



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

EMANUELLY MARTINS CAMELO

**ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DA CASCA DE LARANJA PERA COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE NÍQUEL II EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**CAMPINA GRANDE – PB
2019**

EMANUELLY MARTINS CAMELO

**ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DA CASCA DE LARANJA PERA COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE NÍQUEL II EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do Título de bacharel em Química Industrial.

Orientador(a): Profa. Dra. Daucí Pinheiro Rodrigues

**CAMPINA GRANDE – PB
2019**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C181e Camelo, Emanuely Martins.

Estudo da cinética e equilíbrio da casca de laranja pera como adsorvente para remoção de níquel II em solução aquosa [manuscrito] / Emanuely Martins Camelo. - 2019.

36 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação : Profa. Dra. Dauci Pinheiro Rodrigues, Departamento de Química - CCT."

1. Biossorventes. 2. Casca de laranja Pera. 3. Metais pesados. 4. Adsorção. I. Título

21. ed. CDD 660.284 235

EMANUELLY MARTINS CAMELO

**ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DA CASCA DE LARANJA PERA COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE NÍQUEL II EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Programa de Graduação em Química
Industrial da Universidade Estadual da Paraíba,
como requisito parcial à obtenção do título de
bacharel Química Industrial.

Data da avaliação: 25/06/2019

BANCA EXAMINADORA

Dauci Pinheiro Rodrigues

Prof.^a. Dra. Dauci Pinheiro Rodrigues (Orientadora)

DQ/CCT/UEPB

Maria Roberta de Oliveira Pinto.

Prof.^a. Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto (Examinadora)

DQ/CCT/UEPB

Vera Lúcia Meira de Morais Silva

Prof.^a. Dra. Vera Lúcia Meira de Morais Silva (Examinadora)

DQ/CCT/UEPB

Á minha amada família, em especial aos meus pais
Josemary Martins dos Santos e Sebastião Freires
Camelo, vocês sem dúvidas fazem parte desta
história.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus por sua presença constante em minha vida, iluminando sempre o meu caminho, por sua imensa graça que me alcançou e me tornou capaz de realizar este feito.

Agradeço aos meus Pais, Josemary Martins dos Santos e Sebastião Freires Camelo, por grande amor e dedicação, que não mediram esforços para me dar todo o apoio necessário para que eu me tornasse a mulher que sou hoje.

À minha digníssima e tão amada avó materna, Edizia Martins dos Santos Silva, por todo encorajamento durante minha vida, sempre dando suporte para concretização desta conquista.

Aos meus familiares que sempre torceram pelo meu bom desempenho, acreditando no meu potencial, em especial ao meu amado irmão Pedro Emanuel Martins Camelo que esteve ao meu lado nos momentos de descontração.

À minha amada orientadora Profa. Dra. Dauci Pinheiro Rodrigues, que durante todos esses anos me ensinou a acreditar na minha capacidade de desenvolver atividades e por despertar em mim o desejo de sempre dar o melhor. Agradeço as cobranças, exigências, dinamismo e confiança. Passamos por muitos desafios, mas de todos eles vencemos.

À professora Verônica Evangelista de Lima por sua imensa sabedoria e gentileza, sempre disponibilizando, mesmo que de longe, instruções para que este feito fosse concluído.

À professora Vera Lúcia Meira de Moraes Silva que nunca hesitou em compartilhar conhecimento e à professora Maria Roberta Pinto por tamanho desempenho em seu ensino.

Às minhas amigas Micaelly Lopes Camelo, Mirelly Lopes Camelo e Ana Beatriz Lopes Oliveira, por todos esses anos de amizade sincera, pelo carinho e estímulo, “*you are my person*”.

Aos amigos que fiz durante a graduação, destaco em especial ao grupo “PROJAC”, composto por Bruna Leite, Danilo Moraes, Edson Cardoso, Nayara Eneias, Raquel Kethy e Taís Ferreira, compartilhamos momentos de alegria e profundo desespero. Vocês foram fundamentais na minha formação, se tornaram irmãos do coração que levarei sempre comigo.

Agradeço a todos os Professores e funcionários da UEPB que contribuíram para minha formação, em especial a Seu Daminhão, o zelador que sempre estava com o sorriso no rosto, mostrando alegria e força.

RESUMO

Os metais pesados representam um dos maiores resíduos industriais que são responsáveis pela contaminação de solos, dos recursos hídricos, animais e plantas no ecossistema. A adsorção é uma alternativa eficiente e economicamente viável empregada na redução de metais pesados gerados em efluentes industriais. Esta técnica é baseada na capacidade de ligação entre o metal e o adsorvente. Este pode ser; biomassa, algas e bactérias. O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da adsorção para a remoção de íons metálicos de níquel II em soluções aquosas em faixas de pH 2 e 7, utilizando a casca de laranja inatura (CLI), quimicamente tratada (CLT) e as suas cinzas (CCL), mediante um sistema em batelada. As cascas de laranjas foram lavadas com água destilada e detergente, logo em seguida foram secas em estufa aquecida 110°C durante 72 horas, trituradas e peneiradas em malha 200 mesh (0,075 mm). Parte desta amostra seguiu para a produção de cinzas, na qual foram levadas a mufla à 450°C durante 4 horas e outra para ser tratada quimicamente com hidróxido de sódio e ácido cítrico, sendo também seca em estufa à 60°C. Após o preparo dos biossorventes, foram realizados os ensaios de adsorção desenvolvidos em processo batelada nas faixas de pH 2 e 7, com a finalidade de observar interferências na adsorção provocada pelos íons H⁺. Foram utilizadas soluções aquosas com concentração de níquel padrão de 100 ppm para o estudo da cinética e concentrações de 50, 100, 200 e 300 ppm para a construção das isothermas de adsorção. As suspensões foram filtradas e as concentrações residuais do níquel presentes no efluente sintético, após o processo de adsorção foram determinadas, utilizando a espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Para descrever o equilíbrio de adsorção foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir. Verificou-se que a cinza da casca de laranja (CCL) tem grande potencial na remoção de níquel em soluções aquosas em pH 7, uma vez que ocorreu 83% de remoção do níquel. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais obtidos, utilizando o sistema adsorvato-adsorvente (Ni/CCL) do que aos valores obtidos utilizando os sistemas Ni/CLI e Ni/CLT. Observou-se também uma maior afinidade entre os íons e os sítios do adsorvente CCL do que entre os íons dos adsorventes CLT e CLI, uma vez que o parâmetro R² do Ni/CCL foi o que apresentou maior valor.

Palavras-Chave: Biossorventes. Casca de Laranja Pera. Metais pesados.

ABSTRACT

Heavy metals represent one of the largest industrial wastes that are responsible for the contamination of soils, water resources, animals and plants in the ecosystem. The adsorption is an efficient and economically viable alternative used in the reduction of heavy metals generated in industrial effluents. This technique is based on the binding capacity between the metal and the adsorbent. This can be; biomass, algae and bacteria. The objective of this work is to evaluate the adsorption potential for the removal of metallic ions of nickel II in aqueous solutions at pHs 2 and 7 using the chemically treated (CLT) and its ash (CCL) , by means of a batch system. The orange peels were washed with distilled water and detergent, then dried in an oven heated at 110°C for 72 hours, crushed and sieved in 200 mesh (0.075 mm) mesh. Part of this sample went to the ash production, where it was muffled at 450 ° C for 4 hours and another to be chemically treated with sodium hydroxide and citric acid, and oven dried at 60 ° C. After the biosorbents were prepared, the adsorption tests were carried out in batch process in the pH bands 2 and 7, in order to observe interferences in the adsorption caused by the H⁺ ions. Aqueous solutions with 100 ppm standard nickel concentration were used for the study of kinetics and concentrations of 50, 100, 200 and 300 ppm for the construction of the adsorption isotherms. The suspensions were filtered and the residual concentrations of nickel present in the synthetic effluent after the adsorption process were determined using the ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer. To describe the adsorption equilibrium the Langmuir isotherm model was used. It has been found that orange peel ash (CCL) has great potential in removing nickel in aqueous solutions at pH 7, since 83% removal of nickel occurred. The Langmuir model was better fitted to the experimental data obtained using the adsorbate adsorbent system (Ni / CCL) than the values obtained using Ni / CLI and Ni / CLT systems. It was observed a higher affinity between the ions and the sites of the adsorbent CCL than between the ions of the adsorbents CLT and CLI, since the R₂ parameter of Ni / CCA was the one with the highest value.

Keywords: Biosorbents. Pear Orange Peel. Heavy metal

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Etapas da cinética de adsorção	16
Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 3 - Amostras coletadas após o processo de adsorção, complexadas com PAR para determinação espectrofotométrica do níquel.....	23
Figura 4 - (a) Casca de laranja inatura, (b) Casca de laranja tratada quimicamente, (c) Cinza da casca de laranja	24
Figura 5 - Cinética do adsorvente CLI em solução de Ni a 100 ppm em pH 2 e 7	26
Figura 6 - Cinética do adsorvente CLT em solução de Ni a 100 ppm em pH 2 e 7	26
Figura 7 - Cinética do adsorvente CCL em solução de Ni a 100 ppm em pH 2 e 7	27
Figura 8 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLI em solução de níquel pH 2	28
Figura 9 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLI em solução de níquel pH 7	28
Figura 10 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLT em solução de níquel pH 2 ..	29
Figura 11 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLT em solução de níquel pH 7 ..	29
Figura 12 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CCL em solução de níquel pH 2 ..	30
Figura 13 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CCL em solução de níquel pH 7 ..	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivo geral	11
2.2	Objetivos específicos	11
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1	Metais pesados	12
3.1.1	<i>Efeitos à saúde</i>	12
3.1.2	<i>Níquel</i>	13
3.2	Impactos ambientais gerados	13
3.3	Adsorção	14
3.3.1	<i>Fatores que influenciam o processo de Adsorção</i>	15
3.3.1.1	<i>pH</i>	15
3.3.1.2	<i>Temperatura</i>	15
3.3.1.3	<i>Estrutura do poro</i>	15
3.3.1.4	<i>Área superficial do adsorvente</i>	16
3.3.2	<i>Cinética de Adsorção</i>	16
3.3.3	<i>Equilíbrio de Adsorção</i>	17
3.3.3.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	18
3.3.3.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	18
3.4	Espectrofotometria como técnica analítica	19
3.5	Biomassas adsorventes	20
3.5.1	<i>Casca de Laranja</i>	20
4	METODOLOGIA	21
4.1	Preparação dos adsorventes	212
4.1.1	<i>Casca de Laranja inatura (CLI)</i>	212
4.1.2	<i>Casca de laranja Tratada quimicamente (CLT)</i>	212
4.1.3	<i>Cinza de casca de laranja (CCL)</i>	212
4.2	Determinações das cinéticas de adsorção	212
4.3	Determinação das isotermas de adsorção	22
4.4	Reagentes, soluções e amostras	23
4.4.1	<i>Solução de PAR</i>	23
4.4.2	<i>Solução tampão de Bórax</i>	23

4.4.3	<i>Soluções estoque dos analitos</i>	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	Biossorventes	24
5.2	Caracterização dos biossorventes	24
5.3	Estudos de adsorção do níquel	25
5.3.1	<i>Cinética de Adsorção</i>	25
5.3.2	<i>Isoterma de adsorção</i>	27
6	CONCLUSÕES	32
	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

A população e o desenvolvimento industrial vem crescendo , e com isso mais resíduos são gerados, acarretando, dessa maneira, uma maior contaminação dos solos e dos recursos hídricos. Diante disso, a purificação da água tornou-se uma necessidade, pois diversos contaminantes podem ser carreados como, por exemplo, bactérias, vírus, compostos orgânicos e íons metálicos (SUN; YIN; YU, 2013). Esses contaminantes são detectados nos resíduos de diferentes unidades industriais e domésticas, requerendo, muitas vezes, sistemas de tratamentos específicos.

Os metais são considerados, dentre as espécies químicas, os que mais apresentam riscos ao ambiente e ao organismo humano, pois alguns são extremamente tóxicos em baixas concentrações, além de poderem ser bioacumulados (SILVA, 2013).

Uma vez dispersos no meio ambiente, esses poluentes podem atingir toda a cadeia trófica, sendo que aqueles que se encontram no topo da cadeia alimentar, como é o caso dos seres humanos, estão mais propensos à exposição dos níveis mais elevados (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015).

As técnicas de tratamento convencionais de águas residuais, como os métodos físico-químicos (floculação, precipitação e troca iônica, por exemplo) muitas vezes são onerosas e requerem um período para a sua efetivação (JAIN et al. 2015). Uma alternativa de baixo custo e de boa eficiência consiste na utilização da adsorção que pode ser realizada por biomassas de origem animal, vegetal ou microbiana (SUN; YIN; YU, 2013).

O processo de adsorção por sua vez, é um método atual considerado vantajoso devido a sua eficácia e economia no tratamento desse tipo de poluente. Em escala industrial é importante que se faça uma pesquisa de materiais de baixo custo (MOREIRA; JOSÉ; SOARES, 2000). Sendo assim, o uso de biomassas como adsorvente é uma alternativa bastante favorável para aplicação do método adsortivo, pois apresenta um potencial atrativo e econômico para o tratamento de diversos tipos de efluentes (SANTOS; DRAGUNSKI, 2009).

Diferentes tipos de adsorventes têm sido experimentados por muitos pesquisadores, tais como casca de banana, casca de arroz, casca de tangerina e de abacaxi, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, entre outros. A casca da laranja também se encontra na literatura dos estudos de adsorção mostrando um grande potencial na remoção de resíduos em efluentes (TIENNE et al. 2004).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de adsorção da casca de laranja pera no tratamento de efluentes simulados contaminados com metais pesados.

2.2 Objetivos específicos

- Tratar física, química e termicamente as cascas de laranjas e conhecer as propriedades físico-químicas e estruturais visando sua utilização como biossorventes.
- Verificar a capacidade de adsorção de contaminantes inorgânicos pelos biossorventes.
- Estabelecer as características do adsorvente na remoção de níquel (II) através da análise do parâmetro pH da solução.
- Realizar as curvas cinéticas e construir isotermas de adsorção do cátion níquel aplicando ajuste nos dados experimentais empregando o modelo matemático de Langmuir.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Metais pesados

O termo “metais pesados” é utilizado para elementos químicos que contaminam o meio ambiente, provocando diferentes danos à biota. (TSUTIYA,2006).

Os eles são grandes causadores de efeitos negativos para saúde humana, principalmente através da contaminação ambiental, onde a remediação da poluição por metais se torna difícil por causa da sua alta persistência e sua baixa degradabilidade no ambiente (YUAN et al, 2004).

Os elementos metálicos geralmente são encontrados nos meios aquáticos, pois são lançados na maioria das vezes de forma inadequada, através dos efluentes gerados das atividades tecnológicas. Em outros casos, muitos deles são observados em sistemas de águas superficiais que se originam em fontes naturais ou antropogênicas. Esses metais tendem a persistir indefinidamente, resultando em sérios riscos à saúde dos seres humanos e dos animais por se acumularem nas cadeias alimentares (SILVA, 2002).

3.1.1 Efeitos à saúde

A interação fisiológica dos metais tóxicos nos seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, sobretudo da inativação de enzimas vitais, devido à formação de quelatos entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, ocasionando danos irreversíveis em diversos organismos (VULLO, 2003).

Larini (1997) conclui que a toxicidade dos metais provoca uma série de efeitos danosos à saúde humana. A complexidade desses efeitos está inteiramente ligada a dose e a forma química pelo qual o metal se encontra, quando absorvidos pelo ser humano. Conseqüentemente, os metais pesados se acumulam no tecido gorduroso e ósseo, e deslocam minerais nobres dos músculos e ossos para a circulação sanguínea. Esse processo subsequente provoca por sua vez, uma série de efeitos adversos.

De acordo com a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2005), o níquel trata-se de um metal não-essencial, neurotóxico e capaz de provocar sérios danos ao sistema respiratório, principalmente reações alérgicas, destacando também inflamações das cavidades nasais, crises asmáticas, bronquites crônicas e câncer. Alguns compostos de níquel foram classificados pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 2012) como agentes carcinogênicos para a saúde humana.

3.1.2 Níquel

Ni é um elemento natural da superfície terrestre. Para funções humanas não é vital. Por sua alta resistência a corrosão, ele é utilizado como revestimento eletrolítico em indústrias de galvanoplastia, atuando como protetor de ligas de Fe ou Cu e melhorando as propriedades térmicas e mecânicas de outras ligas metálicas.

É um metal de transição, condutor de eletricidade e calor, de coloração branco prateado, dúctel e maleável, entretanto, não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente, apresenta caráter ferromagnético. Elemento que possui peso específico de 8,5 g/cm³, peso atômico de 58,68 e número atômico de 28. Tendo ponto de fusão aproximadamente em 1453°C.

As reservas medidas brasileiras de níquel aprovadas pelo Departamento Nacional de Pesquisa Minerais (DNPM) totalizam 301.016.980 t de minério, com teor médio de 1,61 % e com 4.631.842 t de níquel contido, concentradas nos Estados de Goiás (75,9%), Pará (14,5%), Piauí (6,7%) e Minas Gerais (3,0%) (ANDRADE; BOTELHO, 1974). O Brasil ocupa a 10ª colocação como produtor mundial de concentrado de níquel.

3.2 Impactos ambientais gerados

A coordenação dos resíduos gerados por todas as atividades humanas é uma ação exigida pela sociedade e por toda a legislação. Segundo Sassioto (2005), os geradores de grandes quantidades de resíduos são os mais cobrados quando o assunto é gestão de resíduos. Porém, não há como isentar a responsabilidade de pequenos órgãos de gerenciar os resíduos perigosos, mesmo que em poucas quantidades.

Sem nenhuma dúvida, existem condições e leis ambientalistas implantadas por órgãos públicos, como por exemplo, as inúmeras políticas de gestão ambiental, mas que acabam voltando-se exclusivamente para as indústrias, dentre as quais podemos citar uma das políticas de gerenciamento estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): “Art.1º. Os resíduos existentes ou gerados pelas atividades industriais serão objeto de controle específico, como parte integrante do processo de licenciamento ambiental” (CONAMA, 2002).

As universidades são classificadas como pequenos órgãos geradores deste tipo de resíduo, no entanto, existe diversidade de resíduos químicos perigosos e/ou tóxicos em descarte, os quais demanda adequada gestão e gerenciamento para que sejam evitados impactos ambientais e danos aos seres humanos.

Os laboratórios químicos dos diversos departamentos (Biologia, Química, Engenharias, Saneamento entre outros) apresentam uma série de resíduos, podendo ser perigosos ou não (SASSIOTTO, 2005).

3.3 Adsorção

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de uma substância a um sólido ou uma interface de duas fases, como líquido-líquido, líquido-sólido e gás-líquido. A fase líquida é conhecida como adsorvato e a fase sólida como adsorvente (GONÇALVES, 2015).

A adsorção é uma técnica de separação. Santos e Dragunski (2009) a conceituam como um método de tratamento alternativo de bastante eficiência utilizado para a remoção de metais tóxicos, sendo este um dos fenômenos superficiais mais importantes.

Moreira (2000) afirma que o processo de adsorção apresenta grande eficácia e economia quando aplicado no tratamento de efluentes industriais. O autor complementa que é necessário a utilização de materiais de baixo custo para aplicação deste método em escala industrial.

De acordo com as diferenças entre as forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é diferenciado comumente em fisiossorção (adsorção física) ou quimiossorção (adsorção química) (MANIQUE, 2011).

A fisiossorção é um processo no qual tem-se interações entre o adsorvente e o adsorvato do tipo Van der Waals, gerando forças intermoleculares relativamente fracas de atração entre as moléculas da substância adsorvida e o sólido. É um fenômeno que torna possível a recuperação do adsorvente e a liberação da substância adsorvida, com a modificação de temperatura ou pressão, ou seja, é reversível (VASQUES, 2010).

A quimiossorção apresenta um processo quase sempre irreversível e específico em que a energia de ligação envolvida é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação das substâncias. Devido à dificuldade de reversão do processo, que aplica mudanças drásticas nas condições superficiais de pH, esta sorção é pouco visada industrialmente (CAVALLARI, 2012).

3.3.1 Fatores que influenciam o processo de Adsorção

Diversos fatores podem afetar o processo de adsorção, dentre eles podemos destacar a natureza do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação); a natureza do adsorvato (grupos funcionais, polaridade, diâmetro da partícula e peso molecular); e as condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação ou fluxo, concentração do adsorvato, tempo de contato) (SOUZA, 2013).

3.3.1.1 pH

O pH da solução afeta a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e as espécies de adsorvato (MALL, SRIVASTAVA e AGARWA, 2006). Os íons H^+ podem interferir, competindo com o metal por sítios ativos do adsorvente, comprometendo a capacidade adsortiva.

3.3.1.2 Temperatura

A temperatura tem grande influencia nas relações de equilíbrio, ela afeta a agitação das moléculas do sistema e interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

3.3.1.3 Estrutura do poro

A estrutura do poro é importante devido ao seu diâmetro, que pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido.

3.3.1.4 Área superficial do adsorvente

A avaliação da área superficial é um importante parâmetro a ser determinado para verificar a capacidade de adsorção do material. A área superficial pode ser calculada utilizando a técnica de análise desenvolvida pelos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) compreende a caracterização da amostra nos aspectos de área da superfície específica e medida de poros/microporos, a partir da adsorção gasosa pela amostra para realização deste ensaio.

A superfície de alguns adsorventes e, portanto, suas capacidades adsorptivas podem ser alteradas se algumas espécies são adsorvidas ou se alguns tratamentos são efetuados visando modificar drasticamente suas propriedades e carga superficial(COONEY, 1999)). As propriedades adsorptivas dependem na natureza sólida e do tamanho e distribuição do poro. Estes tamanhos podem ser classificados em função do seu diâmetro conforme; poros com diâmetros maiores que 50 nm são chamados de macroporos, poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm são chamados mesoporos, e poros com diâmetros menores que 2 nm são chamados microporos.(SANTOS, ALSINA e SILVA, 2007).

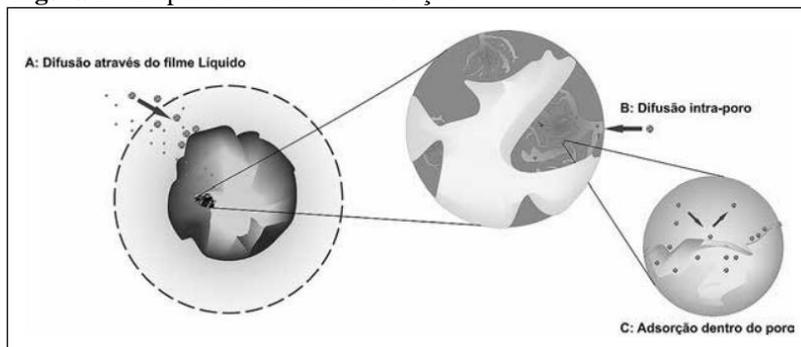
3.3.2 Cinética de Adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO et al, 2014).

Desta forma, a cinética de adsorção é regida por três processos básicos, os quais estão ilustrados na Figura 1.

O estudo da cinética é fundamental para o entendimento dos mecanismos que comandam a interação adsorvato-adsorvente, fornecendo informações importantes a respeito da influência de variáveis no processo, eficiência e como este pode ser otimizado (BAZZO, 2015).

Figura 1 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: NASCIMENTO et al (2014)

3.3.3 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito primordial para determinação de parâmetros importantes que viabilizam e aprimoram o processo de adsorção. Quando uma determinada massa de adsorvente é colocada em contato com o líquido, é preciso determinar o tempo que o processo leva para saturar, ou seja, o tempo máximo em que aquela quantidade de adsorvente não fará mais efeito pois toda a superfície do sólido já está repleta do material adsorvido. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (COONEY, 1999).

Em um processo de adsorção, a construção de isotermas é importante na análise da interação entre o adsorbato e o adsorvente. No entanto, é necessário estabelecer a mais apropriada correlação para as curvas de equilíbrio. Uma adequada descrição (representação) matemática dos dados é fundamental na obtenção de parâmetros termodinâmicos e permite a análise dos processos de adsorção, bem como a comparação de procedimentos de adsorção para diferentes sistemas ou condições (GIMBERT et al, 2008).

As isotermas são a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004).

Giles et al. (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorbato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q versus C_e .

3.3.3.1 *Isoterma de Langmuir*

Nascimento, et al (2014) considera a Isoterma de Langmuir como sendo o modelo mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente. Esse modelo considera que há um número fixo de sítios no sólido; todos os sítios são igualmente energéticos, portanto possuem a mesma entalpia de adsorção; cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada); as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si e que no equilíbrio a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção.

A expressão da Isoterma do Langmuir é representada pela Equação (1):

$$Q_e = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (1)$$

Onde: Q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_0 : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); b : constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg^{-1}); C_{eq} : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.3.3.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MCKAY, 1996). Mostrado pela Equação (2):

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde: Q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

3.4 Espectrofotometria como técnica analítica

A espectrofotometria é a técnica que nos concede verificar a quantia de luz que foi absorvida por uma solução, após termos expostos a um feixe de luz monocromática. De forma geral, a espectrofotometria se constitui em: uma fonte de radiação, que pode ser uma lâmpada incandescente, a amostra e um detector. É na fonte de radiação que deve haver um modo de controle e seleção do comprimento de onda que deve incidir na amostra, o que é feito por meio de filtros ou monocromatizadores (prismas ou grades de difração). O prisma separa esse feixe de luz monocromática em seus diferentes comprimentos de onda (como ocorre em um arco-íris, por exemplo, em que se tem a separação da luz branca em seus diferentes comprimentos de onda – coloridos) e nos permite saber a quantidade de luz absorvida pela solução correspondente a cada comprimento de onda. A amostra deve estar contida em um recipiente típico denominado cuvette ou cubeta. Já o detector é um instrumento sensível à radiação e servirá para refletir uma medida da intensidade da mesma, por meio da conversão do sinal percebido em um valor numérico (PETKOWICZ, et al., 2007).

Para determinação da concentração de um soluto em uma amostra por espectrofotometria, temos a comparação da absorbância da amostra com uma solução padrão, na qual já é conhecida a concentração do soluto. Em geral, é utilizada uma solução-padrão com diferentes concentrações (padrões de referência), que tem sua absorbância determinada. Esses padrões são preparados diluindo-se a solução-padrão na proporção necessária para a obtenção das concentrações desejadas. Com os valores de absorbância e de concentração conhecidos, pode-se traçar um gráfico cujo perfil é conhecido como “curva-padrão” ou “curva analítica”.

Assim, como as diferentes substâncias apresentam diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria aplica-se à identificação das substâncias baseada em seu espectro de absorção. Além disso, por meio da espectrofotometria é possível também quantificar a substância, uma vez que a quantidade de luz absorvida por ela está diretamente relacionada à sua concentração (SKOOG, 1998).

3.5 Biomassas adsorventes

Diversas biomassas estão sendo estudadas como bioadsorventes de espécies metálicas (KUMAR, et al. 2013). Isto se deve ao fato da maioria desses bioadsorventes empregados serem ricos em ligantes orgânicos e/ou grupos funcionais.

Os adsorventes naturais são denominados de bioadsorventes (biomassa adsorvente), uma vez que são de origem natural diferenciando-se aos de origem sintética. Os bioadsorventes apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos tais como, ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas, que podem reter íons metálicos por diferentes mecanismos (quelatação, troca iônica, adsorção física) na superfície do bioadsorvente. As principais vantagens dos bioadsorventes com relação aos adsorventes sintéticos, é que estes materiais são abundantes, sem alto valor comercial, geralmente são resíduos de produtos agrícolas, que geralmente são descartados. Estes bioadsorventes apresentam capacidades de retenção para íons metálicos, na mesma ordem de grandeza dos adsorventes sintéticos, pois apresentam vários grupamentos orgânicos disponíveis, além de serem fibrosos, permitindo um maior contato entre os íons em solução com os sítios ativos do material (PAVAN, 2007).

3.5.1 Casca de Laranja

O Brasil responde por 34% da laranja e mais da metade do suco produzido em todo o mundo, considerando a média das últimas cinco safras reportadas no levantamento mundial feito pelo Departamento da Agricultura dos Estados Unidos (USDA). De acordo com o mesmo órgão, o Brasil responde por 76% de participação no comércio mundial de suco de laranja, consolidando-se como o mais importante fornecedor global desse nobre produto. (NEVES; TROBIN, 2017)

A grande ênfase dada à casca da laranja como biomassa adsorvente se deve à grande produção e consumo mundial deste fruto, mas que, lamentavelmente, gera um grande acúmulo de lixo orgânico formado, principalmente, pelas cascas. Sem um destino final adequado, esse resíduo constitui uma fonte rica em compostos fenólicos (BHATNAGAR, et al. 2015), podendo comprometer o ecossistema do corpo receptor.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação dos adsorventes

4.1.1 Casca de Laranja inatura (CLI)

Inicialmente as cascas de laranjas foram lavadas com água destilada e detergente submetidas a aquecimento durante 72 horas em estufa a 110°C com a finalidade de secagem das amostras. Em seguida, as cascas foram trituradas em um liquidificador industrial, sendo peneiradas em peneira de malha 200 mesh (0,075 mm). Parte desta amostra seguiu para a produção de cinzas e outra para ser tratada quimicamente.

4.1.2 Casca de laranja Tratada quimicamente (CLT)

Após o tratamento de lavagem, secagem e trituração, as cascas de laranja foram submetidas a um tratamento com uma solução 0,1 mol/L de NaOH. A mistura foi agitada por 2 h e o líquido descartado. As cascas foram então lavadas com água deionizada, repetidas vezes, e seca a 60 °C, durante 24 h. Seguidamente adicionou-se uma solução 1,2 mol/L de ácido cítrico na proporção de 8,3 mL de solução por grama de casca de laranja. Esta foi agitada durante 30 minutos e o líquido descartado. Por fim sendo secas a uma temperatura de 60 ° C durante 24 h e peneiradas em peneira de malha 200 mesh (0,075mm) (SOUZA; CECHINEL; PETERSON, 2019).

4.1.3 Cinza de casca de laranja (CCL)

Após o tratamento de lavagem, secagem e trituração, paralelamente ao tratamento químico, as cascas foram calcinadas a 450°C em mufla durante 4 horas e peneiradas em peneira 200 mesh (0,0075mm).

4.2 Determinações das cinéticas de adsorção

Para verificação da cinética de adsorção, variou-se o tempo de contato das biomassas, de 5 a 60 minutos com intervalo de 5min entre as medidas, com uma solução de cloreto de níquel, com concentração de 100 ppm do níquel II. Foram utilizados 0,3 g da biomassa com 30 mL das soluções, para cada ensaio. Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora mantendo-se a rotação de 180 rpm constante durante o experimento. Para evitar perdas por

respingos, os erlenmeyers utilizados permaneceram cobertos durante todo o período.

Após o tempo, as amostras foram filtradas, e delas foram retiradas 1mL da amostra diluindo-a em 50mL de água destilada, reservando em frascos etiquetados (Figura 4) para a determinação da concentração de níquel remanescente. As medidas de absorvância das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico.

Em cada cinética foram determinadas duas faixas de pH fixos para as amostras finais, e assim, determinou-se a influência desse parâmetro na adsorção do níquel II de acordo com a biomassa utilizada. Para cada pH determinado, as cinéticas foram realizadas em triplicata.

As determinações da concentração de Níquel foram realizadas com o agente complexante PAR 4-(2-piridilazo resorcinol) na forma de sal sódico, em concentrações pré-determinadas. Inicialmente, foi verificado o espectro de absorção do PAR e das soluções contendo cloreto de níquel no intervalo de 300 a 650 nm, estabelecendo-se como adequado para as medidas de concentração o comprimento de onda de 499 nm. Por meio de uma curva de calibração, cada leitura de absorvância foi convertida em concentração de Níquel correspondente. As amostras complexadas tomam a coloração alaranjada.

A percentagem de adsorção para todos os estudos cinéticos foi calculada estabelecendo uma relação entre as concentrações iniciais (C_i) e as concentrações finais da fase fluida (C_f), representada pela Equação (3):

$$\% \text{ adsorvido} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

4.3 Determinação das isotermas de adsorção

Para verificação das isoterma de equilíbrio, variou-se a concentração de níquel em contato com as biomassas, em 50, 100, 200 e 300 ppm, manteve-se o tempo constante de 60 minutos. Foram utilizados 0,3g da biomassa com 30mL das soluções, para cada ensaio. Os erlenmeyers foram submetidas as mesmas condições de rotação, filtração, armazenamento, concentração de níquel remanescente e pH apresentado no estudo da cinética.

Na construção da curva, utilizou a concentração da quantidade adsorvida em mg/g versus a concentração no equilíbrio.

Figura 2 - Amostras coletadas após o processo de adsorção, complexadas com PAR para determinação espectrofotométrica do níquel



Fonte: Própria (2019)

4.4 Reagentes, soluções e amostras

4.4.1 Solução de PAR

A solução estoque de PAR ($C_{11}H_8N_3NaO_2H_2O$) foi preparada dissolvendo 0,0230 g de PAR em 100 mL de água destilada, esta foi acondicionada em um frasco de polietileno envolvido em papel alumínio, sendo posteriormente diluída 30mL desta para 100mL de água. Estas soluções apresentam estabilidade de aproximadamente 30 dias.

4.4.2 Solução tampão de Bórax

A complexação do metal níquel com o PAR foi realizada em pH próximo de 9,0, para garantir esta faixa de pH foi utilizado uma solução de tampão de bórax (tetraborato de sódio $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) a 0,05mol/L.

4.4.3 Soluções estoque dos analitos

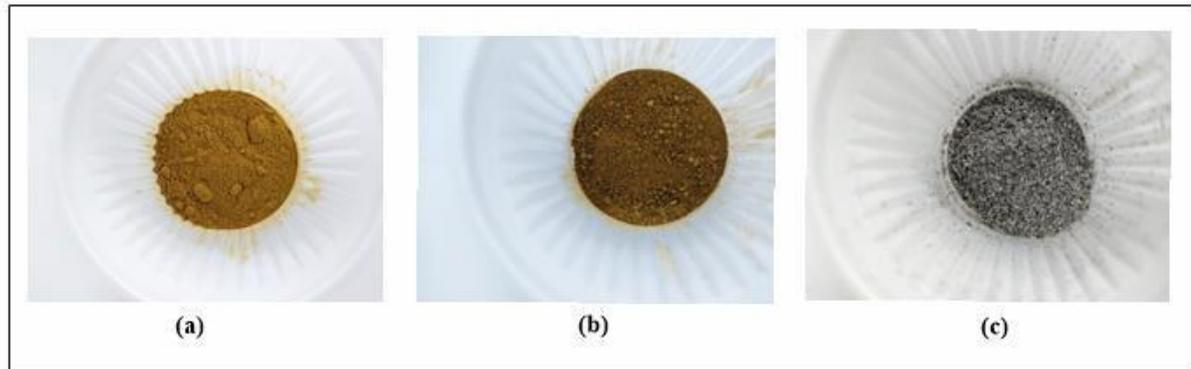
Inicialmente foi preparada uma solução estoque de cloreto de níquel na concentração de 2000 ppm, pela dissolução em água de quantidade suficiente do reagente. Posteriormente uma alíquota deste padrão foi diluída a várias concentrações menores, para serem analisadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Bioissorventes

Observa-se na Figura 4 os bioissorventes produzidos a partir da casca de laranja pera.

Figura 3 - (a) Casca de laranja inatura, (b) Casca de laranja tratada quimicamente, (c) Cinza da casca de laranja



Fonte: própria (2019)

5.2 Caracterização dos bioissorventes

As propriedades texturais das amostras CLI, CLT e CCL foram obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de níquel II, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Área superficial determinada por análise BET para as diferentes amostras de casca de laranja

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ /g)	Volume total de poro(cm ³ /g))
CLI	1.453	3.057	0.001	0.00303
CLT	0.865	3.035	0.000	0,0008
CCL	5.389	3.41	0.006	0.0099

Fonte: Própria (2019)

Por meio da Tabela 1 é possível verificar que a amostra CCL foi que apresentou maior área específica e a CLT a que apresentou a menor área específica. Este fato indica que o metal terá uma menor acessibilidade à superfície do adsorvente CLT.

Observa-se que a amostra in natura apresenta baixa área superficial, se comparada à área para a casca de laranja encontrada por diferentes autores, como Gisi et al. (2016), que encontrou valores na faixa de 20 m²/g e Li et al. (2007). A baixa área de superficial da amostra in natura

pode ser justificada pela presença predominante da zona de flavedo, ausência da zona dealbedo na casca de laranja e a interferência do detergente utilizado na lavagem (LUGO-LUGO, V. et al.2008).

A casca de laranja tratada quimicamente foi submetida a dois processos, o primeiro foi básico, no qual ocorre a desprotonação de sítios ativos, ou seja, uma redução significativa da concentração de cargas positivas da superfície do adsorvente, que provoca um aumento no tamanho de poros, porém o processo ácido, posterior a este citado, pode aumentar os grupos ácidos da superfície do material, o que explica a diminuição da área superficial, diâmetro e volume dos poros apresentado na Tabela 1. Contudo, estes grupos ácidos aumentam a habilidade de ligação com espécies metálicas (SOUZA, R. S. et al. 2009).

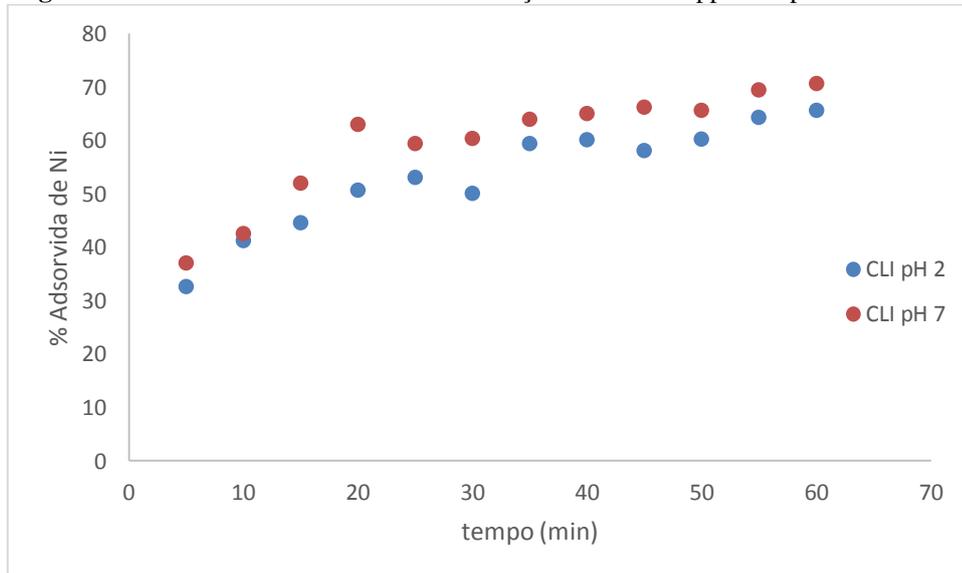
Em se tratando da amostra termicamente modificada em forno mufla, o aumento da área superficial foi de quase 4 vezes maior que a área obtida para a casca in natura, como mostrado na Tabela 1, Isso porque à medida que a temperatura vai aumentando, a amostra vai lentamente se decompondo. Essa perda de massa está associada à decomposição dos principais componentes da casca de laranja. 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 (AGUIAR, L. et al.2008).

5.3 Estudos de adsorção do níquel

5.3.1 Cinética de Adsorção

Os resultados médios obtidos considerando o tempo de contato do níquel II em casca de laranja in natura (CLI), partindo de uma concentração inicial de 100 mg/L do metal em pH 2 e pH 7 são mostrados na Figura 5.

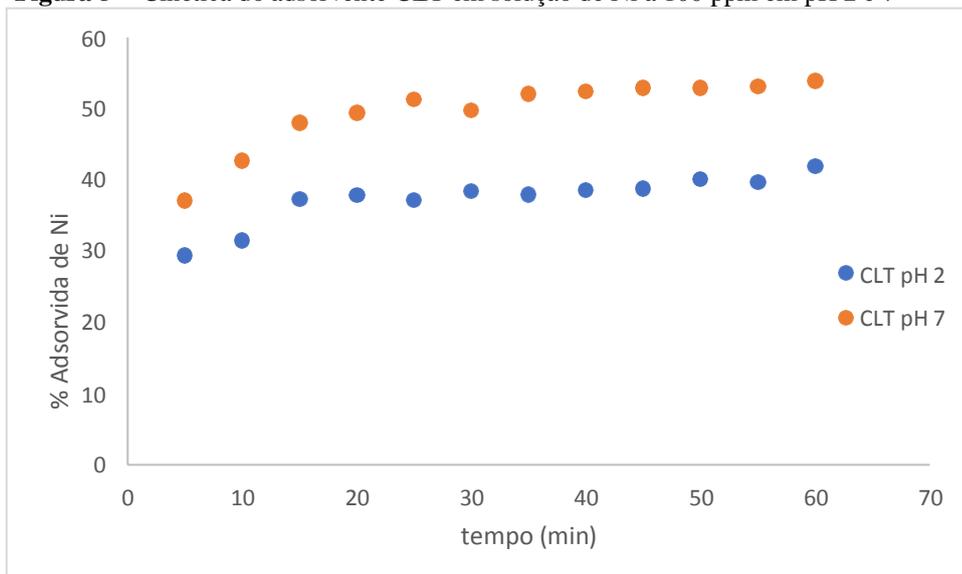
Figura 4 - Cinética do adsorvente CLI em solução de Ni a 100 ppm em pH 2 e 7



Fonte: Própria (2019)

Os resultados médios obtidos considerando o tempo de contato do níquel II em casca de laranja tratada quimicamente (CLT), partindo de uma concentração inicial de 100mg/L do metal em pH 2 e pH 7 são mostrados na Figura 6.

Figura 5 - Cinética do adsorvente CLT em solução de Ni a 100 ppm em pH 2 e 7

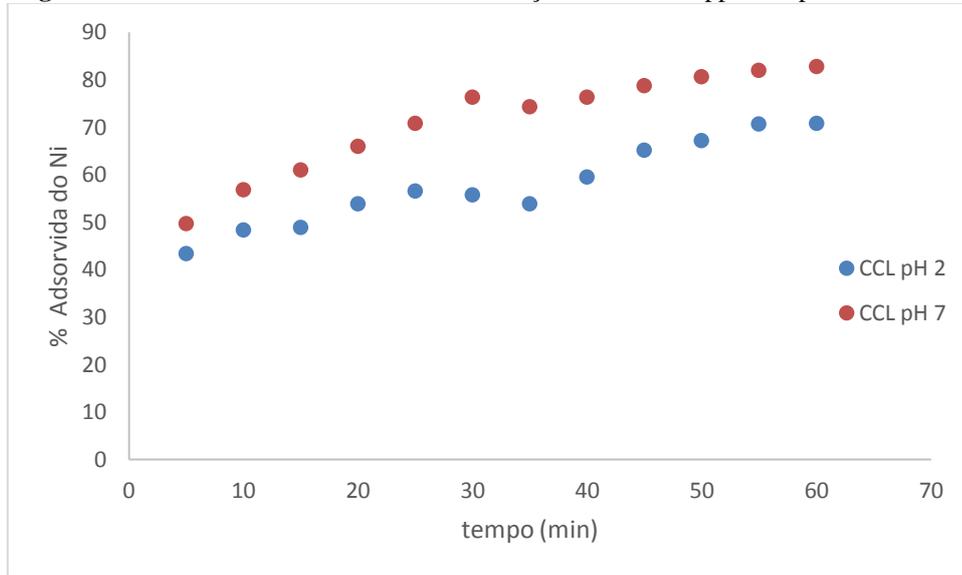


Fonte: Própria (2019)

Os resultados médios obtidos considerando o tempo de contato do níquel II em cinza de casca de laranja (CCL), partindo de uma concentração inicial de 100mg/L do metal em pH 2 e

pH 7 são mostrados na Figura 7.

Figura 6 - Cinética do adsorvente CCL em solução de Ni a 100 ppm em pH 2 e 7



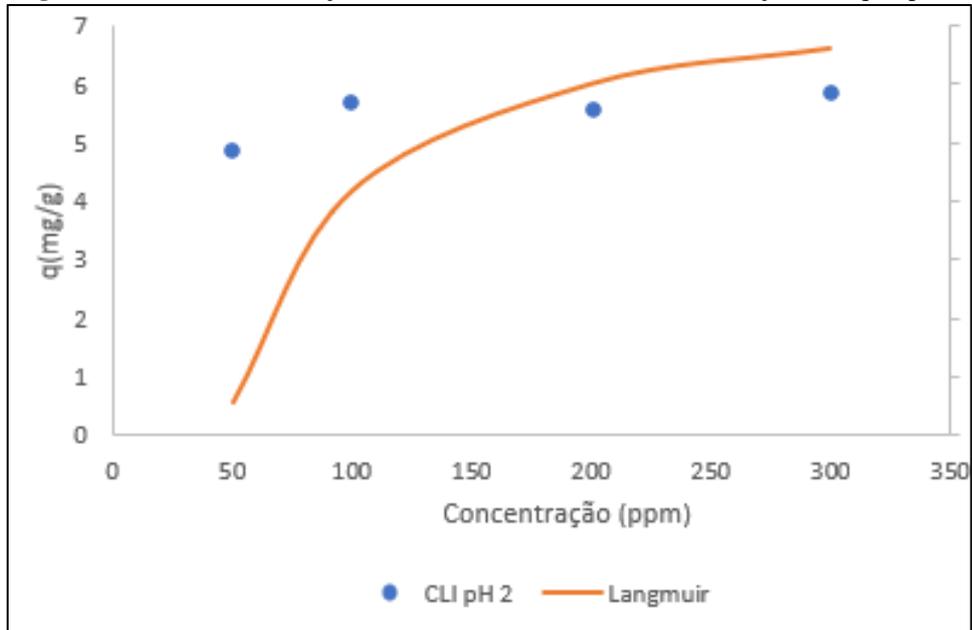
Fonte: Própria (2019)

Nas Figuras 5,6 e 7 pode-se observar o desempenho cinético de cada adsorvente em função do tempo nas faixas de pH 2 e 7. Verifica-se que há uma rápida adsorção em todos os adsorventes, atingindo um pseudo-equilíbrio em aproximadamente 50 minutos. Observa-se que a porcentagem de remoção do níquel maior atingida foi pelo adsorvente cinza de casca de laranja (CCL), de aproximadamente 83% em 60 minutos, que equivale 3,76 mg/g quantidade adsorvida. A CCL apresentou em todos os tempos submetidos a melhor performance quando comparados aos demais. Enquanto a casca de laranja tratada (CLT) apresenta resultados semelhantes 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 adsorção. Também é observado que a capacidade adsorviva dos biossorventes são expressivamente melhores em pH 7, isto porque os íons H^+ podem competir com o Ni^{2+} pelos sítios ativos da superfície do adsorvente.

5.3.2 Isoterma de adsorção

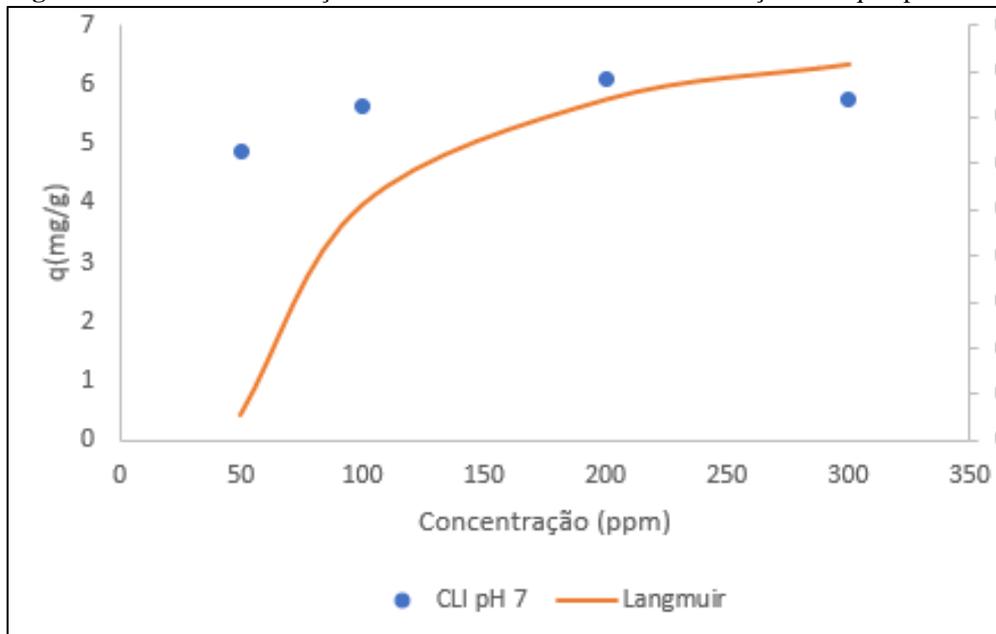
Isoterma de adsorção utilizando casca de laranja in natura (CLI) em solução de níquel pH 2 (Figura 8) e pH 7 (Figura 9) estabelece a quantidade de níquel adsorvido em função da concentração final do níquel na fase líquida (ppm) ajustado com o matemático de Langmuir.

Figura 7 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLI em solução de níquel pH 2



Fonte: Própria (2019)

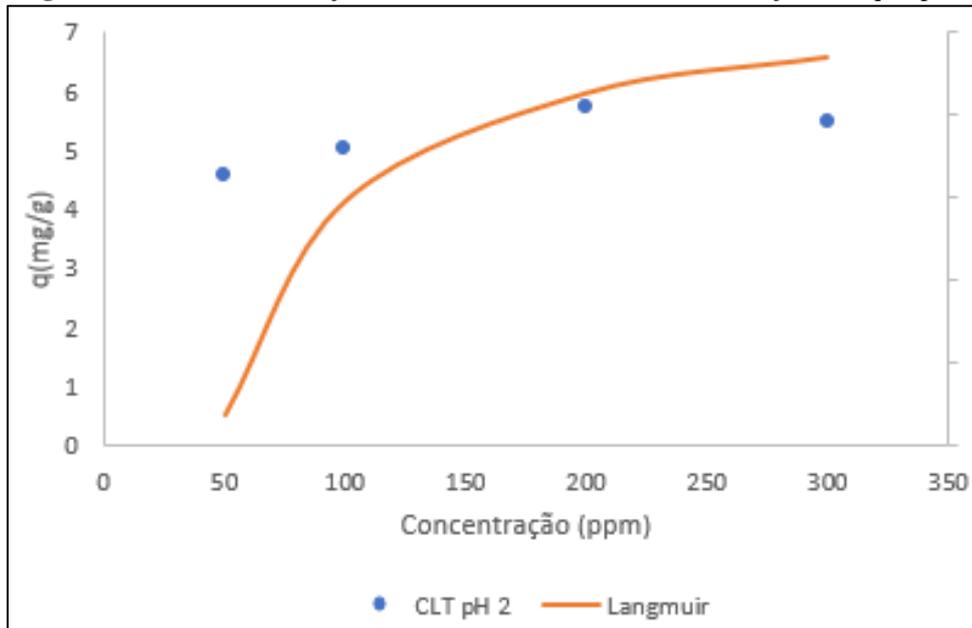
Figura 8 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLI em solução de níquel pH 7



Fonte: Própria (2019)

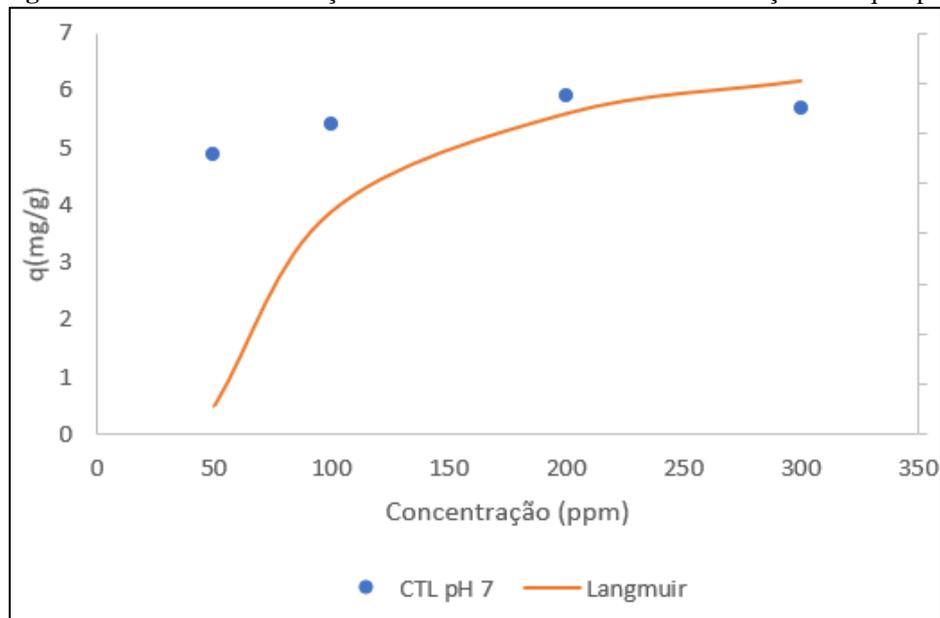
Isoterma de adsorção utilizando casca de laranja tratada (CLT) em solução de níquel pH 2 (Figura 10) e pH 7 (Figura 11) estabelece a quantidade de níquel adsorvido em função da concentração final do níquel na fase líquida (ppm) ajustado com o matemático de Langmuir.

Figura 9 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLT em solução de níquel pH 2



Fonte: Própria (2019)

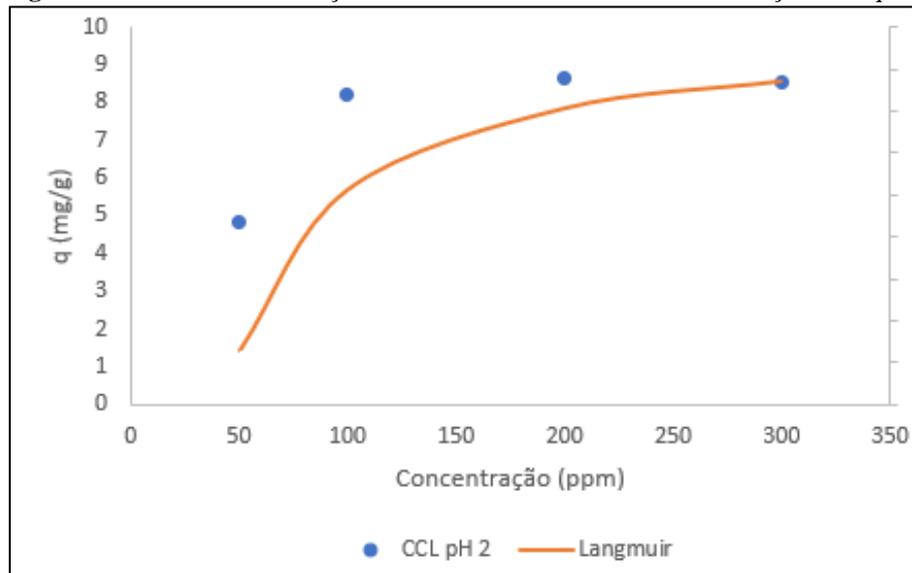
Figura 10 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CLT em solução de níquel pH 7



Fonte: Própria (2019)

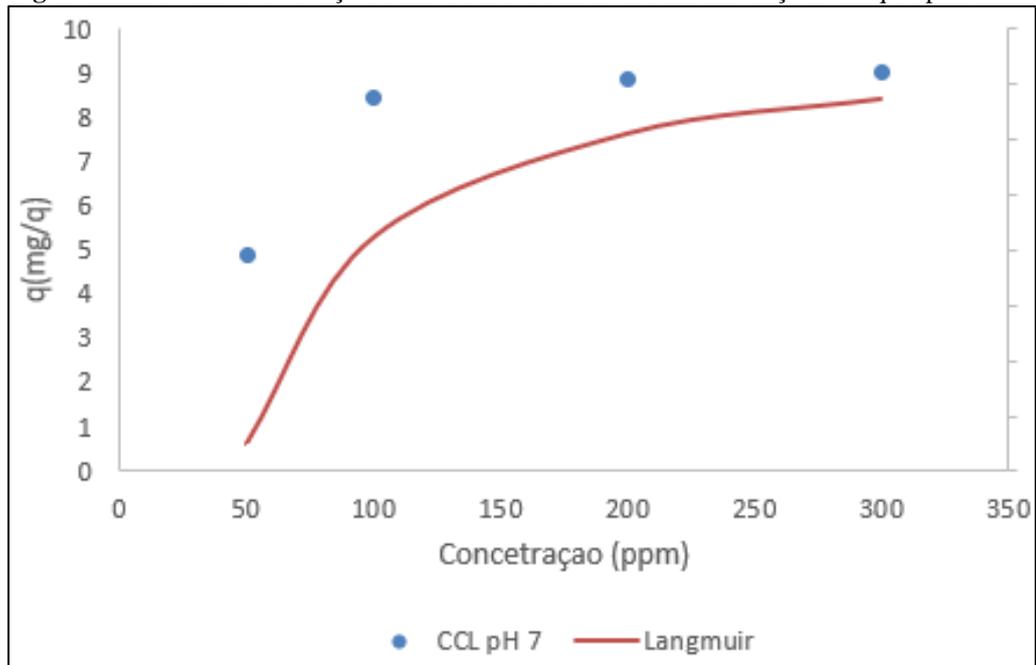
Isoterma de adsorção utilizando cinza de casca de laranja (CCL) solução de níquel pH 2 (Figura 12) e pH 7 (Figura 13) estabelece a quantidade de níquel adsorvido em função da concentração final do níquel na fase líquida (ppm) ajustado com o matemático de Langmuir

Figura 11 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CCL em solução de níquel pH 2



Fonte: Própria (2019)

Figura 12 - Isoterma de adsorção utilizando o adsorvente CCL em solução de níquel pH 7



Fonte: Própria (2019)

A Tabela 2 mostra o quanto o modelo matemático de Langmuir se ajustou aos biossorventes quando submetidos as soluções de níquel em pHs 2 e 7.

Tabela 2 - Ajuste das isotermas ao modelo de Langmuir

Adsorvente	pH	R²
CLI	2	0,8758
CLI	7	0,8817
CLT	2	0,8475
CLT	7	0,8632
CCL	2	0,8952
CCL	7	0,9039

Fonte: Própria (2019)

As isotermas de equilíbrio aplicadas ao modelo de Langmuir, para o metal níquel em CLI, CLT e CCL, apresentaram-se de formas convexas o que se mostram extremamente favoráveis, pois grandes quantidades foram obtidas em baixas concentrações. É observado pela Tabela 2 que a isoterma de melhor ajuste ao modelo matemático de Langmuir foi a CCL em solução de níquel a pH 7.

6 CONCLUSÕES

Com o objetivo de apresentar um tratamento complementar para remoção de metais pesados, este trabalho propôs o estudo de diferentes tipos de biossorventes oriundos da casca de laranja pera, visando a análise dos seus potenciais adsorptivos com os íons níquel II em soluções aquosas, os quais apresentaram bom desempenho nesse processo.

- A análise química por BET mostrou o aumento de aproximadamente 4 vezes da área superficial quando a casca de laranja in natura sofreu o processamento térmico.
- O estudo cinético revelou que o biossorvente casca de laranja inatura (CLI) removeu aproximadamente 70% de níquel em solução de pH 7 no tempo de 60 minutos, já a cinza de casca de laranja (CCL) removeu no mesmo período de tempo e pH 83%, porém a CLI possui gasto energético muito inferior a CCL, o que a torna uma boa fonte para biossorção.
- A CCL teve o melhor desempenho de adsorção em solução tanto de pH 7, quanto de pH 2, isto por apresentar maior área superficial.
- Com base nos resultados apresentados o pH influenciou no processo de biossorção, sendo a faixa de pH 7 responsável por potencializar a remoção de níquel pelo sólido CCL.
- A cinética ocorreu de forma crescente e houve um pseudo-equilíbrio em aproximadamente 50 minutos para ambos adsorventes. O modelo de isoterma de Langmuir teve um melhor ajuste aos dados de equilíbrio com CCL em pH 7, evidenciando que dentre os adsorventes estudados a cinza de casca de laranja foi a que teve maior potencial de biossorção.

REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for nickel*. Atlanta, 2005.
- 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*, v. 83, p. 124-130, 2008.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, v. 209, n. 1, p. 77-86, 2015.
- ANDRADE, M. R; BOTELHO, L. C. A. *Perfil analítico do níquel*. Rio de Janeiro, 1974.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE CÍTRICOS (ABECITRUS). *Produção de laranja - Série Histórica*. São Paulo, 2019.
- BAZZO, A. *Aplicação e caracterização do caroço de abacate (Persea Americana Mil) como adsorvente na remoção do corante Violeta Cristal*. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, n. 1, p. 244-271, 2015.
- CAVALLARI, P. I. *Avaliação dos Processos de Purificação do Biodiesel por Via Seca*. 2012. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena.
- CONAMA, Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002. *Inventário nacional de resíduos sólidos industriais*. Brasília, 2002.
- COONEY, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1999.
- GILES, C.H.; MACEWANS, T.H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.
- GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P-M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157, p. 34-46, 2008.
- GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 9, p. 10-40, 2016.
- GONÇALVES, T. R. *Adsorção de Cu II em lignina e celulose obtidos a partir de resíduos agrícolas*. 2015. Monografia (Graduação em Química) - Universidade de Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *Arsenic, metals, fibres, and dusts*. Lyon, 2018.

JAIN, R. et al. Adsorption of zinc by biogenic elemental selenium nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. v. 260, p. 855- 863, 2015.

KUMAR, K. Y. et al. Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution. *Powder Technology*, v. 246, p. 125-136, 2013.

LARINI, L. *Toxicologia*. 1ª Ed. São Paulo: Manole, 1997.

LI, X. et al. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v. 55, n. 1, p. 69-75, 2007.

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*, v. 161, n. 2-3, p. 1255-1264, 2008.

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. "Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses". *Dyes and Pigments* 69, pp. 210-223. 2006.

MANIQUE, M. C. *Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura*. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.; SOARES, J.L. Isotermas de Adsorção de Corantes Reativos sobre Carvão Ativado. In: 2º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, Florianópolis, 2000.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n° 1, p. 83-94, 2004.

NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1 ed. Fortaleza: UFC, 2014

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G. *Anuário da citricultura 2017*. São Paulo, 2017.

OSCIK, J. Adsorption: Ellis Horwood series in physical chemistry. Sydney: Halsted Press, 1982

PAVAN, F. A. *Biometrias in natura e quimicamente modificadas: preparação, características e aplicações como biossorventes na remoção de metais tóxicos de água*. UFP: projeto de pesquisa, 2007.

PETKOWICZ, C.L. *Bioquímica: aulas práticas*. 7ª edição. Curitiba: Editora UFPR, 2007.

SANTOS, V.C.G.; DRAGUNSKI, D.C., *Utilização do bagaço de cana-de-açúcar modificado para tratamento de efluentes industriais contendo Chumbo*. In: 32ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Fortaleza, 2009.

SANTOS, E. G; ALSINA, O. L. S. D.; SILVA, F. L. H. D. *Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos*. Química Nova On-Line, São Paulo, v. 30, n. 2, Abr. 2007.

SASSIOTTO, M.L.P, *Manejo de resíduos de laboratórios químicos em universidades – Estudo de caso do Departamento de Química da UFSCAR*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SCHIMMEL, D. *Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial*. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado).

SECCO, A.; FELIPE, P. O campeão mundial do suco de laranja. São Paulo: *Revista Veja*, v. 36, n. 19, p. 39-45, 2003.

SILVA, C. N. - *Novos materiais (SiO₂ /Al₂O₃ /TiO₂ e SiO₂ /Al₂O₃ /VO_x) obtidos pelo processo sol-gel para adsorção de contaminantes em água de produção da indústria de petróleo*. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, E.P. *Biosorção de Cádmio utilizando o Aspergillus Niger*. 2002. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. *Principles of instrumental analysis*. 6ª ed. Boston: Thomson Brooks/Cole, 1998.

SOUZA, A.; CECHINEL, M.; PETERSON, M. Avaliação do potencial sortivo da casca de laranja quimicamente e termicamente modificada na remoção de metais em solução aquosa. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 6, p. 7107-7128, 2019.

SOUZA, N. K. *Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar*. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

SOUZA, R. S. et al. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amaz*, v. 39, n. 3, p. 661-668, 2009.

SUN, W.; YIN, K.; YU, X. - Effect of natural aquatic colloids on Cu(II) and Pb(II) adsorption by Al₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, vol. 225, p. 464-473, 2013.

TIENNE, L. et al. Produção de carvão e subprodutos da pirólise da casca e do bagaço da laranja. *Biomassa & Energia*, v. 1, n. 2, 2004

TSUTIYA, M. T. Metais pesados: O principal fator limitante para uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos. In: 20º CONGRESSO DE ENGENHARIA

SANITÁRIA E AMBIENTAL, Rio de Janeiro. 2006.

VASQUES, E. C. *Adsorção de glicerol, mono-e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja*. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VULLO, D.L. Microorganismos y metales pesados: una interacción em beneficio Del médio ambiente, *Química viva*, v. 2, n. 3, 2003.

YUAN, C., SHI, J. B.; HE, B.; LIU, J. F.; LIANG, L. N.; JIANG, G. B. Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments from the East China Sea by ICP-MS with Sequential Extraction. *Environmental International*, v. 30, p. 769-783, 2004.