

**Avaliação do potencial sortivo da casca de laranja quimicamente e termicamente modificada na remoção de metais em solução aquosa****Evaluation of the sorptive potential of the chemically and thermally modified orange peel in the removal of metals in aqueous solution**

DOI:10.34117/bjdv5n6-195

Recebimento dos originais: 17/04/2019

Aceitação para publicação: 23/05/2019

**Aline Souza**

Graduada em Engenharia Química pela Universidade do Extremo Sul Catarinense

Instituição: Universidade do Extremo Sul Catarinense

Endereço: Avenida Universitária, 1105 – Universitário, Criciúma – SC, Brasil

E-mail: alinesouza.17@hotmail.com

**Maria Alice Prado Cechinel**

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina

Instituição: Universidade do Extremo Sul Catarinense

Endereço: Avenida Universitária, 1105 – Universitário, Criciúma – SC, Brasil

E-mail: maria.cechinel@unesc.net

**Michael Peterson**

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina

Instituição: Universidade do Extremo Sul Catarinense

Endereço: Avenida Universitária, 1105 – Universitário, Criciúma – SC, Brasil

E-mail: michael@unesc.net

**RESUMO**

As atividades industriais e mineradoras têm, cada vez mais, contaminando recursos hídricos com rejeitos contendo metais, como a drenagem ácida de mina, o que gera grande impacto ambiental e riscos à saúde humana. Diversos tratamentos mitigatórios têm sido desenvolvidos nos últimos anos para remoção desses metais dissolvidos, buscando a máxima eficiência atrelada à viabilidade econômica. Nessas circunstâncias, os biossorventes surgem como uma possibilidade aos tratamentos convencionais, utilizados em razão do valor comercial inexpressivo, disponibilidade imediata e ampla eficácia nos processos adsorptivos, além de reaproveitar resíduos agroindustriais, que representam também um problema ambiental. Este artigo teve como objetivo caracterizar e avaliar o potencial do uso da casca de laranja como biossorvente de baixo custo para remoção de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em solução aquosa. Analisou-se a capacidade adsorptiva em função das modificações químicas e térmicas às quais a biomassa foi submetida, constatadas por suas alterações estruturais e funcionais através de técnicas BET, TG e FTIR e os resultados foram comparados à casca seca *in natura*. As capacidades máximas de adsorção para  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  foram de 118 mg/g, 689 mg/g, 16,4 mg/g, respectivamente, para a casca liofilizada. As cascas pirolisadas

obtiveram os melhores resultados na remoção de  $Mn^{2+}$ , no valor de 14,8 mg/g a 450 °C. Para modificações com HCl e NaOH, a quantidade de íons removidos pelo biossorvente foi inferior à da casca *in natura*. Os efeitos biossorbitivos obtidos indicam a necessidade de novos estudos de modo a satisfazer todos os parâmetros analisados.

**Palavras-chave** Casca de laranja • Metais pesados • Drenagem ácida de mina • Biossorção; Tratamento de águas.

## ABSTRACT

Industrial and mining activities have increasingly contaminated water resources with metal-containing wastes, such as acid mine drainage, which generates great environmental impact and risks to human health. Several mitigation treatments have been developed in the last years for the removal of these dissolved metals, seeking maximum efficiency linked to economic viability. In these circumstances, biosorbents appear as a possibility for conventional treatments, used because of the inexpressive commercial value, immediate availability and wide efficiency in adsorptive processes, as well as reuse of agroindustrial residues, which also represent an environmental problem. This paper aimed to characterize and evaluate the potential of orange peel as a low cost biosorbent for the removal of  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in aqueous solution. The adsorptive capacity was analyzed as a function of the chemical and thermal changes to which the biomass was submitted, verified by its structural and functional alterations through BET, TG and FTIR techniques and the results were compared to the *in natura* dry bark. The maximum adsorption capacities for  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  were 118 mg / g, 689 mg / g, 16.4 mg / g, respectively, for the lyophilized shell. The pyrolysed shells obtained the best results in the removal of  $Mn^{2+}$ , in the amount of 14.8 mg / g at 450 ° C. For modifications with HCl and NaOH, the amount of ions removed by the biosorbent was lower than that of the *in natura* shell. The biosorptive effects obtained indicate the need for new studies in order to satisfy all parameters analyzed.

**Keywords:** Orange crate • Heavy metals • Acid mine drainage • Biosorption; Water treatment.

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da atividade industrial, de forma muito mais expressiva nas últimas décadas, trouxe como consequência um aumento da demanda por matérias-primas e recursos naturais, sem dar a devida atenção aos impactos ambientais que o processo industrial gera. Um dos problemas ambientais relacionados à industrialização e que impacta diretamente a saúde da população é a questão da poluição das águas. Resíduos oriundos de atividades antrópicas, como mineradoras, siderúrgicas e atividades agrícolas [1], têm contribuído muito no aumento das concentrações de íons metálicos em corpos hídricos, principalmente quando considera-se que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar [2].

O sul catarinense, principalmente a região que engloba os municípios da AMREC (Associação dos Municípios da Região Carbonífera), tem a mineração do carvão como atividade representativa da economia local. O carvão extraído é enviado a usinas de

beneficiamento, gerando, para cada tonelada lavrada, 60% de rejeitos sólidos e cerca de 1,5 m<sup>3</sup> de efluentes ácidos [3]. Esses rejeitos, contendo altos teores de cinzas e enxofre, originam a drenagem ácida de mina (DAM), principal impacto ambiental decorrente desta atividade industrial na região, que se define como um percolado extremamente ácido, formado pela oxidação de minerais sulfetados como a pirita (FeS<sub>2</sub>), que reduz o pH das águas e solubiliza outros metais como alumínio, manganês e zinco [4]. Assim, a presença generalizada dos íons metálicos em corpos d'água, sua bioacumulação, toxicidade potencial e efeitos adversos para a saúde tornam o estudo do seu destino ambiental tão importante [5].

O tratamento mais comum aplicado ao controle da DAM atualmente é a neutralização e precipitação dos metais na forma de hidróxidos, gerando grandes quantidades de lodo. Quando a qualidade final do efluente não satisfaz os padrões de lançamento exigidos, recorre-se a métodos complementares, como a adsorção [6]. A Resolução CONAMA n. 430 de 2011 estabelece o valor máximo de 15,0 mg/L de ferro dissolvido, de 1,0 mg/L de manganês dissolvido e de 5,0 mg/L de zinco total como padrão de lançamento de efluentes [7]. Alguns íons metálicos, como o Al<sup>3+</sup>, não possuem um limite de emissão em efluentes estabelecido na Resolução. No caso da DAM proveniente da mineração de carvão, os íons metálicos de maior preocupação são Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> [8]. Recebendo um tratamento adequado, milhares de metros cúbicos de água descartados por dia contendo metais pesados poderiam ser reaproveitados em processos industriais [9].

Diversas técnicas são empregadas na remoção de íons metálicos presentes em solução aquosa, tais como adsorção [10], coagulação/flotação [11], oxidação [12], extração por solvente [13], ultrafiltração [14], deposição eletroquímica [15], entre outros. Dentre elas, a adsorção é amplamente utilizada para a remoção de metais e também é uma técnica considerada econômica e ambientalmente acessível. [16]. O processo de adsorção consiste na utilização de um material capaz de reter íons ou moléculas de contaminantes em sua superfície [17]. O custo deste processo está relacionado, principalmente, ao custo do adsorvente e sua regeneração [5]. Além do baixo custo e da abundância imediata, o adsorvente deve ser eficaz para que o tratamento em escala piloto possa ser considerado uma excelente alternativa ante os tratamentos convencionais [18].

Diante disto, busca-se desenvolver materiais adsorptivos alternativos, com enfoque em resíduos da atividade agroindustrial do país [19], visto que, com a crescente produção agrícola no Brasil, a reutilização de subprodutos predominantes desta atividade torna-se indispensável [20]. Estima-se que o processamento de frutas para produção de sucos e

polpas gera até 40 % de resíduos agroindustriais, o que representa milhares de toneladas de resíduos que necessitam de um descarte adequado [21]. Dessa forma, além de desenvolver um adsorvente de baixo custo, essa alternativa também contribui na valoração de resíduos agroindustriais, agregando interesse econômico a esses [22].

O aumento da citricultura nas últimas décadas alavancou o Brasil ao terceiro lugar na produção mundial de frutas [23], tornando-o o país líder na produção de suco de laranja concentrado, extraído principalmente da laranja pêra (*Citrus sinensis*) [24], com uma participação de 71% no mercado internacional [21]. Por consequência, é gerado um grande volume de resíduos desta fruta, composto por cascas, bagaços e sementes, que correspondem a aproximadamente 50 % da fruta em massa [25]. Atualmente, o principal destino desses resíduos é para ração animal ou utilizado como adubo orgânico [21].

Constituída basicamente de celulose, pectina, hemicelulose, lignina, pigmentos de clorofila e hidrocarbonetos leves, a casca de laranja contém vários grupos funcionais, como os carboxilos e os hidroxilos [5], que podem atuar como sítios de ligação em um processo de biossorção. A biossorção se classifica como uma tecnologia limpa e se dá pela interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na biomassa, quando estes possuem afinidade química pelo metal [26]. Trata-se de um processo contínuo até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido em solução e a sua concentração sobre o adsorvente, comumente expressa em miligramas do metal sorvido por grama do biossorvente [27]. Para avaliar a efetividade de um biossorvente devem ser consideradas propriedades específicas do material como área superficial, volume dos poros, grupos funcionais, além de parâmetros operacionais como pH, temperatura, concentração das espécies metálicas em solução, tempo de contato e tamanho de partícula do biossorvente [28].

Ao longo das últimas décadas, vários estudos referentes ao uso da casca de laranja como adsorvente de baixo custo para o tratamento de águas residuais foram publicados. Li et al. (2007)[29] estudou sobre a preparação de adsorvente de celulose da casca de laranja na biossorção de  $Cd^{2+}$  em solução aquosa; Annadurai, Juang, e Lee (2002)[30] usaram adsorventes à base de celulose na remoção de corantes em soluções aquosas; Feng, Guo, e Liang (2009)[31] analisaram a adsorção de  $Cu^{2+}$  através da casca de laranja quimicamente modificada; Liang et al. (2010)[32] realizou estudos termodinâmicos e cinéticos referentes à adsorção de  $Cu^{2+}$  de soluções aquosas com adsorventes de casca de laranja; Guo, Liang, e Tian(2011a) [33] modificaram a casca de laranja com KCl na adsorção de diversos metais

pesados como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ; Liang, Guo, e Tian (2011b)[34] estudaram a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de soluções aquosas por casca de laranja sulfurada; entre outros. Se observa, assim, que a casca da laranja se destaca entre os resíduos sólidos agrícolas como um recurso pouco dispendioso e prontamente disponível, com baixa seletividade. Isto significa que a casca da laranja pode ser utilizada para a remoção de diversos tipos de poluentes, permitindo a extensão deste adsorvente para a remoção de metais pesados, como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ [35].

Ainda assim, estudos relacionados a alguns metais contaminantes importantes como alumínio, ferro e manganês, em baixas concentrações em solução, próximas dos valores reais, necessitam de um maior aprofundamento. Visando avaliar o potencial sortivo da biomassa, é interessante confrontar métodos habituais, como as modificações químicas e a produção de biocarvão, com novos métodos ainda pouco discutidos, como a liofilização.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi utilizar a casca de laranja como biossorvente na remoção de metais em solução aquosa, característicos da drenagem ácida de mina proveniente da mineração. Para isso, diferentes técnicas de pré-tratamento da biomassa foram empregadas, buscando avaliar o impacto que cada uma provocaria no potencial de sorção dos íons metálicos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 COLETA E PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

As cascas de laranja da espécie Pêra (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) foram obtidas de uma indústria de produção de sucos localizada no município de Criciúma – Santa Catarina – Brasil. O material foi lavado primeiramente com água corrente, removendo-se os bagaços e sementes, e, em seguida, com água destilada para remoção de possíveis impurezas presentes. Depois de cortado em pedaços quadrangulares de até 5 cm, o material foi distribuído em formas de polipropileno e secas em estufa (QUIMIS – Q317M-32) a 45 °C durante três dias, para remoção da umidade. Posteriormente, as cascas secas foram trituradas com auxílio de pistilo e almofariz em partículas com tamanho aproximado de 5 mm. As amostras de casca de laranja secas em estufa foram denominadas casca *in natura*.

### 2.2 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA TÉRMICA E QUIMICAMENTE MODIFICADA

Para obtenção da casca de laranja termicamente modificada, a casca *in natura* previamente preparada e triturada foi dividida em amostras contendo aproximadamente 20 g,

as quais foram distribuídas em placa refratária e queimadas em forno mufla microprocessado (QUIMIS – Q318M), em quatro faixas de temperatura (250 °C, 350 °C, 450 °C e 650 °C), durante 60 min, à taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras obtidas foram denominadas T250, T350, T450 e T650, conforme faixa de temperatura usada no experimento.

A casca de laranja quimicamente modificada em meio ácido foi obtida por imersão da casca *in natura* em 0,2 M HCl (36,5 – 38%, Química Moderna) sob agitação constante (150 rpm) durante 6 h, com uma concentração de biomassa de 10 g/L. Encerrando o tempo de agitação, a solução ácida foi substituída por uma nova e o procedimento foi repetido mais uma vez. Posteriormente, a biomassa foi enxaguada várias vezes com água destilada até atingir um pH 4 e seca em estufa a 45 °C. A amostra obtida nesta etapa foi denominada QA. O procedimento realizado para a obtenção da casca de laranja quimicamente modificada em meio básico foi o mesmo, porém utilizando-se uma solução de 0,2 M NaOH (97%, Vetec). A biomassa obtida após o tratamento básico foi enxaguada várias vezes com água destilada até atingir um pH 7 e seca em estufa a 45 °C. A amostra obtida nesta etapa foi denominada QB.

O terceiro método empregado foi o de tratamento do material a frio por processo de liofilização. As cascas de laranja utilizadas neste processo foram apenas lavadas com água da torneira e água destilada, não sendo submetidas ao processo de secagem em estufa. Ao invés disso, as cascas frescas foram congeladas em um ultrafreezer (Liotop UFR30) a -91 °C por 24 horas, sendo, em seguida, transferidas para um liofilizador (Liotop L101) operando sob as condições de -53 °C, 224 VCA e 198 µHg por mais 24 horas. As amostras obtidas foram denominadas TL.

### 2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA MASSA

Concluída a etapa de pré-tratamento, as diferentes biomassas foram analisadas quanto à sua composição e estrutura através de ensaios de caracterização. A análise BET é uma técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, compreendendo a caracterização da biomassa nos aspectos de área da superfície específica e medida de poros e microporos, a partir da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> (Quantachrome – Nova 1200e).

As curvas de Análise Termogravimétrica (TG) possibilitaram a observação da perda de massa em função da temperatura, na faixa entre 20 °C e 600 °C, sob ar sintético, na qual a biomassa foi aquecida a uma taxa de aquecimento conhecida, de 10 °C/min. A análise TG



foi realizada a partir de um analisador térmico simultâneo (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®).

Já a análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para reconhecer compostos, baseando-se na identificação e interpretação das frequências de vibrações específicas de ligações químicas das substâncias. A análise foi realizada através de um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu IRPrestige-21), na faixa de espectro entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As pastilhas foram preparadas na proporção de 3 % de cada amostra para 97 % de KBr.

#### 2.4 Preparação do efluente de DAM sintético

Os ensaios de bioissorção foram realizados utilizando-se uma solução com concentração de metais que simulam as condições encontradas em um efluente contaminado pela drenagem ácida de mina (DAM), conforme apresentado por Horn (2015)[36] em seu trabalho. Para a preparação do efluente de DAM sintético foram usados os reagentes  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (> 96 %, Vetec),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (> 99 %, Synth),  $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (> 99 %, Sigma-Aldrich) e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (> 99 %, Synth), dissolvidos em água destilada. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 2 a 25 °C com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (> 99 %, Exôdo Científica).

#### 2.5 ENSAIOS DE PONTO DE EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO

Para avaliação da influência dos diferentes tratamentos da biomassa sobre as concentrações de íons metálicos presentes na DAM sintética, foram realizados ensaios comparativos, em batelada e em duplicata. Os ensaios foram realizados em frascos erlenmeyer de 120 mL, onde as diferentes cascas de laranja foram colocadas em contato com o efluente de DAM sintético numa razão de 1 g de biomassa por litro de solução, sob agitação constante (120 rpm) à temperatura ambiente ( $24 \text{ °C} \pm 1$ ) por 24 horas. Para fins comparativos, o ensaio também foi realizado com a casca de laranja *in natura* (apenas seca em estufa). Após o tempo de contato, as amostras foram retiradas da agitação e filtradas com papel filtro quantitativo de filtração lenta 4–7  $\mu\text{m}$  (Unifil), acidificadas e armazenadas.

A concentração residual dos metais alumínio, zinco, manganês e ferro das amostras foi quantificada por Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP-OES 700 – Series Agilent) conforme método SMEWW - 3120 B [37]. A partir desses dados, foi possível determinar a quantidade de íons metálicos adsorvida pelo bioissorvente através da Equação 1:

$$q_i = \frac{V}{W} (C_{0,i} - C_i) \quad (1)$$

onde V = volume da solução (L); W = massa de bioissorvente (g);  $C_{0,i}$  = concentração inicial do metal  $i$  na fase líquida (mg/L);  $C_i$  = concentração do metal  $i$  na fase líquida em um tempo  $t$  (mg/L) e  $q_i$  = concentração do metal  $i$  na fase sólida em um tempo  $t$  (mg/g).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A Figura 1 apresenta as perdas de biomassa das amostras para cada tratamento, obtidas comparando-se os valores de massa da casca *in natura* e após o tratamento submetido. Para o método de liofilização, não foi possível definir o teor de umidade da amostra e, dessa forma, não foi possível calcular a perda de massa do material.

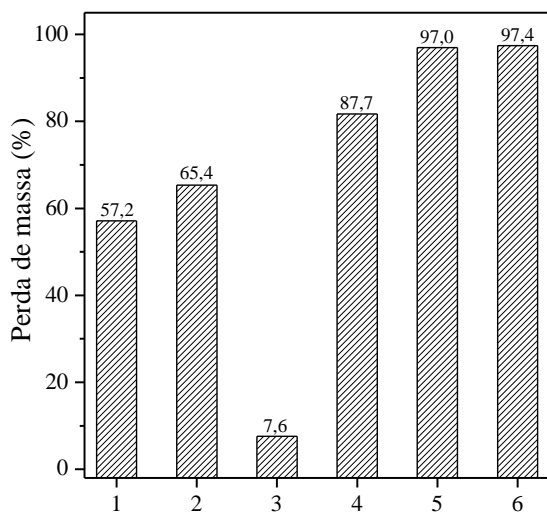


Fig.1 – Percentual de perda de massa das amostras QA (1), QB (2), T250 (3), T350 (4), T450 (5) e T650 (6) em comparação com a casca de *in natura*.

Na fase inicial de secagem a 45 °C, na qual se obteve a casca *in natura*, é observada uma perda de massa do material referente à perda de água livre que ocorre na faixa da temperatura ambiente até 100 °C; e dessa até 150 °C ocorre a perda de água ligada [38]. À medida que a temperatura vai aumentando, a amostra vai lentamente se decompondo. Observa-se pela Figura 1 que para a biomassa tratada termicamente em temperaturas acima



de 250 °C a perda de massa foi expressiva. Essa perda de massa está associada à decomposição dos principais componentes da casca de laranja, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição da casca de laranja segundo diferentes autores

Componente				
Hemicelulose	Celulose	Lignina	Pectina	Ref.
10,2%	25,1%	4,3%	34,0%	[39]
14,5 %	11,9 %	2,2 %	-	[40]
11,1 %	37,1 %	7,5 %	23,0 %	[41]

A casca de laranja apresenta quatro regiões de devolatização: a primeira associada à decomposição de hemicelulose, na faixa entre 200 °C e 260 °C; a segunda associada à decomposição de celulose, até 360 °C; a lignina se decompõe ao longo de um grande decomposição a uma temperatura aproximada de 400 °C [42]. Considerando as faixas de decomposição anteriormente citadas, depreende-se que a maior parte dos componentes orgânicos foi perdida, o que também se comprova pela Análise Termogravimétrica (TG) realizada com a casca de laranja seca *in natura*, na faixa entre 20 °C e 600 °C, indicando sua composição natural, como mostra a Figura 2.

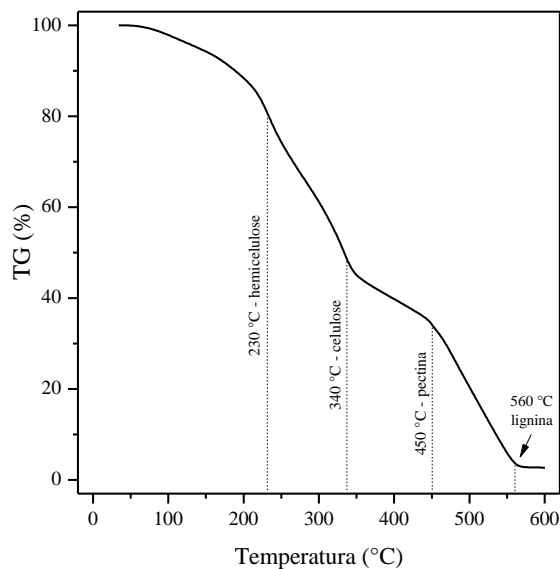


Fig.2 – Análise termogravimétrica da casca de laranja.

De acordo com a análise TG, a decomposição total de hemicelulose ocorreu a 230 °C, a da celulose a 340 °C, a da pectina a 450 °C e da lignina 560 °C, com massa residual de

1,35% para a biomassa estudada. A fração orgânica dos biossorventes tem uma afinidade muito grande por cátions. Esses componentes possuem a capacidade de se ligar aos metais pesados pela doação de um par de elétrons, formando complexos com os íons metálicos em solução [43]. Dessa forma, quanto maior a perda de componentes da casca de laranja, menor poderá ser o efeito adsorptivo do material sobre o soluto.

Outro parâmetro determinante para a capacidade adsorptiva da biomassa é a área de superfície, cujos resultados estão descritos na Tabela 2.

Observa-se que a amostra seca *in natura* apresenta baixa área superficial, se comparada à área para a casca de laranja encontrada por diferentes autores, como Gisi et al. (2016)[35], que encontrou valores na faixa de 20 m<sup>2</sup>/g e Li et al. (2007)[29], que encontrou o valor de 128,7 m<sup>2</sup>/g. É importante destacar que ambos os valores da literatura são determinados para a casca de laranja crua, indicando que a secagem em estufa pode ter danificado a estrutura porosa da biomassa. A baixa área de superfície da biomassa *in natura* também é justificada pela presença predominante da zona de flavedo e ausência da zona dealbedo na casca de laranja. A porosidade do material encontra-se na zona branca e esponjosa da casca (mesocarpo), consistindo em células parenquimáticas alargadas com grandes espaços intracelulares, ao passo que a zona de flavedo (epicarpo) apresenta estrutura celular mais compacta [44].

Tabela 2 – Área superficial determinada por análise BET para as diferentes amostras de casca de laranja.

	Área de Superfície (m <sup>2</sup> /g)		Área de Superfície (m <sup>2</sup> /g)
Amostra		Amostra	
<i>In natura</i>	0,04	T250	0,16
TL	0,78	T350	3,99
QA	0,04	T450	6,24
QB	0,01	T650	3,96

Em relação aos tratamentos químicos, o meio ácido (HCl) pouco contribuiu à variação da área superficial, enquanto que para meio básico (NaOH) a redução foi significativa. O tratamento ácido pode aumentar os grupos ácidos da superfície do material, aumentando a habilidade de ligação com espécies metálicas [45]. Já no tratamento básico, ocorre a

desprotonação de sítios ativos, ou seja, uma redução significativa da concentração de cargas positivas da superfície do adsorvente [46], que provocou um grande aumento no tamanho de poros, de 707,9 Å (*in natura*) para 1530,5 Å. Como a área superficial é inversamente proporcional ao diâmetro médio do poro, um elevado tamanho de macroporos indica a presença de uma baixa superfície específica [47].

A amostra liofilizada obteve um aumento relevante de área superficial. Este resultado pode ser justificado pela forma como o processo de liofilização é realizado, pois, além de usar as cascas de laranja frescas, a liofilização é um processo de secagem que ocorre por meio da sublimação da parte congelada a baixas temperaturas e sob vácuo [48]. Como o material liofilizado sofre pouca ou nenhuma alteração na estrutura morfológica e química, foi possível obter um material com uma maior disponibilidade de área.

Já para as amostras termicamente modificadas em forno mufla, o aumento da área superficial foi proporcional à temperatura até o valor de 450 °C, chegando a uma área superficial 160 vezes maior que a área obtida para a casca *in natura*. Contudo, conforme apresentado na Figura 2, grande parte dos grupos funcionais responsáveis pela ligação com os íons metálicos é perdida no aquecimento do material, ou seja, a elevada área superficial não garante uma elevada capacidade de bioadsorção. Também é interessante destacar que para a temperatura máxima testada, 650 °C, a área da amostra foi menor que obtida a 450 °C. Isso ocorre por conta da decomposição completa de sua estrutura a partir de 600 °C, restando apenas a diferença residual da perda de massa descrita na Figura 1, composta por cinzas remanescentes [42].

Diversos grupos funcionais podem ser responsáveis pela ligação de íons metálicos na superfície da casca da laranja, tais como os grupos carboxílicos e hidroxilos. Segundo Naja et al. (2009)[49], vários autores têm utilizado espectroscopia FTIR para detectar mudanças nas frequências vibracionais e oferece informação sobre a natureza das ligações presentes na superfície de biomassas.

Os principais grupos funcionais presentes na superfície das amostras de casca de laranja são apresentados no espectro FTIR de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3).

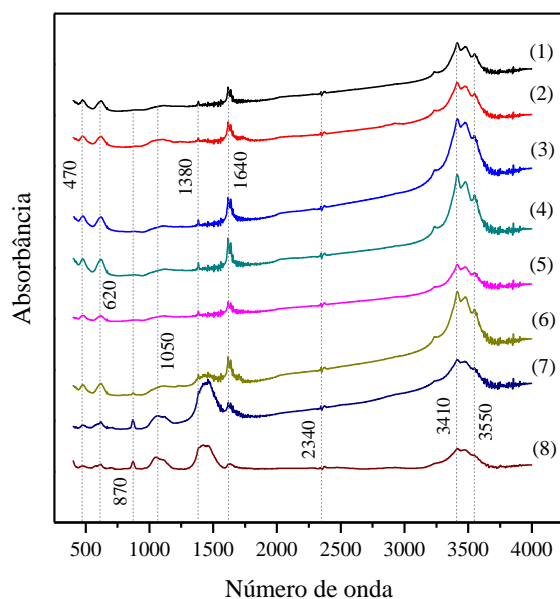


Fig.3 – Espectro FTIR para diferentes formas de casca da laranja estudadas: (1) *In natura*, (2) TL, (3) QA, (4) QB, (5) T250, (6) T350, (7) T450 e (8) T650.

O espectro apresenta uma banda ampla na faixa de 3410 a 3550  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem a picos típicos para grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) [50] e grupos amina ( $-\text{NH}$ ) [51]. As hidroxilas possivelmente correspondem à composição das moléculas de celulose, hemicelulose, lignina e pectina, bem como de água absorvida [52]. Observa-se que os espectros (3), (4) e (6) acentuaram os picos desses grupos, ao passo que as demais os reduziram, o que indica a decomposição de parte dos grupos funcionais pelo tratamento térmico.

Para todas as amostras observa-se um pico de absorvância em aproximadamente 2340  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente pertencente aos grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) [50]. Os curtos picos que iniciam em 1380  $\text{cm}^{-1}$  e se estendem até 1640  $\text{cm}^{-1}$  são devidas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de C–O em grupos carboxílicos iônicos [53].

Analisando as amostras (7) e (8), observa-se um pico em 870  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à deformação do plano de C–H [54]. Outro pico na região de 1050  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser referente à vibração de alongamento de C – OH de álcoois e ácidos carboxílicos [55], confirma a presença de polissacarídeo no material [56] e não aparece nas demais amostras. Em contraste, picos em 470 e 620  $\text{cm}^{-1}$  que são visíveis nas outras amostras, diminuem em (7) e (8), devido à perda dos elementos voláteis consequente das elevadas temperaturas. Alguns grupos presentes em espectros mais baixos são mais difíceis de detectar e podem ser

atribuídos ao grupo fosfato, que é um dos grupos funcionais que compõem os ácidos nucleicos [55].

### 3.2 ENSAIOS DE PONTO DE EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO

A Figura 4 apresenta as capacidades de sorção de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  pelas amostras de casca de laranja submetidas a diferentes processos de tratamento.

Analisando os resultados apresentados, observa-se que para metais alumínio, ferro e zinco, o tratamento liofilizado foi o mais eficiente, com remoção de aproximadamente 50 % da concentração inicial em solução e capacidades de sorção iguais a 118 mg/g para  $\text{Al}^{3+}$ , 689 mg/g para  $\text{Fe}^{2+}$  e 16,4 mg/g para  $\text{Zn}^{2+}$  ( $q_{\text{total}} = 545$  mg/g para a casca *in natura* e  $q_{\text{total}} = 822$  mg/g para a amostra TL). Em contraste, a remoção de manganês para este tratamento foi pouco significativa, com capacidade de sorção igual a 2 mg/g. O baixo valor de manganês adsorvido pela amostra na liofilização se deve provavelmente à disputa por sítios de ligação entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Mn}^{2+}$  com o biossorvente. O manganês é quimicamente semelhante ao ferro, entretanto sua ocorrência em águas naturais é inferior à presença de ferro [57]. Para cátions de mesma valência, a afinidade de adsorção pode ser determinada pelo raio iônico, sendo 0,64 Å para o Fe e 0,46 Å para o Mn [58].

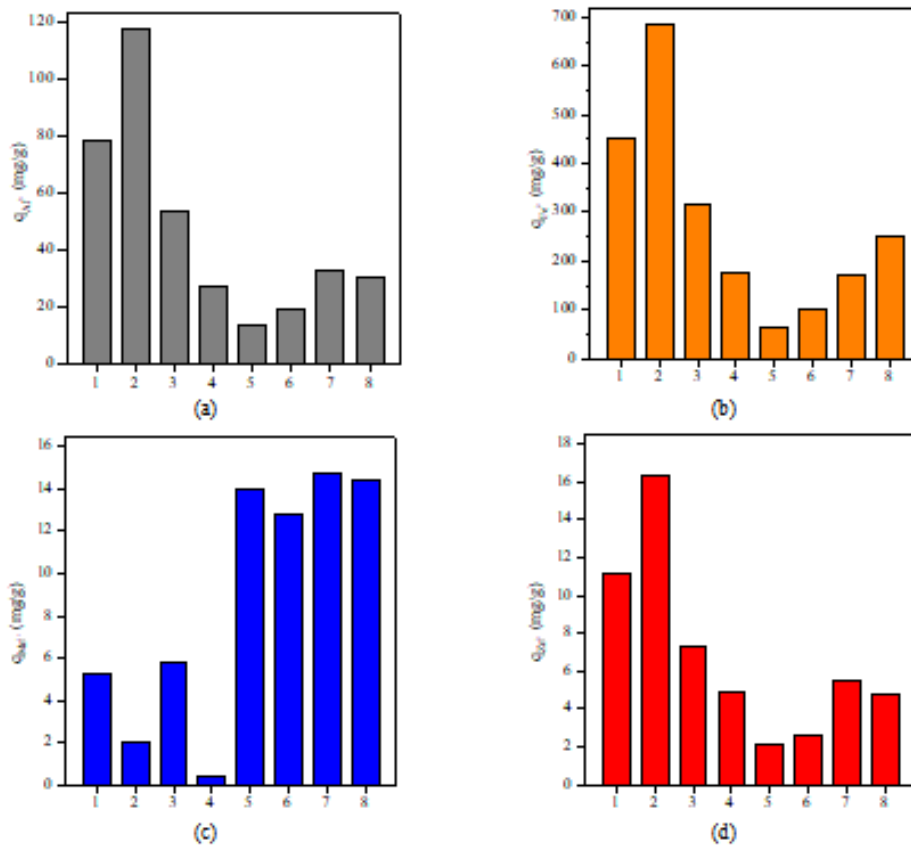


Fig 4 – Capacidades de sorção obtidas utilizando as diferentes formas de casca da laranja estudadas para a remoção de  $\text{Al}^{3+}$  (a),  $\text{Fe}^{2+}$  (b),  $\text{Mn}^{2+}$  (c) e  $\text{Zn}^{2+}$  (d) e do efluente de DAM sintético: (1) *In natura*, (2) TL, (3) QA, (4) QB, (5) T250, (6) T350, (7) T450 e (8) T650;  $C_{0, \text{Al}} = 244 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0, \text{Fe}} = 1424 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0, \text{Mn}} = 56,6 \text{ mg/L}$  e  $C_{0, \text{Zn}} = 33,6 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{resíduo}} = 1 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH}_{\text{resíduo}} = 2$ ;  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ ;  $t = 24 \text{ h}$ .

O bioissorvente *in natura* obteve o segundo melhor resultado para Al, Fe e Zn, removendo 33%, 32% e 34% dos metais em solução, respectivamente, com capacidades de sorção de 78,4 mg/g para  $\text{Al}^{3+}$ , 450 mg/g para  $\text{Fe}^{2+}$  e 11,2 mg/g para  $\text{Zn}^{2+}$ . Para os íons de Mn, em virtude da provável competição com o Fe, a remoção foi de 10% e a capacidade de sorção foi de 5,3 mg/g. Ainda que os resultados para o bioissorvente *in natura* não sejam tão elevados, este apresentou percentual de remoção superior aos tratamentos químicos (ácido e básico) e térmicos (pirólise), supostamente porque esses tratamentos ocasionaram perda de diferentes grupos funcionais orgânicos, que são importantes para as ligações com os íons metálicos.

Dos tratamentos químicos, o meio ácido obteve maior eficiência na remoção de metais em relação ao meio alcalino, possivelmente resultado das ligações realizadas com os grupos funcionais discernidos. Para o tratamento ácido obteve-se 22% de remoção de Al, Fe e Zn. As capacidades de adsorção foram de 53,4 mg/g para  $\text{Al}^{3+}$ , 317 mg/g para  $\text{Fe}^{2+}$ , 5,7 mg/g para  $\text{Mn}^{2+}$  e 7,3 mg/g para  $\text{Zn}^{2+}$ , resultado semelhante ao material *in natura*, o que sugere que o tratamento ácido não degrada substancialmente as características dos grupos

funcionais presentes na superfície da biomassa, conservando boa parte da capacidade total de sorção ( $q_{\text{total}} = 545 \text{ mg/g}$  para a casca *in natura* e  $q_{\text{total}} = 383 \text{ mg/g}$  para a amostra QA).

Sabendo-se que o bioissorvente tratado com HCl não teve alteração significativa na área superficial do material e que os grupos funcionais permaneceram relativamente iguais à amostra *in natura*, de acordo com a análise FTIR, supõe-se que o fator determinante na adsorção de íons à amostra QA foi o pH da solução. Para baixos valores de pH, os íons  $\text{H}^+$  competem com os íons metálicos, ocupando com mais facilidade a superfície do bioissorvente. Estudos realizados por Lugo-Lugo et al. (2008)[44], que utilizou casca de laranja para adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ , assim como Sen et al. (2015)[59], que buscou remover metais pesados em meio aquoso com diferentes cascas, afirmam que para um pH próximo de 2, há repulsão eletrostática entre a superfície do bioissorvente e o íon metálico, devido à presença demasiada de íons  $\text{H}^+$ . Souza et al. (2012)[26], ao estudar a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  por resíduos de laranja quimicamente modificados, constatou que o processo de adsorção é dependente do pH, sendo que a capacidade de interação do  $\text{Cr}^{3+}$  com a biomassa foi maior em valores de pH mais elevados, entre 5 e 6.

Já para o bioissorvente tratado com NaOH, segundo Chen et al. (2014)[60], os tratamentos alcalinos possuem como principal finalidade a solubilização da lignina. Conseqüentemente, a remoção da lignina em materiais lignocelulósicos aumenta a digestibilidade desses [61], o que ocasiona uma redução de material com potencial adsorptivo no bioissorvente, razão pela qual o tratamento com NaOH apresentou baixa eficiência. Vale ressaltar que as hemiceluloses também são altamente solúveis em meio básico[62].

Comparando os resultados do tratamento térmico do bioissorvente para temperaturas variando entre 250 °C e 650 °C, verifica-se um aumento gradativo de remoção dos metais em solução, principalmente para o Mn, apresentando a maior capacidade de remoção dentre todos os tratamentos para a amostra T450 com  $q_{\text{Mn}} = 14,8 \text{ mg/g}$ . Dessa forma, sugere-se que bioissorventes tratados a elevadas temperaturas favoreçam a remoção de Mn e prejudiquem a remoção de Fe.

Como esperado, o tratamento liofilizado apresentou resultados bastante satisfatórios para remoção dos metais. A liofilização é conhecida por ser um processo de secagem que oferece produtos de excelente qualidade, pois promove a secagem do material por meio da sublimação ao mesmo tempo em que preserva suas propriedades físico-químicas, conservando a estrutura porosa e reduzindo as reações degradativas [63]. Dessa forma, os compostos orgânicos e a estrutura porosa do bioissorvente se mantêm preservados, o que



justifica os seus ótimos resultados. Entretanto, os elevados custos energéticos devido às operações de sublimação e dessorção do processo, às baixas taxas de secagem, bem como o uso de vácuo, ainda limitam sua aplicação em escala industrial [64].

Os valores obtidos para os tratamentos químicos são resultado da afinidade química do metal pelos grupos funcionais presentes na biomassa [65]. Com base nisto, os tratamentos químicos realizados tinham por finalidade introduzir grupos funcionais na estrutura do biossorvente, aumentando assim a capacidade de adsorção do material. Entretanto, a quantidade de íons metálicos retidos para ambos os tratamentos foi inferior à amostra *in natura*, desfavorecendo o processo adsorativo.

O comportamento das quatro amostras termicamente modificadas sugere que o biocarvão obtido desse tratamento fica mais reativo com uma temperatura mais elevada, em razão da decomposição de elementos mais voláteis. Por consequência, uma maior área superficial do biossorvente para que o adsorvato se concentre é proporcionada, aumentando, assim, a eficiência do processo de remoção dos íons metálicos [66]. A expressiva remoção de  $Mn^{2+}$  a 450 °C diante de outros tratamentos comprovam esta teoria, demonstrando, assim, que alguns íons metálicos possuem caráter predominantemente físico para serem adsorvidos. Porém, elevadas temperaturas podem colapsar a estrutura do material, diminuindo-se a área superficial e, assim, a capacidade de sorção dos íons metálicos.

Tabela 3 – Capacidade sortiva de cascas de laranja para diferentes íons metálicos.

Biossorvente	Metal	q (mg/g)	C <sub>inicial</sub> (mg/L)	C <sub>biomassa</sub> (g/L)	pH	Referência
Original (OP) e modificada com HNO <sub>3</sub> (MOP)	Cd <sup>2+</sup> (OP)	6,94	20	4	5	[50]
	Cd <sup>2+</sup> (MOP)	11,2	20	4	5	
Seca (100 °C) e triturada a 1,8 mm de diâmetro	Ni <sup>2+</sup>	6,82	100	2	3	[67]
	Ni <sup>2+</sup>	16,6	100	2	5	
Modificada com ácido acético mercapto	Zn <sup>2+</sup>	80,0	100	5	2	[34]
	Pb <sup>2+</sup>	164,0	50	5	6	
Modificada com Mg (MgOP) e K (KOP)	Cu <sup>2+</sup> (MgOP)	40,37	1000	5	5	[52]
	Cu <sup>2+</sup> (KOP)	59,77	1000	5	5	

Para efeito de comparação, alguns estudos já realizados referentes à casca de laranja no processo de adsorção de íons metálicos são apresentados na Tabela 3.

Em todos os trabalhos publicados, observa-se a influência da modificação da biomassa para o mecanismo de adsorção, bem como o pH do meio, da concentração inicial do metal dissolvido e da dosagem de adsorvente.

Vale ressaltar que a adsorção não se dá por um único mecanismo, diferindo os resultados quantitativamente e qualitativamente, de acordo com a origem e processamento da biomassa. Podem ocorrer entre os íons e a biomassa, simultaneamente, formação de um complexo entre as espécies (complexação), ligação de um átomo central de um complexo a outros átomos (coordenação), união entre complexos de um composto orgânico com um metal por pelo menos dois sítios (quelação), intercâmbio de íons (troca iônica), sorção através da superfície orgânica (fisissorção) ou, ainda, alteração no meio aquoso ocasionando despejo inorgânico (precipitação) [68].

Apesar da relativa eficiência da maior parte dos tratamentos apresentados, nota-se que os valores de remoção ainda estão muito próximos da capacidade adsorptiva natural da casca de laranja, se fazendo necessários estudos mais aprofundados sobre as modificações da casca, de forma a desenvolver novos métodos que cumpram as quantidades limites de metais dissolvidos em águas, exigidas pela legislação.

#### 4 CONCLUSÕES

O processo de biossorção surge como uma alternativa complementar ao tratamento convencional de efluentes, apresentando como vantagens o baixo custo operacional, minimização do volume de lodo gerado por outros processos, além de boa eficiência na descontaminação de efluentes muito diluídos. O trabalho propôs o tratamento da casca de laranja por oito diferentes tratamentos, visando a análise do seu potencial sortivo com íons metálicos. Os resultados mostram que a casca de laranja, tanto *in natura* como tratada sob diferentes processos, possui potencial sortivo na remoção dos metais comuns aos efluentes da DAM típica da região sul de Santa Catarina. A amostra liofilizada utilizada na biossorção de  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  apresentou resultados interessantes de remoção, de 118 mg/g, 689 mg/g, 16,4 mg/g, respectivamente. O pré-tratamento com NaOH apresentou resultados inconclusos, que precisam ser melhor investigados. O tratamento térmico na faixa de 450 °C favorece a biossorção de  $\text{Mn}^{2+}$ , porém não apresenta elevado potencial sortivo devido à decomposição de grupos funcionais importantes para a ligação de íons metálicos ao biossorvente. A análise FTIR apresentou grupos típicos encontrados na casca de laranja, principalmente hidroxilas (-OH), bem como a análise BET apresentou uma baixa área superficial, possivelmente uma característica natural do resíduo utilizado. O efeito do pH na biossorção necessita de maiores estudos, visto que está profundamente relacionado à

capacidade adsorptiva. Dessa forma, considera-se a casca de laranja um resíduo agroindustrial promissor na remoção de íons metálicos.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UNESCO, ao Iparque e ao Laboratório de Reatores e Processos Industriais (LabRePI) pela infra-estrutura e apoio financeiro para realização dos experimentos.

### REFERÊNCIAS

- [1] SOUZA, V.; KONRAD, O.; JUNIOR, A. Contaminação por chumbo, riscos, limites legais e alternativas de remediação. **Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**, 13, n. 25, 2016. 249-276.
- [2] JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita. **Química Nova**, 27, n. 5, 2004. 734-738.
- [3] NASCIMENTO, F. M. F. et al. Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina. **CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO & II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA**, Belo Horizonte, 2, 2002.
- [4] KONTOPOULOS, A. Acid Mine Drainage Control. In: *Effluent Treatment in the Mining Industry*. **University of Concepción**, Porto Alegre, 1998. 83.
- [5] MUNAGAPATI, V. S.; KIM, D. S. Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder. **Journal of Molecular Liquids**, 220, 2016. 540-548.
- [6] LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. **Tratamento de Minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 637-700 p.
- [7] BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011**. [S.l.]: [s.n.], 2011.
- [8] BARBOSA, J. P. **Tratamentos de efluentes de drenagens ácidas através de processos ativos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, v. 1, 2002. 102 p.
- [9] CECHINEL, M. A. P. et al. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macroalgae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, Florianópolis, 2015.
- [10] LAKHERWAL, D. Adsorption of Heavy Metals: A Review. **International Journal of Environmental Research and Development**, 4, n. 1, 2014. 41-48.
- [11] RINCÓN, G. J.; LA MOTTA, E. J. Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation. **Journal of Environmental Management**, 144, 2014. 42-50.
- [12] WAANG, L. et al. Release behavior of heavy metals during treatment of dredged sediment by microwave-assisted hydrogen peroxide oxidation. **Chemical Engineerinf Journal**, 258, 2014. 334-340.

- [13] KUL, M.; OSKAY, K. O. Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, 155, 2015. 153-160.
- [14] QIU, Y. R.; MAO, L. J. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by ultrafiltration assisted with copolymer of maleic acid and acrylic acid. **Desalination**, 329, 2013. 78-85.
- [15] FINAZZI, G. A. et al. Desenvolvimento de experimento didático de eletrogravimetria de baixo custo utilizando princípios da química verde. **Química Nova**, 39, n. 1, 2016. 112-117.
- [16] RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 177, n. 1-3, 2010. 70-80.
- [17] BRANDÃO, L. H.; DOMINGOS, F. Fatores Ambientais para a Floração de Cianobactérias Tóxicas. **Saúde & Ambiente**, Sorocaba, 1, n. 2, 2006. 40-50.
- [18] WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, Criciúma, 24, 2006. 427-451.
- [19] VIEIRA, A. P. et al. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye Removal. **Brazilian Chemical Society**, 22, n. 1, 2011. 21-29.
- [20] WERLANG, E. B. et al. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 1, p. 156-167, 2013.
- [21] NASCIMENTO FILHO, W. B.; FRANCO, C. R. Avaliação do Potencial dos Resíduos Produzidos Através do Processamento Agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1968-1987, 2015.
- [22] BHATNAGAR, A. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, 157, n. 2-3, 2010. 277-296.
- [23] CNA. Fruticultura\_CNA. **Balanco 2016/Perspectivas 2017**, 2017. 93-97.
- [24] NEVES, M. F. et al. O Retrato da Citricultura Brasileira. **Time Markestrat**, Ribeirão Preto, 2010.
- [25] CORAZZA, M. L.; RODRIGUES, D. G.; NOZAKI, J. Preparação e Caracterização do Vinho de Laranja. **Química Nova**, São Mateus, 24, n. 4, 2001. 449-452.
- [26] SOUZA, J. V. T. M. D. et al. Adsorção de Cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, 33, n. 1, 2012. 3-16.
- [27] KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals. **Tibtech**, 16, 1998. 291-300.
- [28] SAKA, C.; SAHIN, Ö.; KÜÇÜK, M. M. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 9, n. 2, 2012. 379-394.
- [29] LI, X. et al. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, 55, n. 1, 2007. 69-75.
- [30] ANNADURAI, G.; JUANG, R.; LEE, D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 92, n. 3, 2002. 263-274.

- [31] FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, 164, n. 2-3, 2009. 1286-1292.
- [32] LIANG, S. et al. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Mg<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, 174, n. 1-3, 2010. 756-762.
- [33] GUO, X.; LIANG, S.; TIAN, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Adsorption Using Modified Orange Peel as Adsorbent. **Advanced Materials Research**, 236-238, 2011a. 237-240.
- [34] LIANG, S.; GUO, X.; TIAN, Q. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions by sulfured orange peel. **Desalination**, 275, n. 1-3, 2011b. 212-216.
- [35] GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, 9, 2016. 10-40.
- [36] HORN, M. B. **Remoção de metais da drenagem ácida de minas por precipitação química e por troca iônica com zeólita NaP1**. UFRGS. Porto Alegre, p. 83. 2015.
- [37] APHA. **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**. 1. ed. [S.l.]: [s.n.], 2012.
- [38] CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass, Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, 131, 2013. 40-46.
- [39] KIM, B. et al. Pyrolysis and catalytic upgrading of Citrus unshiu peel. **Bioresource Technology**, 194, 2015. 312-319.
- [40] SÁNCHEZ, R. et al. Fruit residue to ethanol. **Bioresources**, 9, n. 2, 2014. 1873-1885.
- [41] MARÍN, F. et al. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. **Food Chemistry**, 100, n. 2, 2007. 736-741.
- [42] AGUIAR, L.; MONTESINOS, F.; GONZALO, A. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 83, 2008. 124-130.
- [43] PAGNANELLI, F. et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. **Chemical Engineering Science**, 58, n. 20, 2003. 4709-4717.
- [44] LUGO-LUGO, V. et al. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 161, n. 2-3, 2008. 1255-1264.
- [45] YIN, R. T. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, 52, 2007.
- [46] SOUZA, R. S. et al. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. **ACTA Amazônica**, 39, n. 3, 2009. 661-668.
- [47] SANTANA, M. et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, 14, n. 3, 2012. 261-273.
- [48] VIEIRA, A. P.; NICOLETI, J. F.; TELIS, V. R. Liofilização de fatias de abacaxi: avaliação da cinética de secagem e da qualidade do produto. **Brazilian Journal of Food Technology**, 15, n. 1, 2012. 50-58.

- [49] NAJA, G. M. **Encyclopedia of Industrial Biotechnology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [50] LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. **Solid State Sciences**, 14, 2012. 202-210.
- [51] WU, Y.; JIANG, L.; WEN, Y. Biosorption of basic violet 5BN and basic green by waste brewery's yeast from single and multicomponent systems. **Environmental Science and Pollution Research**, 19, 2012. 510-521.
- [52] FENG, N.; GUOA, X.; LIANG, S. Enhanced Cu (II) adsorption by Orange peel modified with sodium hydroxide. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 20, 2010. 146-152.
- [53] FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Biosource Technology**, 98, 2007. 1940-1946.
- [54] DJILANI, C. et al. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, 190, 2012. 203-212.
- [55] GUIBAUD, G. et al. Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. **Chemosphere**, 52, 2003. 1701-1710.
- [56] TANA, G. et al. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. **Journal of Hazardous Materials**, 174, 2010. 740-745.
- [57] CARVALHO, A. R. Processo de complexação do ferro em águas subterrâneas - uma proposta de mudança da Portaria 36 do Ministério da Saúde. **XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, 2004. 1-18.
- [58] JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: \_\_\_\_\_ **Chemistry of**. New York: Oxford University Press, 1997. p. 64-111.
- [59] SEN, A. et al. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. **International Journal Environmental Science and Technology**, 12, 2015. 391-404.
- [60] CHEN, X. et al. A highly efficient dilute alkali deacetylation and mechanical (disc) refining process for the conversion of renewable biomass to lower cost sugars. **Biotechnology for Biofuels**, 7, n. 1, 2014. 98.
- [61] SIQUEIRA, G. Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. **Applied Energy**, 102, 2013. 399-402.
- [62] RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2, 2014. 398-414.
- [63] BIANCHI, S.; VALDUGA, E.; FINZER, J. Secagem de cogumelo por liofilização. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Natal, 2002. 14.
- [64] LIAPIS, A.; PIKAL, M.; BRUTINI, R. Research and development needs and opportunities in freeze drying. **Drying Technology**, 14, n. 6, 1996. 1265-1300.
- [65] RODRIGUES, R. et al. Heavy metals sorption on treated wood sawdust. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 11, n. 1, 2006. 21-26.

- [66] BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical Adsorption - Forces and Phenomena**. Mineola, New York: Dover Publications, 1997.
- [67] GÖNEN, F.; SERIN, D. S. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution. **African Journal of Biotechnology**, 11, n. 5, 2012. 1250-1258.
- [68] VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology Progress**, 11, n. 3, 1995. 235-250.