs.br/handle/riufs/10400>. Acesso em: 10 set. 2024.

SILVA, J. L. B. C da.; PEQUENO, O. T. B. de L.; ROCHA, L. K. S.; ARAÚJO, E. C. O. de; MACIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, Campina Grande, v. 3, n. 3, p. 137- 149, set./ dez.2014. DOI: <https://doi.org/10.35572/rsc.v3i3.320>. Disponível em: <https://rsc.revistas.ufcg.edu.br/index.php/rsc/article/view/320>. Acesso em: 10 set. 2024.

SILVA, T. A. R. da; BORGES NETO, W. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 5, p. 828-839, jun. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130060>. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/334>. Acesso em: 10 set. 2024.

SINGH, J.; DHIMAN, N.; SHARMA, N. K. Effect of Fe (II) on the adsorption of Mn (II) from aqueous solution using esterified saw dust: equilibrium and thermodynamic studies. **Indian Chemical Engineer**, London, v. 60, n. 3, p. 255-268, Aug. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/00194506.2017.1363674>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00194506.2017.1363674>. Acesso em: 10 set. 2024.

SOMAYAJULA, A., AZIZ, A. A.; SARAVANAN, P.; MATHESWARAN, M. Adsorption of mercury (II) ion from aqueous solution using low-cost activated carbon prepared from mango kernel. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, Nova Jersey, v. 8, n. 1, p. 1-10, Feb. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/apj.1613>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/apj.1613>. Acesso em: 10 set. 2024.

SOUZA, F. E de.; UMPIERRES, C. S.; LIMA, E. C.; PROLA, L. D.T.; SANTOS W.O.; RIBAS, M. C. Aplicação do caroço de manga como bioissorvente para a remoção do corante alaranjado de victazol 3r de efluentes aquosos. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 25., 2013, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre: UFRS, 2013. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/91115/Poster_28653.pdf?sequence=2. Acesso em: 02 out. 2024.

SOUZA, J. V. T.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSK, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 3-16, abr. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2012v33n1p3>. Disponível em: <https://ojs.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/10048>. Acesso em: 02 out. 2024.

TAVARES, J. M.; FREITAS, J. T. de; SOUZA, P. M. A. de; SILVA JÚNIOR, W. da. Identificação e quantificação de metais pesados nas placas de barro vitrificadas de fabricação artesanal. **Brazilian Journal of Health Review**, Curitiba, v. 3, n. 2, p. 2406-2414, mar./ abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.34119/bjhrv3n2-090>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJHR/article/view/8124>. Acesso em: 02 out. 2024.

TORRES, E. Biosorption: a review of the latest advances. **Processes**, Rockville, v. 8, n. 12, e1584, p. 1-23, Dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8121584>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/12/1584>. Acesso em: 02 out. 2024.

TOUNSI, A.; NOUACER, I.; HAMMADI, S.; BENALIA, M.; DJEDID, M. Kinetics, thermodynamic, and isotherm modeling for biosorption of heavy metals from aqueous environment onto lignocellulosic biomass. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, Karaj, v. 42, n. 6, p. 1784-1795, 2023. DOI: <https://doi.org/10.30492/ijcce.2022.549570.5200>. Disponível em: https://www.ijcce.ac.ir/article_696933.html. Acesso em: 02 out. 2024.

VERBRUGGEN, E. M.; SMIT, C. E.; VAN VLAARDINGEN, P. L. A. **Environmental quality standards for barium in surface water**: proposal for an update according to the methodology of the water framework directive. The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment, RIVM, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/369190587_Environmental_quality_standards_for_barium_in_surface_water_Proposal_for_an_update_according_to_the_methodology_of_the_Water_Framework_Directive. Acesso em: 02 out. 2024.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. Saint-Lambert: BV Sorbex, 2004.

WANG, Q.; WANG, Y.; YANG, Z.; HAN, W.; YUAN, L.; ZHANG, L.; HUANG, X. Efficient removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions by mango seed biosorbent.

Chemical Engineering Journal Advances, Amsterdã, v. 11, e100295, p. 1- 10, Aug. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100295>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666821122000564>. Acesso em: 02 out. 2024.

WANG, L.K.; WANG, M.-H.S.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N.K.; CHEN, J.P. **Handbook of advanced industrial and hazardous wastes management**. Boca Raton. CRC Press, 2017.

YADAV, M.; SINGH, N.; ANNU, KHAN, S. A.; RAORANE, C. J.; SHIN, D. K. Recent advances in utilizing lignocellulosic biomass materials as adsorbents for textile dye removal: A Comprehensive Review. **Polymers**, Switzerland, v. 16, n. 17, e2417, p. 1-23, Aug. 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16172417>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/16/17/2417>. Acesso em: 02 out. 2024.

YOUNIS, S. A.; GHOBASHY, M. M.; BASSIONI, G.; GUPTA, A. K. Tailored functionalized polymer nanoparticles using gamma radiation for selected adsorption of barium and strontium in oilfield wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdã, v. 13, n. 2, p. 3762-3774, Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.12.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535218302673>. Acesso em: 02 out. 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**, Amsterdã, v. 22, e101504, p. 1-26, May 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186421001528>. Acesso em: 02 out. 2024.