

## **AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO UTILIZANDO BIOSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA POLPA DO BARU (*Dipteryx alata*)**

## **EVALUATION OF PHOSPHORUS REMOVAL USING BIOSORBENT PRODUCED FROM BARU PULP (*Dipteryx alata*)**

## **EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE FÓSFORO UTILIZANDO BIOSORBENTE PRODUCIDO A PARTIR DE PULPA DE BARÚ (*Dipteryx alata*)**

João Marcos Volpato Arantes<sup>1</sup>

Luanna Gláucia Guimarães<sup>2</sup>

Renata Medici Frayne Cuba<sup>3</sup>

**Resumo:** A presença de nutrientes em reservatórios é uma preocupação enfrentada na atualidade. Este estudo objetivou a remoção de fósforo utilizando polpa de baru. Foram realizados ensaios de influência da massa de biosorvente, do pH, da capacidade e velocidade de adsorção e identificação de grupos funcionais. O pH 7,0 e a dosagem de 0,1 g/50 mL foram determinados para a adsorção. A adsorção ocorreu em cinco minutos, com máxima capacidade de adsorção calculada de 132,62 mg g<sup>-1</sup>, envolvendo um complexo mecanismo com predominância de ligações de hidrogênio entre espécies ácidas de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e grupos hidroxilas presentes na superfície do biosorvente.  
**Palavras-chave:** Adsorção. Eutrofização. Fosfato. Tratamento de água.

**Abstract:** The presence of nutrients in reservoirs is a concern faced today. This study aimed to remove phosphorus using baru pulp. Influence assays of biosorbent mass, pH, adsorption capacity and velocity and identification of functional groups were performed. The pH 7.0 and dosage of 0.1 g/50 mL were determined for adsorption. Adsorption occurred in 5 min and the maximum adsorption capacity calculated was 132,62 mg g<sup>-1</sup> involving a complex mechanism with predominance of hydrogen bonds between acidic species of P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and hydroxyl groups present on the surface of the biosorbent

**Keywords:** Adsorption. Eutrophication. Phosphate. Water treatment.

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Goiás (UFG). ORCID <https://orcid.org/0009-0005-0782-5093>. E-mail: [arantesjoaomarcos@gmail.com](mailto:arantesjoaomarcos@gmail.com).

<sup>2</sup> Engenheira Ambiental e Sanitarista (UFG). Mestranda em Engenharia Ambiental e Sanitária (UFG). ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4959-6645>. E-mail: [guimaraesluanna@discente.ufg.br](mailto:guimaraesluanna@discente.ufg.br).

<sup>3</sup> Dra. em Hidráulica e Saneamento (USP). ORCID. <https://orcid.org/0000-0002-3455-8198>. E-mail: [renatafrayne@ufg.br](mailto:renatafrayne@ufg.br).



**Resumen:** La presencia de nutrientes en embalses es una preocupación que se enfrenta actualmente. Este estudio tuvo como objetivo eliminar el fósforo utilizando pulpa de barú. Se realizaron ensayos de influencia de la masa de biosorbente, pH, capacidad y velocidad de adsorción e identificación de grupos funcionales. Se determinó el pH 7,0 y la dosificación de 0,1 g/50 mL para la adsorción. La adsorción ocurrió en 5 minutos y la capacidad de adsorción máxima calculada fue de 132,62 mg g<sup>-1</sup> involucrando mecanismo complejo con predominio de enlaces de hidrógeno entre especies ácidas de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y grupos hidroxilo presentes en la superficie del biosorbente.

**Palabras-clave:** Adsorción, Eutrofización, Fosfato. Tratamiento de agua

Submetido 06/06/2023

Aceito 30/08/2023

Publicado 13/09/2023

## Introdução

O crescimento das cidades e os avanços tecnológicos conquistados nos últimos tempos, embora representem o desenvolvimento de uma sociedade, também podem contribuir, significativamente, para a poluição do ambiente devido ao inadequado e, até mesmo, inexistente gerenciamento dos resíduos sólidos e líquidos gerados.

Entre os principais problemas ambientais decorrentes da ação humana, tem-se a eutrofização de corpos d'água. Esta ocorre pelo enriquecimento em nutrientes, principalmente em nitrogênio e fósforo, podendo levar a um crescimento significativo da quantidade de microalgas que aumentam a turbidez da água, depleção da concentração de oxigênio e redução da biodiversidade (Pinto; Antunes, 2020).

Compostos à base de fósforo alcançam os corpos hídricos, com o descarte de efluentes industriais e do esgoto doméstico sem tratamento ou com tratamento inadequado. Quevedo, Piveli e Paganini (2017) obtiveram valores médios de concentração de  $P-PO_4^{3-}$  em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) de São Paulo entre 5,3 e 7,6  $mg L^{-1}$ . Já Taufer, Müller e Hilgemann (2016) verificaram valores médios de 9,8  $mg L^{-1}$  (P) em efluente de laticínio.

Embora não haja legislação federal que limite as concentrações de fósforo em efluentes tratados, a Resolução CONAMA n. 357 de 2005 prevê máximos valores de fósforo total (P) no ambiente, que variam de 0,020  $mg L^{-1}$  (ambiente lêntico) até 0,1  $mg L^{-1}$  (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários) (Brasil, 2005). Porém, estes valores são frequentemente ultrapassados, conforme demonstram estudos realizados em diferentes localidades. Silva Junior, Carvalho e Américo-Pinheiro (2017) alcançaram valores entre 0,5  $mg L^{-1}$  e 5,5  $mg L^{-1}$  de  $P-PO_4^{3-}$  em amostra de água do córrego das Marrecas, em Dracena – SP, e Simionatto e Carvalho (2022) obtiveram valores entre 0,1  $mg L^{-1}$  e 4,3  $mg L^{-1}$  de fósforo total para amostras de água do córrego Galante – SP. Galvan *et al* (2020) avaliaram a qualidade da água em nove nascentes localizadas na zona rural do município de Cunha Porã (SC), e em todas foi detectada presença de fósforo acima de 0,15  $mg L^{-1}$ . Desta forma, com o intuito de alcançar níveis de compostos fosfatados em esgotos e efluentes industriais de maneira a não impactar o meio, diferentes técnicas de remoção de fósforo são constantemente reportadas na literatura. Entre elas, têm-se métodos eletroquímicos (Kobyta *et al*, 2021), filtração por membrana (López *et al*, 2022), biológicos (Verma, 2022) e adsorção (He *et al*, 2020).

A adsorção se caracteriza pela transferência de massa do poluente (adsorvato) presente no meio (líquido ou gasoso) para a superfície de um sólido (adsorvente). A interação entre adsorvente e adsorvato se dá pela combinação de forças físicas e químicas atrativas entre ambos (He *et al*, 2019). Além de ser um método simples e economicamente viável em aplicações reais (Cao *et al*, 2020), tem apresentado resultados satisfatórios na literatura com adsorventes produzidos a partir de resíduos de biomassa pirolisada, denominados “biocarvão”.

Cao *et al* (2020) utilizaram biocarvão produzido a partir de palha de colza e funcionalizado com cálcio de casca de ovo para remover 103,9 mg g<sup>-1</sup> de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Liu *et al* (2022) removeram 70,09 mg g<sup>-1</sup> de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em biocarvão produzido a partir da casca do amendoim, e Zhu *et al* (2016) 125,4 mg g<sup>-1</sup> de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em biocarvão obtido a partir de palha de trigo impregnado com bismuto. Embora estes resultados sejam promissores, a produção do biocarvão ainda envolve processos de pirólise da biomassa, assim como, na maioria dos casos, a modificação das características superficiais utilizando agentes ácidos, básicos ou oxidantes que implicam gasto energético e geração de resíduos.

Desse modo, estudos envolvendo adsorventes alternativos ao carvão ativado e ao biocarvão têm despertado o interesse de pesquisadores da área ambiental. Entre estes adsorventes há os biossorventes, porém, estes, geralmente, são materiais não microporosos e com uma área superficial baixa (geralmente inferior a 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), o que geralmente dificulta a adsorção de moléculas grandes (Tomul *et al*, 2020). Contudo, Kumar *et al* (2017), que estudaram a adsorção de fosfato em diferentes amostras de carvão ativado modificado, constataram que os microporos não contribuíram de forma significativa para a adsorção de compostos fosfatos, sendo a afinidade de adsorção amplamente relacionada aos mesoporos e macroporos.

Manna *et al* (2022) levantaram as principais matrizes naturais apresentadas na literatura para a remoção de fosfato em meio aquoso, sendo elas: plantas e animais, cascas de frutas e vegetais, fibras, caules, sementes e outros. Entre estes resíduos orgânicos que podem ser utilizados como adsorventes, tem-se o baru.

O baru (*Dipteryx alata*) é uma espécie arbórea nativa no Brasil Central, principalmente nas regiões de Minas Gerais, Goiás, do Distrito Federal, de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Botezell; Davide; Malavasi, 2000). O baru é constituído por casca, polpa e uma amêndoa dura e comestível. A polpa apresenta sabor adocicado e adstringente, motivo pelo qual é pouco

utilizada na alimentação humana (Rocha; Santiago, 2009) sendo, geralmente, descartada diretamente no ambiente (Nemet *et al*, 2021).

Nesse interim, a utilização das diferentes partes do baru como bioissorvente tem sido relatada na literatura. Mosquetta *et al* (2011) usaram a amêndoa do baru como adsorvente para remoção de níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) de etanol combustível, obtendo remoções de 92 % ao adotar 0,1 g de adsorvente e concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Ni}^{2+}$ . Cesarino, Mulholland e Francisco (2018) avaliaram a eficiência e a capacidade de adsorção da casca do baru (mesocarpo e epicarpo) na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e atingiram, resultados iguais a 36,71 % de remoção e capacidade máxima de adsorção de 11,481 mg g<sup>-1</sup>.

Entretanto, apesar da existência de estudos que utilizam o baru como bioissorvente, não foi encontrada pesquisa na qual resíduos do fruto são utilizados para remoção de fósforo por adsorção visando ao tratamento de água ou efluente. Neste sentido o presente estudo apresenta os resultados obtidos para a remoção de fósforo, ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) em meio aquoso utilizando polpa de baru como bioissorvente.

## Material e Métodos

O conhecimento científico constitui um conhecimento incerto, pois suas hipóteses têm sua veracidade (ou falsidade) determinada por meio de experiência, e não somente pela razão, como ocorre no conhecimento filosófico (Marconi; Lakatos, 2003). A hipótese a ser testada no presente trabalho foi de que é possível remover fósforo em meio aquoso utilizando bioissorvente produzido a partir de polpa de baru (*Dipteryx alata*), sem a necessidade de promover sua carbonização e posterior ativação, processos estes que encarecem os custos de produção.

Para averiguação da hipótese, foi realizada uma pesquisa experimental que se caracteriza pela variação das condições e pela observação dos efeitos produzidos (Machado *et al* 2016). Portanto, foram avaliados as condições e os parâmetros físico-químicos do meio que afetam a capacidade de adsorção (efeito produzido), como pH, massa de adsorvente e concentração de fósforo.

A abordagem foi a quantitativa porque se utilizou a linguagem matemática para descrever as causas dos fenômenos observados e as relações entre as variáveis. A natureza da pesquisa é considerada aplicada, visto que a finalidade do conhecimento adquirido visa à sua

aplicação prática dirigida à solução de um problema específico (Gerhardt; Silveira, 2009), no caso, a remoção de fósforo no meio aquoso.

A pesquisa foi dividida em três etapas, sendo elas: obtenção dos frutos e preparo do bioissorvente, caracterização físico-química do bioissorvente e, por fim, os ensaios de adsorção para remoção de fósforo ( $P-PO_4^{3-}$ ). Foram avaliadas as condições e os parâmetros físico-químicos do meio que afetam a capacidade de adsorção como pH, massa de adsorvente e concentração inicial de fósforo. Em seguida foram conduzidos ensaios de cinética e capacidade de adsorção.

### **Obtenção dos frutos e preparo do material adsorvente**

O material utilizado como bioissorvente foi a polpa de baru. Os frutos foram coletados em uma chácara situada no município de Senador Canedo, próximo à Goiânia/GO. Após a coleta, os frutos foram selecionados conforme suas integridades físicas, e aqueles que tinham evidências visuais de decomposição foram descartados.

Um ralador de cozinha convencional, higienizado com água potável e seco, foi utilizado para retirar a casca. Os frutos foram descascados e higienizados com água potável para remoção de impurezas superficiais, conforme método proposto por Paul, Parbat e Aditya (2022). Em seguida os frutos ficaram de molho em água potável por aproximadamente 12 horas com trocas constantes, para remoção de compostos solúveis em meio aquoso e para facilitar a extração das polpas de forma manual, que foi realizada utilizando lâminas higienizadas igualmente com água potável. Após esta etapa, o material foi novamente higienizado com água potável e espalhado em fôrmas de alumínio forradas com papel toalha no fundo e secos à temperatura ambiente, descartando sempre o material que apresentava aspectos de putrefação ou fungos.

Por fim, a polpa do baru seca foi triturada por meio de um processador caseiro e um liquidificador. O material resultante foi peneirado em peneira de 0,6 mm para retirar os grãos de maior granulometria, que foram descartados. O material selecionado foi armazenado em recipientes plásticos, previamente lavados com água potável e secos em temperatura ambiente.

### **Preparo das soluções e análises físico-químicas**

As soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas com reagentes grau analítico PA e água destilada. Os valores de pH foram medidos com pHmetro digital marca Akso modelo

AK90. A análise da concentração de fósforo foi feita segundo o método colorimétrico 4.500-P C, proposto por APHA (2017). A curva de calibração do fósforo ( $R^2 = 0,991$ ) foi construída no intervalo de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ), a partir de solução padrão de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . As determinações foram feitas em espectrofotômetro da marca Hach 5000. Como brancos das análises de concentração de fósforo, foram utilizadas misturas contendo biossorvente e água destilada nas mesmas condições de ensaio das amostras.

### **Ensaio de caracterização do biossorvente e do processo de adsorção**

Para caracterizar o biossorvente foram realizadas as análises de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) e identificação de grupos funcionais superficiais. Já os ensaios para caracterizar o processo de adsorção foram: influência do pH e da massa de biossorvente e velocidade e capacidade de adsorção. Todos os ensaios foram realizados em batelada, sob agitação constante de 100 rpm em mesa agitadora orbital SOLAB modelo SL-180/A. A temperatura foi mantida em  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  em câmara climatizada modelo AM-581A. Após o período de agitação as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, e as análises, realizadas.

### **Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )**

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) consiste no pH em que a superfície do sólido adsorvente possui carga neutra (Freitas; Câmara; Martins, 2015). Foi empregada a metodologia do “ensaio dos 11 pontos”, descrita por Giacomini *et al* (2017).

Para a realização do experimento, misturou-se 0,5 g do biossorvente em 50 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) 0,1 M sob 11 condições de pH inicial ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ), variando, unitariamente, de 2 a 11, ajustados utilizando-se soluções de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), ambas 0,1 M. As misturas foram mantidas sob agitação constante por um período de 24 h. Terminado o período de agitação, o  $\text{pH}_{\text{final}}$  foi determinado, e os resultados apresentados em gráfico comparativo com o  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  e o  $\text{pH}_{\text{final}}$ , no qual o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é aquele em que o  $\text{pH}_{\text{final}}$  permanece constante, independente do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ .

### **Influência do pH da solução na adsorção de fósforo**

Para realizar a análise da influência do pH na adsorção do fósforo, 0,5 g de biossorvente foi misturado a 50 mL de solução de fósforo  $0,75 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) sob 11 condições diferentes

de pH, variando unitariamente de 2 a 10, mantidas em contato sob agitação constante por 24 horas. O pH inicial da solução de foi de  $6,78 \pm 0,02$  e ajustados utilizando soluções de HCl ou NaOH, ambas com concentração 0,1 M. Após o período de ensaio, fez-se a leitura da concentração de  $P-PO_4^{3-}$ , e os resultados foram expressos em porcentagem de remoção (%) (Equação 1) e capacidade de adsorção  $q_e$  ( $mg\ g^{-1}$ ) (Equação 2).

$$Remoção = \frac{[P-PO_4^{3-}]_{inicial} - [P-PO_4^{3-}]_{final}}{[P-PO_4^{3-}]_{final}} \quad eq. 1$$

$$q_e = \left( \frac{([P-PO_4^{3-}]_{inicial} - [P-PO_4^{3-}]_{final}) * V}{m} \right) \quad eq. 2$$

onde  $[P-PO_4^{3-}]$  é a concentração de fósforo ( $mg\ L^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de bioissorvente (g). O valor do pH que proporcionou a maior adsorção de  $P-PO_4^{3-}$  na polpa de baru foi utilizado nos ensaios de influência da massa de bioissorvente, capacidade e cinética de adsorção. Os subíndices inicial e final correspondem, respectivamente, à concentração no momento inicial do ensaio e no momento considerado equilíbrio da adsorção.

### Influência da massa de bioissorvente na adsorção

Para determinação da influência da massa de bioissorvente na adsorção do  $P-PO_4^{3-}$ , amostras de 0,1 g, 0,25 g, 1,0 g e 1,5 g de bioissorvente foram mantidas em contato com a solução de  $P-PO_4^{3-}$  ( $0,75\ mg\ L^{-1}$ ), sob agitação constante, por 24 horas. O pH foi ajustado para o valor que proporcionou os melhores resultados de capacidade de adsorção obtidos no ensaio de influência do pH. Após o período de agitação, a concentração final de  $P-PO_4^{3-}$  em solução foi utilizada para o cálculo dos valores de  $q_e$ , conforme a equação 2. A massa de polpa de baru determinada neste ensaio foi utilizada nos ensaios de capacidade e cinética de adsorção.

### Influência do tempo de contato na adsorção

A influência do tempo de contato na adsorção do  $P-PO_4^{3-}$  foi avaliada mantendo o bioissorvente em contato, sob agitação constante, com 50 mL de solução de  $P-PO_4^{3-}$  ( $0,75\ mg\ L^{-1}$ ). Já em períodos de tempos pré-determinados, a concentração de  $P-PO_4^{3-}$  foi medida. O ensaio foi finalizado quando a concentração de  $P-PO_4^{3-}$  na solução se manteve constante,

indicando o equilíbrio da adsorção. O valor de pH e massa de biossorvente utilizados foram aqueles determinados em ensaios específicos.

Para obtenção dos parâmetros cinéticos, os dados de adsorção de  $P-PO_4^{3-}$ , em função do tempo, foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira (Equação 3) e pseudossegunda ordem (Equação 4),

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{eq. 3}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{eq. 4}$$

onde  $k_1$  é a constante de velocidade da pseudoprimeira ordem em  $\text{min}^{-1}$ ,  $k_2$  é a constante de velocidade da pseudossegunda ordem em  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ,  $q_e$  é a quantidade de material adsorvido no equilíbrio em  $\text{mg g}^{-1}$  e  $q_t$  é a quantidade de material adsorvido em  $\text{mg g}^{-1}$  num determinado período de tempo (t), em minuto.

### Capacidade de adsorção

Para o estudo da capacidade de adsorção, realizaram-se ensaios de isotermas de adsorção, com 50 mL de solução com concentração inicial de  $P-PO_4^{3-}$  de 2,5  $\text{mg L}^{-1}$ , 7  $\text{mg L}^{-1}$ , 15  $\text{mg L}^{-1}$ , 30  $\text{mg L}^{-1}$ , 50  $\text{mg L}^{-1}$ , 75  $\text{mg L}^{-1}$ , 100  $\text{mg L}^{-1}$  e 200  $\text{mg L}^{-1}$ . As condições de pH e massa foram definidas nos ensaios específicos. As amostras foram mantidas sob agitação constante por 24 horas.

Os parâmetros de adsorção foram calculados a partir do ajuste dos resultados obtidos aos modelos de Langmuir e Freundlich conforme equações 5 e 6, respectivamente, (Cesarino; Mulholland; Francisco, 2018),

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (K_L \cdot C_e)} \quad \text{eq. 5}$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{eq. 6}$$

onde:  $q_e$  é a quantidade em equilíbrio de  $P-PO_4^{3-}$  adsorvido na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{max}$  é a quantidade máxima de  $P-PO_4^{3-}$  adsorvido relacionada à cobertura de uma monocamada  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção, ou constante de Langmuir, em  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida em  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $n$  é a constante ligada à intensidade de adsorção (adimensional) e  $K_F$  é a constante ligada à capacidade de adsorção em ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Tran *et al*, 2017).

### Identificação de grupos funcionais

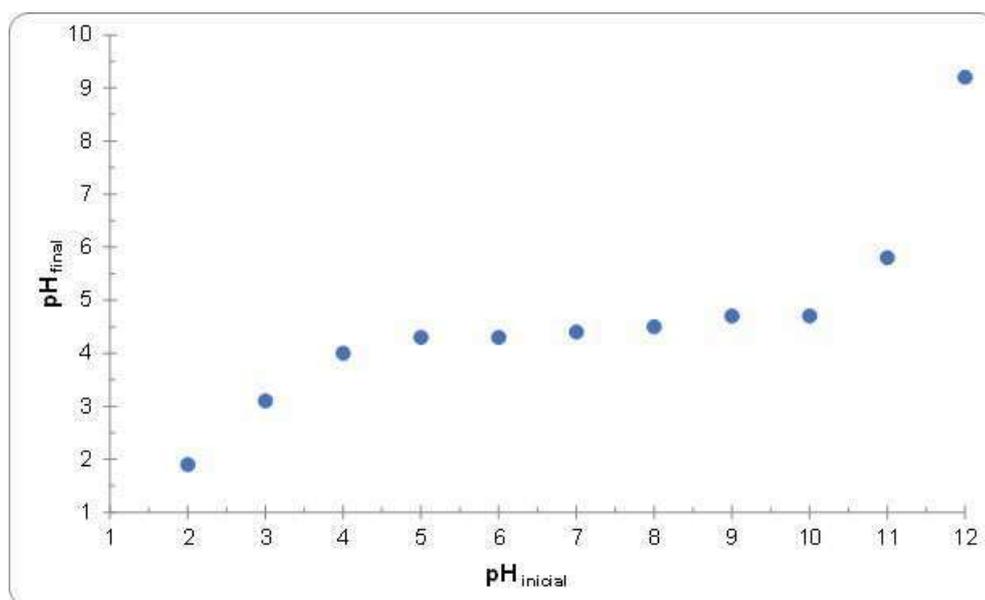
A identificação dos grupos funcionais foi realizada em amostras de biossorvente antes e depois da adsorção do  $P-PO_4^{3-}$ . Foi utilizada técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourie (FTIR) utilizando espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, no comprimento de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . A identificação das bandas foi feita por meio de comparação com trabalhos similares apresentados na literatura.

### Resultados e discussões

#### Determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ )

Na Figura 1 constam os resultados do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), obtidos para a polpa de baru.

Figura 1 - Ponto de carga zero para o biossorvente de polpa de baru

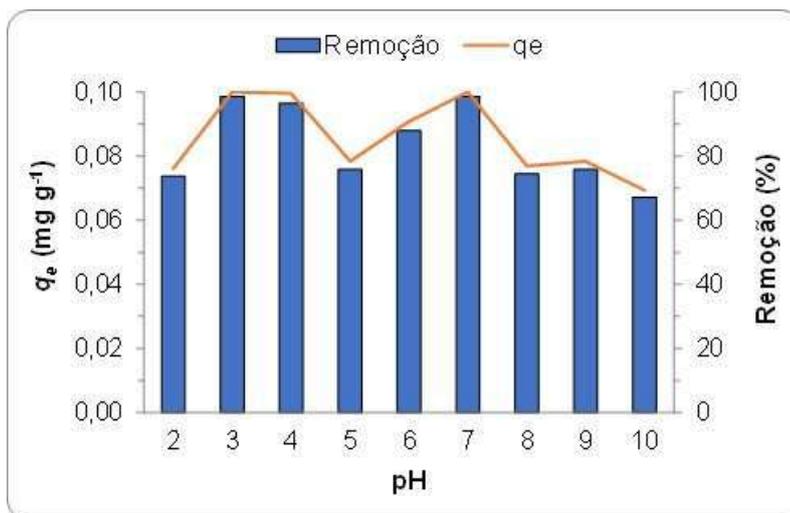


Fonte: elaborada pelos autores (2023)

Os resultados apresentados na Figura 1 permitem inferir que o  $pH = 4,4$  foi o  $pH_{PCZ}$ . Desta forma, para valores de  $pH$  abaixo de 4,4, a superfície do adsorvente apresenta carga positiva, e acima de 4,4 é carregada negativamente (Tran *et al*, 2017). Assim, acredita-se que a adsorção de espécies de fósforo carregadas negativamente poderia ser prejudicada em soluções cujo  $pH$  se encontre em valores superiores ao  $pH_{PCZ}$ .

### Influência do pH do meio na adsorção de fósforo (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

O pH é um parâmetro que influencia tanto a carga superficial dos adsorventes quanto a especiação do adsorvato (LI *et al*, 2016). A Figura 2 mostra os dados de  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) e remoção de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (%) em função do pH do meio.



Fonte: elaborada pelos autores (2023)

Ao analisar os resultados na Figura 2 foi possível observar que a remoção de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> foi significativa (pelo menos 60 %) em todos os valores de pH). A menor taxa de remoção foi 69,3 % e ocorreu em pH =10, e as maiores (próximas a 100 %) em pH 3 e 7. Nestes dois casos, os valores de concentração final ficaram abaixo do limite de detecção do método (0,05 mg L<sup>-1</sup>). Também se verificou que, nos pH 3 e 7, obtiveram-se as maiores capacidades de adsorção ( $q_e$ ), sendo 0,10618 mg g<sup>-1</sup> e 0,10222 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os resultados podem ser explicados com base nas propriedades ácido-base do biossorvente e na predominância das espécies de fosfato em solução, em função do pH. Em solução aquosa, as espécies de fosfatos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> estão em diferentes proporções, dependendo do pH do meio. Na faixa de pH 3-7, as espécies predominantes são o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que apresentam forte afinidade com sítios de adsorção (Abdelhay *et al*, 2018). Logo, como a energia livre de adsorção do H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> é inferior à do HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Chubar *et al*, 2005), acredita-se que a espécie menos carregada (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) tenha sido mais facilmente adsorvida na superfície adsorvente.

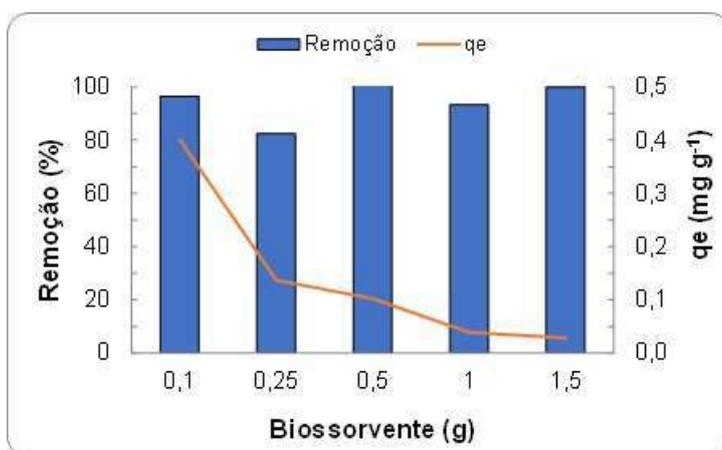
Em pH 3,0, a carga superficial do bioissorvente é positiva ( $pH_{PCZ} = 4,4$ ), condição que pode proporcionar interações eletrostáticas entre espécies negativas de fosfato e a superfície do bioissorvente (Zhang *et al*, 2022). No entanto, em pH 7,0, as ligações de hidrogênio entre grupos superficiais -OH do bioissorvente e grupos -OH dos fosfatos podem prevalecer (Manna *et al*, 2022)

Acima de pH 7,0, a diminuição na capacidade e eficiência de remoção do  $P-PO_4^{3-}$  poderia ser explicada pela competição dos sítios de adsorção com espécies carregadas de hidroxilas ( $OH^-$ ) (Paul; Parbat; Aditya, 2022), assim como pela repulsão eletrostática entre espécies  $PO_4^{3-}$  e grupos dissociados (-COOH, -OH e etc.) da superfície do bioissorvente (Rathod; Mody; Basha, 2014). Também, verificou-se que, nos pH 3 e 7 foram obtidas as maiores capacidades de adsorção ( $q_e$ ), sendo  $0,10618 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0,1022 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Neste contexto, o pH 7 foi selecionado como pH de adsorção.

### Influência da dosagem de bioissorvente na adsorção de fósforo ( $P-PO_4^{3-}$ )

Na Figura 3 são apresentados os resultados de adsorção de  $P-PO_4^{3-}$  em função da massa de bioissorvente utilizada.

Figura 3 - Resultados de  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e remoção (%) de  $P-PO_4^{3-}$  em função da massa de bioissorvente.



Fonte: elaborada pelos autores (2023)

Os resultados apresentados na Figura 3 demonstraram que, independente da dosagem de bioissorvente, a remoção de fósforo foi superior a 80 %, com pequenas variações com o

aumento de massa. A adsorção é dependente da disponibilidade de sítios ativos, grupos funcionais, poros na superfície do adsorvente (Kumar *et al*, 2019) e da quantidade de espécie de adsorvato e cobertura superficial (Manna *et al*, 2022). Porém, a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) apresentou comportamento distinto, diminuindo de  $0,4011 \text{ mg g}^{-1}$  para  $0,028 \text{ mg g}^{-1}$  quando a dosagem de biossorventes aumentou de 0,1 g para 1,5 g. Esta diminuição pode estar relacionada com a alteração no gradiente de concentração, entre a concentração de adsorvato no volume da solução e sua concentração na superfície do adsorvente (Abdelhay *et al*, 2018). Nesta perspectiva, a massa de 0,1 g apresentou as condições de adsorção adequadas para manutenção da eficiência de remoção e capacidade de adsorção.

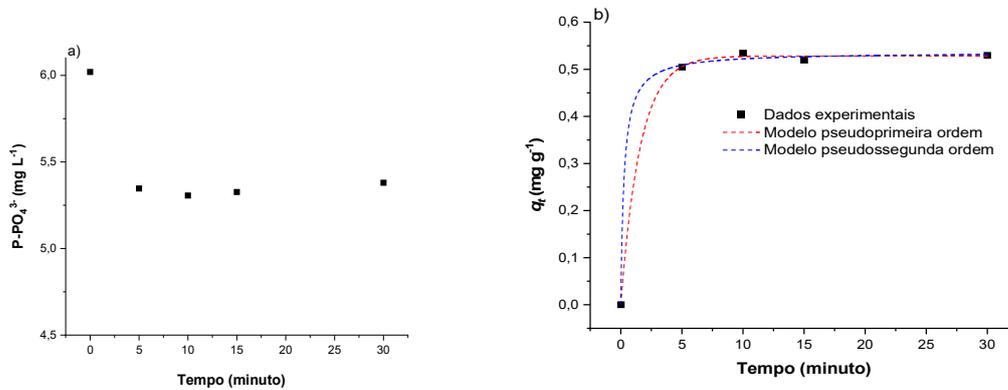
#### **Influência do tempo de contato e análise dos modelos e parâmetros cinéticos de adsorção.**

Os resultados apontados na Figura 4a demonstraram que a remoção de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  (11 %) ocorreu nos primeiros cinco minutos de ensaio, e o equilíbrio foi inferior a 30 minutos. A rápida taxa de adsorção no estágio inicial pode ser atribuída tanto à maior força motriz proporcionada pelo gradiente de concentração dos íons fosfato em solução quanto à maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do biossorvente (Liu; Zhang, 2015).

Com o passar do tempo, a diminuição na taxa de remoção foi associada à diminuição dos sítios ativos livres, ou, ainda à inacessibilidade dos sítios remanescentes devido a forças repulsivas de íons de fosfato adsorvidos na superfície do adsorvente (Manna *et al*, 2022). Este comportamento é consistente com o observado por Paul, Parbat e Aditya (2022).

Com relação aos ajustes cinéticos, os dados estão apresentados na Figura 4b.

Figura 4 - Resultados de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(mg L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo (a) e ajustes cinéticos de adsorção (b).



Fonte: elaborada pelos autores (2023).

Foi possível verificar, tanto visualmente (Fig. 4b) quanto por meio dos valores de R<sup>2</sup> e da comparação entre q<sub>e</sub> experimental (q<sub>e exp.</sub>) e q<sub>e</sub> calculado pelo modelo (q<sub>e calc.</sub>), obtidos para os ajustes (Tabela 1), que ambos os modelos, pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, se ajustaram de forma satisfatória.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Modelo	R <sup>2</sup>	q <sub>e exp.</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e calc.</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> min <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
Pseudoprimeira ordem	0,99942	0,53650	0,5282	0,6296	
Pseudossegunda ordem	0,99898	0,53650	0,5362	-	6,8781

Fonte: elaborada pelos autores (2023)

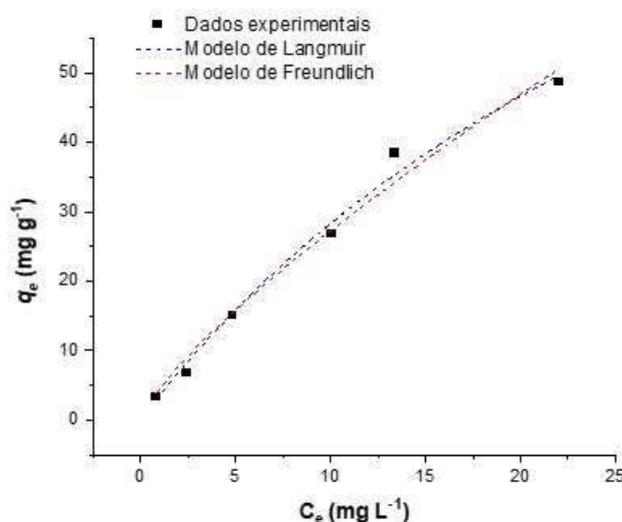
O modelo de pseudoprimeira ordem indica um processo de adsorção física controlado pela difusão (Cao *et al*, 2020), enquanto que no modelo de pseudossegunda ordem, o processo é controlado por adsorção química (Liu *et al*, 2020). A adsorção externa é mais significativa que a adsorção nos microporos (Abdelhay *et al*, 2018), sendo determinada pelo quadrado do número de sítios de adsorção desocupados na superfície do material (Cao *et al*, 2020). Neste caso, pode-se inferir que, devido ao adequado ajuste dos resultados a ambos os modelos

cinéticos, tanto a adsorção física quanto a química poderiam estar envolvidas no processo (Liu; Zhang, 2015).

### Capacidade de adsorção do P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no bioissorvente

A capacidade de adsorção dos íons fosfato no bioissorvente foi estudada por meio das isotermas de adsorção, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich. Verifica-se, visualmente, na Figura 5 e por meio dos valores de R<sup>2</sup> (Tabela 1), que os dados se ajustaram de forma satisfatória a ambos os modelos, porém, o modelo de Freundlich apresentou valor de R<sup>2</sup> ligeiramente superior.

Figura 5 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich às isotermas de adsorção do P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no bioissorvente.



Fonte: elaborada pelos autores (2023).

Como os resultados se ajustaram a ambos os modelos, satisfatoriamente, pode significar que o processo de adsorção do P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na polpa de baru foi complexo e envolveu mais de um mecanismo (Rathod; Kalpana; Shaik, 2014). Nestes casos, a adsorção é resultante de uma combinação de homogeneidade e heterogeneidade (Chunhui *et al*, 2018). Todavia, o modelo de Langmuir não foi o mecanismo predominante para a adsorção, indicando que não houve o

preenchimento de todos os sítios disponíveis, formando uma cobertura completa (Fito *et al*, 2019).

Tabela 2 – Parâmetros de capacidade de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	n	k <sub>r</sub> (L mg <sup>-1</sup> )
Langmuir	0,98765	132,62	0,02714	-	-
Freundlich	0,99012	-	-	0,7835	4,4882

Fonte: elaborada pelos autores (2023)

A isoterma de Freundlich presume que a superfície do adsorvente produzido é conformada por diferentes sítios de adsorção energeticamente heterogêneos, o que permite a adsorção em multicamadas (Fito *et al*, 2019). O valor de 1/n obtido foi >1 (1,28), portanto, indica adsorção fraca e cooperativa (Huang *et al*, 2018), na qual há interação de uns adsorvatos com outros para formar várias camadas na superfície, ao passo que a primeira camada ainda está incompleta (Heier *et al*, 2015).

O modelo de Langmuir é usado para estimar o valor da máxima capacidade de adsorção (q<sub>max</sub>), que geralmente não pode ser alcançado nos experimentos (Rathod; Kalpana; Shaik, 2014). No presente estudo, o q<sub>max</sub> calculado foi de 132,62 mg g<sup>-1</sup>, significativamente superior a outros estudos semelhantes, conforme apresentado na Tabela 3.

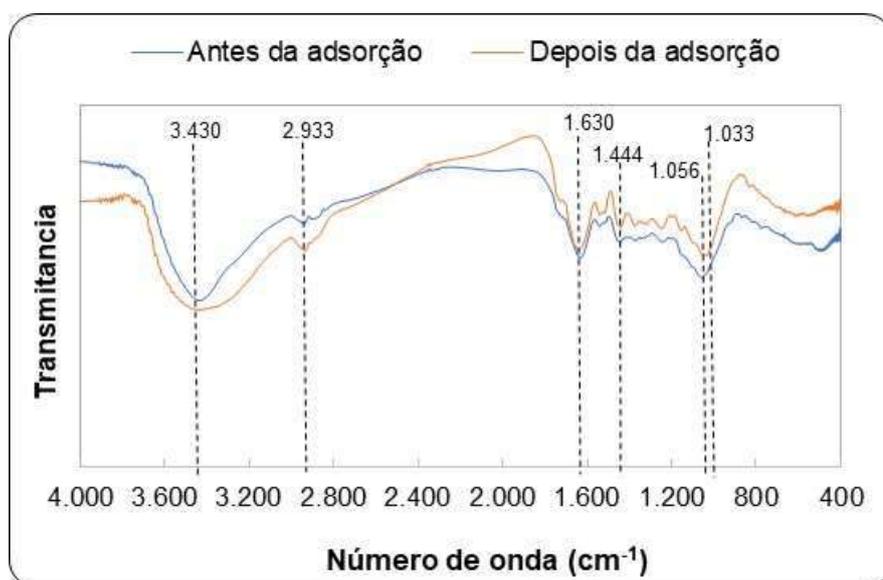
Tabela 3 - Valores de q<sub>max</sub> obtidos na literatura para diferentes biossorventes utilizados na remoção de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Biossorvente	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Fonte
Polpa de baru	132,62	Presente estudo
Alga vermelha ( <i>K. alvarezii</i> )	72,615	Rathod; Kalpana; Shaik (2014).
Junco ( <i>Arundo donax</i> )	50,00	Abdelhay <i>et al</i> (2018)
Casca de caracol ( <i>F. bengalensis</i> )	66,66	Paul; Parbat; Aditya (2022)
Casca de limão	9,615	Muhaisen (2016)

Fonte: elaborada pelos autores (2023).

De acordo com os espectros de FTIR apresentados na Figura 6, verificou-se a adição ou mudanças no número de onda e/ou absorção de bandas características, que indicam a adição e/ou substituição de grupos funcionais à polpa de baru durante o processo de adsorção de  $P-PO_4^{3-}$  (Paul; Parbat; Aditya, 2022).

Figura 6 - Espectro Infravermelho (FTIR) biossorvente antes e depois da adsorção de  $P-PO_4^{3-}$



Fonte: elaborada pelos autores (2023)

As bandas entre  $3.648\text{ cm}^{-1}$ –  $2.900\text{ cm}^{-1}$  ( $3.430\text{ cm}^{-1}$  e  $2.933\text{ cm}^{-1}$ ) foram assignadas a vibrações de estiramento de ligações do grupo hidroxila (-OH). Estes grupos se caracterizam por serem sítios de adsorção bastante efetivos, por meio de interações eletrostáticas e troca de ligantes (Akram *et al*, 2021). As ligações de hidrogênio com outros grupos hidroxila são as mais características, uma vez que não existem isoladamente, estabelecendo uma estrutura estável (Mesbah *et al*, 2020). A banda próxima a  $1.650\text{ cm}^{-1}$  ( $1.630\text{ cm}^{-1}$ ) foi atribuída a vibrações aromáticas de ligninas (Zong *et al*, 2016), e a banda próxima a  $1.452\text{ cm}^{-1}$  ( $1.444\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a vibrações de deformação angular de -OH de ácidos carboxílicos (Rathod; Kalpana; Shaik, 2014).

Notou-se que, após a adsorção, a banda em  $1056\text{ cm}^{-1}$  apareceu em  $1.033\text{ cm}^{-1}$ , sendo esta última atribuída à vibração assimétrica da ligação P-O, indicando a substituição do grupo -OH pelo P-O (Zhang *et al*, 2009).

### Considerações finais

A polpa de baru foi utilizada como bioissorvente natural, sem modificações químicas, para a remoção de íons  $P-PO_4^{3-}$  em meio aquoso.

A taxa de adsorção se mostrou elevada ( $> 70\%$ ) para o intervalo de pH entre 3 e 7, e o pH 7,0 foi o selecionado para o estudo, com capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de  $0,1022\text{ mg g}^{-1}$ . Houve forte influência da massa de bioissorvente na adsorção, sendo a menor dosagem ( $0,1\text{ g}/50\text{ mL}$  de solução) a mais eficiente, apresentando  $q_e = 0,4011\text{ mg g}^{-1}$ .

Os ensaios de cinética de adsorção demonstraram que a remoção de  $P-PO_4^{3-}$  ( $11\%$ ) e o equilíbrio da adsorção ocorreram nos primeiros cinco minutos de ensaio, e, tanto visualmente quanto por meio dos parâmetros cinéticos obtidos, notou-se que ambos os modelos, pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem, se ajustaram de forma satisfatória, porém, com predominância do modelo de pseudossegunda ordem.

Quanto ao ensaio de capacidade de adsorção, os modelos de Langmuir e Freundlich também obtiveram ajuste satisfatório, indicando que o mecanismo de adsorção foi uma combinação de homogeneidade e heterogeneidade, mas o modelo de Langmuir não foi o mecanismo predominante para a adsorção. A capacidade máxima de adsorção calculada foi de  $132,62\text{ mg g}^{-1}$ , bastante superior a de outros trabalhos apresentados na literatura.

O mecanismo de adsorção sugerido, após análise do ensaio de infravermelho, foi de que espécies ácidas de  $P-PO_4^{3-}$  se ligam, preferencialmente, à superfície do bioissorvente, por meio de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas ( $-OH$ ).

Embora os resultados tenham sugerido que a polpa do baru possa ser utilizada como adsorvente para remoção de  $P-PO_4^{3-}$  em meio aquoso, acredita-se que é possível otimizar o processo realizando modificações na superfície do bioissorvente, por meio de compostos que apresentem baixa agressividade ao ambiente, como peróxido de hidrogênio.

### Referências

ABDELHAY, A.; AL BSOUL, A.; AL-OTHMAN, A.; AL-ANANZEH, N. M.; JUM'H, I.; AL-TAANI, A. A Kinetic and thermodynamic study of phosphate removal from water by adsorption onto (*Arundo donax*) reeds. **Adsorption Science & Technology**, v.36, n.1-2, p.46-61, 2018. <https://doi-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1177/02636174166843>

AKRAM, M.; XU, X.; GAO, B.; WANG, S.; KHAN, R.; YUE, Q.; DUAN, P.; DAN, H.; PAN, J. Highly efficient removal of phosphate from aqueous media by pomegranate peel co-doping with ferric

chloride and lanthanum hydroxide nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, p.125311, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125311>.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 23 Ed. Washington, DC, USA. 2017.

BOTEZELLI, L.; DAVIDE, A. C.; MALAVASI, M. M. Características dos frutos e sementes de quatro procedências de *dipteryx alata vogel* (baru). **CERNE**, v. 6, n. 1, p. 9-18, 2000. <https://biblat.unam.mx/hevila/Cerne/2000/vol6/no1/2.pdf>

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 março 2005, p. 58.

CAO, H.; WU, X.; SYED-HASSAN, S. S. A.; ZHANG, S.; MOOD, S. H.; MILAN, Y. J.; GARCIA-PEREZ, M. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell. **Bioresource Technology**, v.318, p.124063-124063, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124063>.

CHUBAR, N.I.; KANIBOLOTSKY, V.A.; STRELKO, V.V.; GALLIOS, G.G.; SAMANIDOU, V.F.; SHAPOSHNIKOVA, T.O.; MILGRANDT, V.G.; ZHURAVLEV, I. Z. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 255, n. 1, p.55-63, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.015>

CHUNHUI, L.; JIN, T.; PULI, Z.; BIN, Z.; DUO, B.; XUEBIN, L. Simultaneous removal of fluoride and arsenic in geothermal water in Tibet using modified yak dung biochar as an adsorbent. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 11, p. 181266-181266, 2018. <https://doi.org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1098/rsos.181266>

FITO, J.; SAID, H.; FELEKE, S.; WORKU, A. Fluoride removal from aqueous solution onto activated carbon of catha edulis through the adsorption treatment technology. **Environmental Systems Research**, v. 8, n. 25, p. 1-10, 2019. <https://doi-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1186/s40068-019-0153-1>

FREITAS, F. B. A. de; CÂMARA, M. Y. F.; FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In. **5º Encontro Regional de Química e 4º Encontro Nacional de Química**. Mossoró, Rio Grande do Norte, 2015, p. 610-618. <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/determinao-do-pcz-de-adsorventes-naturais-utilizados-na-remoo-de-contaminantes-em-solues-aquosas-22117>

GALVAN, K. A.; MEDEIROS, R. C.; MARTINS NETO, R. P.; LIBERALESSO, T.; GOLOMBIESKI, J. I.; ZANELLA, R. Análise ambiental macroscópica e a qualidade da água de nascentes na bacia do Rio São Domingos/SC, Brasil. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**. v.11, n.1, p.165 – 176. <https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.001.0016>

GERHARDT, T.E.; SILVEIRA, D.T. **Métodos de Pesquisa**. 1ª ed. Editora Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GIACOMNI, F., MENEGAZZO, M. A. B., SILVA, M. G. da, SILVA, A. B. da, BARRO, M. A. S. D. de. Importância da Determinação do Ponto de Carga Zero como Característica de Tingimento de Fibras Proteicas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0159>

HE, J.; XU, Y.; WANG, W.; HU, B.; WANG, Z.; YANG, X.; WANG, Y.; YANG, L. Ce(III) nanocomposites by partial thermal decomposition of Ce-MOF for effective phosphate adsorption in a wide pH range. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)**, v.379, p.122431, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122431>

HE, Y.; WU, P.; XIAO, W.; LI, G.; YI, J.; HE, Y.; CHEN, C.; DING, P.; DUAN, Y. BHATNAGAR, A. Efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by a novel ion imprinted magnetic biosorbent: Adsorption kinetics and mechanisms. **PloS one**, v.14, n. 3, p.e0213377, 2019. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0213377>

HEIER, D.; BLACKSTOCK, T.; STACK, K.; RICHARDSON, D.; LEWIS, T. Adsorption of wood extractives and model compounds onto bentonite. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 213-221, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.018>

HUANG, M.; LUO, J.; FANG, Z.; LI, H. Biodiesel production catalyzed by highly acidic carbonaceous catalysts synthesized via carbonizing lignin in sub- and super-critical ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 190, p. 103-114, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.069>

KOBYA, M.; OMWENE, P. I.; SARABI, S. M.; YILDIRIM, S.; UKUNDIMANA, Z. Phosphorous removal from anaerobically digested municipal sludge centrate by an electrocoagulation reactor using metal (Al, Fe and Al-Fe) scrap anodes. **Process Safety and Environmental Protection**, v.152, p.188-200, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.003>

KUMAR, P.; PRAJAPATI, A. K.; DIXIT, S.; YADAV, V. L. Adsorption of fluoride from aqueous solution using biochar prepared from waste peanut hull. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, p. 125553, 2019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6ca0>

LI, R.; WANG, J. J.; ZHOU, B.; AWASTHI, M. K.; ALI, A.; ZHANG, Z.; GASTON, L. A.; LAHORI, A. H.; MAHAR, A. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. **The Science of the Total Environment**, v.559, p.121-129, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151>

LIU, B.; YU, Y.; HAN, Q.; LOU, S.; ZHANG, L.; ZHANG, W. Fast and efficient phosphate removal on lanthanum-chitosan composite synthesized by controlling the amount of cross-linking agent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.157, p.247-258, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.159>

LIU, X.; ZHANG, L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. **Powder technology**, v.277, p.112-119, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.055>

LIU, X.; ZHOU, W.; FENG, L.; WU, L.; LV, J.; DU, W. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by peanut shell-derived biochar modified with magnesium chloride by ultrasonic-assisted impregnation. **ACS omega**, v.7, n. 47, p.43102-43110, 2022. <https://doi.org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acsomega.2c05474>

LÓPEZ, J.; REIG, M.; LICON, E.; VALDERRAMA, C.; GIBERT, O.; CORTINA, J.L. Evaluating the integration of nanofiltration membranes in advanced water reclamation schemes using synthetic solutions: From phosphorous removal to phosphorous circularity. **Separation and Purification Technology**, v.290, p.120914, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120914>

MACHADO, S. M.; FIDELIS, A. C. F.; CARRARO, I. R.; OLEA, P. M. PESQUISA CIENTÍFICA: Conhecimento e percepção dos acadêmicos de administração em Caxias do Sul. **Tecnologias para Competitividade Industrial**, v. 9, n. 2, 2016. <file:///C:/Users/Francisco/Downloads/787-Texto%20do%20artigo-2414-2627-10-20161212.pdf>

MANNA, A.; NASKAR, N.; SEN, K.; BANERJEE, K. A review on adsorption mediated phosphate removal and recovery by biomatrices. **Journal of the Indian Chemical Society**, v.99, n.10, p.100682, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100682>.

MARCONI, M. ANDRADE de; LAKATOS, E.M. **Fundamentos de Metodologia Científica**. 5ª ed. Editora Atlas S.A., 2003. [https://docente.ifrn.edu.br/olivianeta/disciplinas/copy\\_of\\_historia-i/historia-ii/china-e-india](https://docente.ifrn.edu.br/olivianeta/disciplinas/copy_of_historia-i/historia-ii/china-e-india)

MESBAH, M.; HAMEDSHAHRAKI, S.; AHMADI, S.; SHARIFI, M.; IGWEGBE, C. A. Hydrothermal synthesis of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles adsorbent: Characterization and application of error functions for adsorption of fluoride. **MethodsX**, v.7, p.100786, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100786>

MOSQUETTA, R.; RIBEIRO, G. C.; MUNOZ, R. A. A.; COELHO, N. M. M.; COELHO, L. M. Uso de amêndoas de baru (*Dypterix alata*) para remoção de Ni (II) em etanol combustível. **Química Nova**, v. 34, n. 6, 2011, p. 923-927. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000600002>

MUHAISEN, L.F. Lemon peel as natural biosorbent to remove phosphate from simulated wastewater. **Journal of Engineering and Sustainable Development**, v.20, n. 2, 2016. <https://jeasd.uomustansiriyah.edu.iq/index.php/jeasd/article/view/672/540>

NEMET, Y. K. S.; NEMET, F. E.; GREGÓRIO, S. R.; RAMBO, M. K. D. Obtenção de biocarvões ativados a partir de resíduos de baru (*Dipteryx alata Vog*) e sua aplicação como adsorventes. **Revista Desafios**, v. 8, n. 01, 2021. <http://dx.doi.org/10.20873/uftv8-9984>

PAUL, P.; PARBAT, S.; ADITYA, G. Phosphate ion removal from aqueous solution using snail shell dust: biosorption potential of waste shells of edible snails. **RSC Advances**, v.12, n. 46, p.311-323, 2022. <https://doi-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1039/D2RA03852H>

PINTO, F., ANTUNES, S.C. Biomanipulação para o controle da eutrofização, **Revista Ciência Elementar**, v.8, n. 1, 2020. <http://doi.org/10.24927/rce2020.010>

QUEVEDO, C. M. G. de; PIVELI, R. P.; PAGANINI, W. S. A contribuição das frações de fósforo nos esgotos sanitários. 2017 In. 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, da ABES, e 28º Encontro Técnico AESaesp e a 28ª Feira Nacional de Saneamento e Meio Ambiente – FENASAN. 2017. **Anais do 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, da ABES, e 28º Encontro Técnico AESaesp e a 28ª Feira Nacional de Saneamento e Meio Ambiente – FENASAN**. São Paulo: ABES, 2017. Disponível em: [http://www.evolvedoc.com.br/aesabesp/detalhes-2643\\_a-contribuicao-das-fracoes-de-fosforo-nos-esgotos-sanitarios](http://www.evolvedoc.com.br/aesabesp/detalhes-2643_a-contribuicao-das-fracoes-de-fosforo-nos-esgotos-sanitarios). Acesso em: 30 jan. 2023.

RATHOD, M.; MODY, K.; BASHA, S. Efficient removal of phosphate from aqueous solutions by red seaweed, *Kappaphycus alvarezii*. **Journal of Cleaner Production**, v.84, p.484-493, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.064>

ROCHA, L. S.; SANTIAGO, R. A. C. de. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipterix Alata* vog.) na elaboração de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p.820-825, out.-dez. 2009. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612009000400019>

SIMIONATTO, H.H.; CARVALHO, S.L. Análise das concentrações de nitrogênio, fósforo e sólidos totais presentes na água do Córrego do Galante – SP. **Revista de Tecnologia & Gestão Sustentável**. V 1, n. 2, 2022. <https://publicacoes.amigosdanatureza.org.br/index.php/rtgs/issue/view/280>

SILVA JUNIOR, O. P., CARVALHO, S. L., AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. Avaliação das concentrações de nitrogênio e fósforo na água do Córrego das Marrecas, município de Dracena – SP **Revista Científica**, v.10, n.19, p. 37-44, 2017. [https://publicacoes.amigosdanatureza.org.br/index.php/anap\\_brasil/issue/view/156](https://publicacoes.amigosdanatureza.org.br/index.php/anap_brasil/issue/view/156)

TAUFER, G.; MÜLLER, C. S.; HILGEMANN, M. Remoção de fósforo e nitrogênio em efluente de indústria de laticínios por eletrocoagulação. **Scientia Plena**, v.12, n. 9, 2016. <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2016.097202>

TRAN, H. N.; YOU, S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

TOMUL, F.; ARSLAN, Y.; KABAK, B.; TRAK, D.; TRAN, H. N. Adsorption process of naproxen onto peanut shell-derived biosorbent: important role of  $n-\pi$  interaction and van der Waals force. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** (1986), v.96, n. 4, p.869-880, 2021. <https://doi.org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jctb.6613>

VERMA, V.; SOTI, A.; KULSHRESHTHA, N. M.; RAMPURIA, A.; BRIGHU, U.; GUPTA, A. B. Strategies for enhancing phosphorous removal in vertical flow constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, v. 317, p.115406-115406, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115406>.

ZHANG, G.; LIU, H.; LIU, R.; QU, J. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.335, n.2, p.168-174, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.019>

ZHANG, L.; MENG, F.; SONG, W.; REN, X.; WANG, J.; CAI, X.; LI, X.; LI, Y.; YAN, L. Enhanced selective removal of phosphate in the presence of high-strength nitrate using straw-based anion imprinted biosorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, n. 3, p.108060, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108060>

ZONG, E.; LIU, X.; JIANG, J.; FU, S.; CHU, F. Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosic butanol residue as a biosorbent for phosphate removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v.387, p.419-430, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.107>

ZHU, N.; YAN, T.; QIAO, J.; CAO, H. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. **Chemosphere (Oxford)**, v. 164, p.32-40, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.036>