



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

THIANNE SILVA BATISTA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES UTILIZANDO
A CASCA DA TANGERINA COMO BIOMASSA ADSORVENTE.**

Campina Grande – PB.

2014

THIANNE SILVA BATISTA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES UTILIZANDO
A CASCA DA TANGERINA COMO BIOMASSA ADSORVENTE.**

*Monografia apresentada como Trabalho de
Conclusão de Curso (TCC) como exigência
para obtenção do título de graduada em
Química Industrial da Universidade Estadual
da Paraíba – UEPB.*

Orientadora: Profa.Dra. Verônica Evangelista de Lima.

Campina Grande – PB.
2014

B333e Batista, Thianne Silva.

Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente [manuscrito] / Thianne Silva Batista. - 2014.

49 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Profa. Dra. Verônica Evangelista de Lima, Departamento de Química".

1.Adsorventes naturais. 2.Biomassa adsorvente. 3.Metals pesados. 4.Ecossistema aquático-poluição. I. Título.

21. ed. CDD 661.04-07

THIANNE SILVA BATISTA

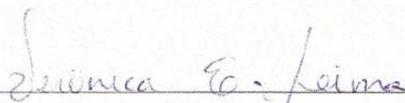
**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES UTILIZANDO
A CASCA DA TANGERINA COMO BIOMASSA ADSORVENTE**

*Monografia apresentada como Trabalho de
Conclusão de Curso (TCC) como exigência
para obtenção do título de graduada em
Química Industrial da Universidade Estadual
da Paraíba – UEPB.*

APRESENTADA EM 12/03 2014

NOTA 10,0 (dez, zero)

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dra. Verônica Evangelista de Lima
(Orientadora – DQ/ UEPB)



Prof. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva
(Examinadora – DQ/ UEPB)



Prof. Dr. Antônio Augusto Pereira de Sousa
(Examinador – DQ/ UEPB)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar saúde, sabedoria, equilíbrio e me conceder a Graça de concluir o meu curso;

À minha mãe, Maria do Socorro, que apostou todas as fichas em mim, sempre apoiando minhas decisões e me dando força para eu realizar meus sonhos;

À minha linda filhinha, Maria Heloísa, que é a minha motivação, a razão que eu tenho todos os dias para lutar pela vida;

Ao meu marido, Thiago Barbosa, que esteve sempre ao meu lado, principalmente em momentos difíceis, me dando carinho, amor e sempre me ajudando a prosseguir;

À minha família, por estarem presente em minha vida;

À Professora Dra. Verônica Evangelista, pela orientação, pela qual tenho um carinho especial, por todos os ensinamentos compartilhados desde os primórdios do curso e por ter dedicando seu tempo para realização desse trabalho;

À professora Dra. Vera Lúcia, por aceitar participar como examinadora desse trabalho;

Ao Professor Dr. Antônio Augusto, por aceitar participar como examinador desse trabalho.

RESUMO

A contaminação de ecossistemas aquáticos por efluentes contendo variadas concentrações de metais pesados, substâncias tóxicas e não biodegradáveis, tem sido um problema comumente vivenciado. Existe no mundo atual uma crescente procura por processos convencionais para tratamento de rejeitos, causadores das poluições dos recursos hídricos, que resultem em uma alternativa de baixo custo e que solucione ou minimize os diversos problemas de contaminação. O processo de separação por adsorção apresenta-se como uma eficiente técnica e revela uma abrangente aplicabilidade, devido principalmente à utilização de adsorventes naturais que possuem reduzidos custos e excelentes capacidades de adsorção. Nesse contexto, esse trabalho propôs o estudo da viabilidade do processo de adsorção na remoção de metais pesados (cromo e chumbo) de efluentes, utilizando casca de tangerina como biomassa adsorvente. Para tanto, foram realizadas curvas cinéticas aplicadas ao modelo de pseudo-segunda ordem de Ho&Mccay e isothermas de adsorção aplicada ao modelo de Langmuir, verificando-se a influência do tempo de contato no intervalo de 5 a 60 minutos e entre as concentrações de chumbo de $62,5\text{mg L}^{-1}$ a 625mg L^{-1} . Os resultados obtidos mostram 99% de Cr(III) e 95% de Pb(II) foram adsorvida pela tangerina o que garante uma boa capacidade de adsorção da biomassa utilizada.

PALAVRAS CHAVE: Adsorção, biomassa adsorvente, metais pesados.

ABSTRACT

The contamination of aquatic ecosystems for wastewater containing varying concentrations of heavy metals, toxic and non-biodegradable, has been a commonly experienced problem. Exists in the world today a growing demand for conventional processes for treating waste, causing pollution of water resources, resulting in a low cost alternative and resolve or minimize the various problems of contamination. The adsorption separation process is presented as an efficient technique to reveal a broad applicability, mainly due to the use of natural adsorbents have low cost and good adsorption capacities. In this context, this study aimed to study the feasibility of the adsorption process for the removal of heavy metals (chromium and lead) effluent tangerine peel using biomass as an adsorbent. To this end, kinetic curves applied to the pseudo - second order Ho & Mccay and adsorption isotherms applied to the Langmuir model, verifying the influence of contact time in the range of 5 to 60 minutes and between concentrations of lead model were performed 62.5 mg L⁻¹ to L⁻¹ 625mg. The results showed 99 % Cr (III) and 95% Pb (II) were adsorbed by tangerine which ensures a good adsorption capacity of the biomass used.

KEY WORDS : Adsorption , adsorbent biomass , heavy metals .

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 METAIS PESADOS	12
2.1.1 Toxicidade dos Metais pesados.....	12
2.1.2 Chumbo	13
2.1.3 Cromo	14
2.2 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS PESADOS	15
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO	15
2.4 ADSORVENTES NATURAIS	16
2.4.1 Cascas de Tangerina como Biomassas Adsorventes.....	17
2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	17
2. 5. 1 Modelos de Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay.	17
2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	18
2.6.1 Lei de Henry.....	18
2.6.2 Isoterma de Langmuir	19
2. 6. 3 Isoterma de Freundlich.....	20
2.7 ESPECTROFOTOMETRIA COMO TÉCNICA ANALÍTICA	21
2.7.1 Natureza da Cor	22
2.7.2 Propriedades da luz.....	22
2.7.3 Lei de Lambert-Beer	24
2.7.4 Desvios da Lei de Lambert-Beer	26
3 METODOLOGIA.....	28
3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE	28
3.1.1 Preparação da Casca da Tangerina.....	28
3.2 DETERMINAÇÕES DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	28
3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS POR ESPECTROFOTOMETRIA.....	30

3.4.1 Reagentes, soluções e amostras.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....	31
4.1.1 Determinações das concentrações de Chumbo	31
4.1.2 Determinações das concentrações do Cromo	32
4.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS METAIS NA BIOMASSA UTILIZADA	33
4.2.1 Cinética de Adsorção.....	34
4.2.2 Isotermas de Adsorção	36
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
REFERENCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, o intensificado crescimento das atividades indústrias vem exigindo um grande aumento no consumo de água para os mais variados fins. A contaminação de diversos ecossistemas aquáticos por efluentes industriais tem sido um problema comumente vivenciado pela população mundial.

A atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d' água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento. Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papelarias. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos (FREIRE et al., 2000).

O Brasil é um país que possui grandes recursos hídricos superficiais de água doce. Entretanto, são vários os poluentes descartados neste sistema, como os óleos, pesticidas, corantes, metais pesados ou outros materiais agressivos, os quais têm acarretado enorme impacto na qualidade do solo, das águas subterrâneas e dos ecossistemas associados (YALLOUZ E CALIXTO, 2002).

Os metais apresentam uma longa e remota intimidade com a história da humanidade. Não fossem eles, seja por uma beleza encantadora, seja por características imediatamente úteis em cada momento próprio, não teríamos chegado até aqui, pelo menos na forma como hoje nos conhecemos (CARDOSO E CHASIN, 2001).

Dentre as diversas formas de poluição das águas, aquela por metais pesados podem causar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos de maneira que podem se acumular nos componentes e manifestar sua toxicidade.

As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais. A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, representando uma grande fonte de contaminação dos corpos aquáticos.

Existem vários métodos de tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos utilizando técnicas de troca iônica, extração por solventes, osmose reversa, precipitação e adsorção. Nos últimos anos a adsorção tem aparecido como uma técnica de grande significância para o tratamento de efluentes industriais ou laboratoriais, principalmente devido

à utilização de adsorventes naturais, alguns obtidos de subprodutos da indústria e da agricultura. Estudos têm comprovado a eficiência desses adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados por derivados de petróleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas (SILVA et al., 2008).

A adsorção é um processo de separação, tecnologia importante e muito usada na Engenharia Química e Ambiental. Os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados para esse fim, por apresentar alta área superficial e porosidade desenvolvida. O custo dos carvões ativados comerciais é ainda um dos empecilhos do seu uso em larga escala industrial, o que tem conduzido o desenvolvimento de novos produtos adsorventes, de custo inferior aos carvões ativados comerciais (VIRARAGHAVAN et al., 1998).

Estudos têm sido realizados usando materiais substituintes do carvão ativado. Dentre os materiais substituintes, estão incluídos a palha, pneus automobilísticos, cinzas leves, rejeitos de carvão, lodo de despejos, bagaço, serragem, além de outros (RENGARAJ et al., 2002).

A biomassa natural, biodegradável e renovável, apresenta propriedades adsorventes seja para metais ou compostos orgânicos. Estes possuem 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).

Diante o exposto, o presente trabalho foi direcionado ao estudo da viabilidade do processo de adsorção na remoção de íons metálicos de efluentes, utilizando casca de tangerina como biomassa adsorvente. Para cumprimento desse objetivo, foram realizadas curvas cinéticas e isotermas de equilíbrio, comparando os dados obtidos ao modelo de pseudo-segunda ordem e ao modelo de Langmuir, respectivamente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 METAIS PESADOS

Embora amplamente utilizado, o termo “metal pesado” não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Ao se questionar um toxicologista sobre esta definição, este provavelmente dará ênfase aos elementos químicos tóxicos aos mamíferos superiores (zootoxicidade). Por um agrônomo, a ênfase será dada principalmente aos elementos químicos tóxicos às culturas vegetais (fitotoxicidade), cuja contaminação no solo possa diminuir a produtividade agrícola. Um químico poderá enfatizar que os metais pesados são aqueles situados na parte inferior da tabela periódica, sendo suas densidades atômicas altas (maior do que 6 g/mL) em comparação a de outros materiais comuns. Por fim, a idéia comum a estas diversas áreas é a de que os metais pesados são metais ou metalóides que estão associados com poluição e toxicidade (PAOLIELLO E DE CAPITANI, 2003).

Os metais possuem indiscutíveis lados benéficos e também se mostram associados a vários efeitos negativos, no plano coletivo e no individual. Muitos têm origem natural, como em componentes de rochas, são naturalmente distribuídos no planeta tanto por ciclos geológicos ou biológicos, muitos formam complexos estáveis, entretanto, o íon metálico livre é a forma mais tóxica à vida aquática. Dentre os metais, os chamados “metais pesados” são os que apresentam maior potencial de poluição e toxicidade. Acredita-se que os metais sejam os agentes tóxicos mais antigos conhecidos pelo homem. (MARTINS E LIMA, 2001).

2.1.1 Toxicidade dos Metais pesados

A toxicologia dos metais pesados pode ser definida como o estudo dos efeitos tóxicos de metais sobre as funções biológicas dos organismos vivos. Os efeitos tóxicos dos metais dependem de diversas variáveis, todas as formas de vida podem ser afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química, quando absorvidos pelo ser humano, os metais pesados se depositam no tecido ósseo e gorduroso e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação. Esse processo provoca uma série de efeitos adversos. As formas mais devastadoras dos metais são aquelas que causam doenças imediatas ou morte, já que a terapia não pode exercer seus efeitos em um tempo tão curto. (LARINI, 1997).

A toxicidade das espécies orgânicas dos metais tem um comportamento biológico distinto dos compostos inorgânicos, podendo ser mais ou menos tóxicas; por exemplo, compostos de arsênio inorgânico, tais como As(III) e As(V), são muito tóxicos, podendo apresentar até efeitos cancerígenos em exposições duradouras; todavia, as suas formas orgânicas, presentes em frutos do mar, não apresentam toxicidade significativa para humanos quando comparadas às formas inorgânicas. Por outro lado, a espécie orgânica de mercúrio, metil-mercúrio, que também é comum de ser encontrado em frutos do mar, apresenta efeitos teratogênicos e neurotóxicos, mesmo em pequenos níveis de exposição (ERG, 2003).

A toxicidade de um metal pesado também pode depender de diversos fatores, tais como o pH e a quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial (BAIRD, 2004).

2.1.2 Chumbo

O chumbo é um dos metais de aplicação mais antigos. Seu uso pelo homem remonta aos antigos egípcios, que o utilizavam para a cunhagem de moedas e fabricação de cosméticos, há mais de 8 mil anos. Muitas das suas aplicações têm sido preservadas através dos séculos. Grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem.

O chumbo, símbolo Pb, é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade, possui condutibilidade térmica e aumento em volume (20 °C ao ponto de fusão) de 6,1%. Baixo ponto de fusão (327°C), peso atômico 207,2 e ponto de ebulição a 1.717°C, emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos. (TEIXEIRA, 2008).

As características demonstradas e a facilidade de se combinar com outros metais fazem do chumbo um dos elementos de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, como sob a forma de composto. Ele é o sexto metal de maior utilidade industrial. O uso principal do chumbo é na construção de baterias ácidas automotivas e industriais, que consomem em torno de 90% em todo mundo. O mercado mostra o reflexo da cadeia produtiva do chumbo que são os fabricantes de baterias, interligados às indústrias automobilísticas que tem tido um crescimento moderado nos países desenvolvidos. (TEIXEIRA, 2008).

O chumbo raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim, em combinações com outros elementos, sendo os mais importantes minérios a galena. A galena (PbS), um

sulfeto de chumbo é o seu mineral–minério mais importante e geralmente ocorre associada com a prata. O zinco, o cobre, o ouro, o estanho e antimônio são outros metais que também, aparecem associados ao chumbo. Quando combinado com estanho, forma solda, uma liga de baixo ponto de ebulição usada em eletrônica e outras aplicações, por exemplo, latas de “estanho”, para fazer conexões entre metais sólidos (BAIRD, 2002).

2.1.3 Cromo

O cromo é um metal de transição na tabela periódica, onde está localizado no sexto grupo e quarto período. Apresenta cor brilhante, prateado metálico. É um material duro e muito resistente a corrosão. Na temperatura ambiente, não se oxida facilmente, por isso é muito utilizado no ramo da metalurgia para se obter um acabamento brilhante e uma maior resistência a corrosão.

O cromo não é encontrado na forma livre na natureza. É obtido a partir do minério cromita (FeCr_2O_4), amplamente distribuído na superfície terrestre. Pelo menos metade da produção é extraída da África do Sul. A forma trivalente é a mais comum na natureza. Está presente no ar, em alimentos e em nosso sistema biológico. Sendo essencial ao homem. A concentração de cromo na água é atribuída à atividade humana, pois o efluente desse elemento acaba sendo transportado direta ou indiretamente através das indústrias para corpos hídricos. No solo é encontrado em concentrações variadas, mas inferiores as consideradas tóxicas para várias espécies. No ar é onde se apresenta a menor concentração de cromo, seguido por água superficial.

A toxicidade do cromo depende da espécie química e seus efeitos estão associados a forma química e exposição. Mas todas as formas de cromo podem ser tóxicas em grandes concentrações. Sendo a hexavalente a mais tóxica do que a trivalente e a tetravalente. Mineração, produção de ligas resistentes à corrosão, cromagem eletrolítica, adição de cromo a tijolos refratários, produção de óleos lubrificantes, curtimento de couro, produção de pigmentos de cromo, são algumas das fontes de exposição. A toxicidade aguda pode ocorrer com apenas uma única dose, após contato oral, nasal ou dermal. Sendo vômito, diarreia, choque cardiovascular e perda de sangue no trato gastrointestinal, os principais sintomas causados por envenenamento e que geralmente aparecem nas primeiras 24 horas.

2.2 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS PESADOS

Embora a poluição seja frequentemente relatada como um produto do desenvolvimento da tecnologia moderna, a poluição ambiental causada por metais pesados começou com a domesticação do fogo. Nas cavernas, durante a queima da lenha e a deposição de pequenas quantidades de traços de metais nesse ambiente, seus níveis foram alterados. Com a descoberta da mineração e das técnicas de manuseio dos metais pesados na Era Antiga, estava formado o elo estreito entre a poluição por metais e a história da humanidade. Nesta época, a mineração e o comércio de minérios foram elementos-chave da economia e as técnicas de recuperação de metais constituíram um avanço tecnológico importante para as culturas antigas (PAOLIELLO E DE CAPITANI, 2003).

Emissões de metais para a atmosfera durante fundições foram sérias o suficiente para chamar atenção de muitos autores antigos, que possivelmente foram os responsáveis pela interdição das atividades de mineração na Itália e em algumas cidades próximas. Embora muitas minas antigas da Europa Central tenham sido reabertas no início do século XI, foi durante o século XVI que houve a influência drástica das fundições e instalações industriais na emissão de metais. A Revolução Industrial trouxe uma acentuação sem precedentes na intensidade destas emissões, tanto em massa absoluta quanto no número e no tipo de compostos metálicos liberados para o ambiente (NRIAGU *et al.*, 1996).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO

Os métodos convencionais para remoção de metais pesados da água incluem redução, precipitação, troca iônica, adsorção e osmose inversa. Muitos deles envolvem elevados custos de capital com as despesas recorrentes. A adsorção destaca-se como um dos mais eficientes métodos na remoção de metais pesados em baixas concentrações.

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual uma quantidade finita de moléculas de um fluido (adsorbato), adere à superfície de um sólido (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial, devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

A atração e fixação do adsorbato à superfície do adsorvente ocorrem através de forças físicas (adsorção física) ou interações químicas (adsorção química). As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização. Adsorção consiste em um fenômeno exotérmico, espontâneo e

que ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema. Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular, tamanho da partícula do material adsorvente, solubilidade do soluto, pH do meio, tempo de contato e temperatura. (CAVALCANTE JR; AZEVEDO, 1995).

O processo de adsorção tem se mostrado como um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados sendo necessário pesquisar materiais de baixo custo para serem utilizados industrialmente. A biossorção, fenômeno de adsorção observada na biomassa viva ou morta, tem ganhado credibilidade pelo reconhecimento da biomassa como um material adsorvente de baixo custo e abundante (YAMAURA, 2008).

O termo biomassa é utilizado para designar uma série de materiais orgânicos, de origem vegetal, animal ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada, em três tipos: biomassa natural: produzida na natureza, sem intervenção humana; biomassa produzida: cultivada, com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável; biomassa residual: gerada como subproduto de atividades antropogênicas, como processos de agroindústrias, por exemplo.

2.4 ADSORVENTES NATURAIS

Os adsorventes naturais são denominados de biossorventes (biomassa adsorvente), uma vez que são de origem natural diferenciando-se aos de origem sintética. Os biossorventes 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 (quelação, troca iônica, adsorção física) na superfície do biossorvente. As principais vantagens dos biossorventes 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 biossorventes 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)

A biomassa adsorvente como alternativa para o tratamento de efluentes é um fator que tem incentivado a busca destas, principalmente pelo fato de ser uma tecnologia de baixo custo. Diferentes tipos de adsorventes têm sido experimentados por muitos pesquisadores, tais como casca de banana, casca de arroz, serragem de madeira, casca de laranja e fibra de coco.

2.4.1 Cascas de Tangerina como Biomassas Adsorventes

A casca de laranja encontra-se, na literatura dos estudos de adsorção, mostrando um grande potencial na remoção de resíduos em efluentes. O Brasil é um grande produtor de laranja no mundo, atualmente em torno de 70% do suco consumido mundialmente é proveniente de plantações ou da industrialização da laranja no Brasil. Após a extração do suco na indústria da laranja, grande parte do fruto, mais de 50%, é de rejeitos sólidos representados pelas cascas, bagaços e sementes (TIENNE, et al. 2004).

2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna. O fenômeno de adsorção de um adsorbato sobre um sólido poroso pode englobar várias etapas de transferência de massa. Na direção da adsorção do componente químico percorre-se um caminho entre o seio do fluido e a superfície do sólido cristalino. Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas. A resistência oferecida pelo filme líquido externo pode ser eliminada se o sistema for submetido à agitação (SOUZA,2011).

2. 5. 1 Modelos de Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay.

A determinação de parâmetros cinéticos é importante no controle da eficiência dos processos de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são tradicionalmente utilizados na avaliação cinética de processos de interações em interfaces sólido/solução. A equação de pseudo-primeira-ordem sugerida inicialmente por Lagergren basear-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue:

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira-ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contato e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Já o modelo de pseudo-segunda-ordem é útil para prever o comportamento sobre uma vasta extensão da adsorção e assume que a adsorção química é a etapa dominante do processo, na qual envolvem forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (LOPES, et.al. 2003).

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser expresso pela equação (2):

$$— \quad — \quad —$$

Nessas equações, Q_e e Q_t representam as quantidades do soluto adsorvidas no adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 e K_2 são as constantes de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Gráficos de $\ln(Q_e - Q_t) \times t$ produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a $-K_1$ e os coeficientes lineares iguais a $\ln Q_e$. E os gráficos de $t/Q_t \times t$ produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a $1/Q_e$ e os coeficientes lineares iguais a $1/(K_2 Q_e^2)$.

2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Em um processo de adsorção, a construção de isotermas é importante na análise da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Muitas vezes, a forma das isotermas pode fornecer informações qualitativas da natureza das interações sólido/solução. 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).

2.6.1 Lei de Henry

Para a adsorção física numa superfície homogênea, em concentrações suficientemente baixas, a isoterma de equilíbrio pode ser aproximada por uma relação linear do tipo:

q = concentração da fase adsorvida (g do soluto/100g de sorvente)

K = constante de Henry

c = concentração do adsorbato na fase fluida

Fisicamente, K representa uma situação onde a fase adsorvida está tão diluída que há competição na superfície dos sítios nem interações significantes entre as moléculas adsorvidas.

2.6.2 Isoterma de Langmuir

Pode ser considerado como 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.

— ———

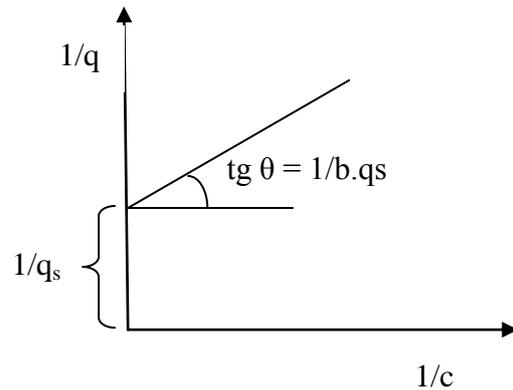
Em que, q/q_s = taxa de adsorção; q_s é a máxima capacidade de adsorção; b é o parâmetro da equação de Langmuir e c é a concentração do adsorbato na fase líquida.

Os valores de b e q_s do modelo de Langmuir são determinados através da reorganização da equação para a forma linear:

— — — —

Evidencia-se que o gráfico de $1/q$ contra $1/c$ será uma linha reta cuja inclinação e interseção fornecem os valores de b e q_s (Figura 1).

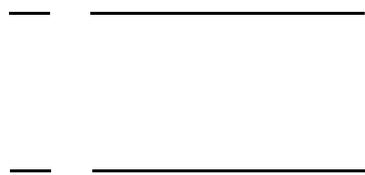
Figura 1 – Equação de Langmuir linearizada segundo a equação 5.



Fonte: própria.

Embora desenvolvido originalmente para a quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos, particularmente em fase gasosa. A heterogeneidade energética das superfícies reais pode conduzir a discrepâncias entre a teoria e os resultados experimentais, levando à determinação de parâmetros sem significado físico.

O modelo de Langmuir pode ser estendido para sistemas binários e multicomponentes:



2. 6. 3 Isoterma de Freundlich

Foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução. Obtida de forma empírica, sem nenhum embasamento teórico, que considera uma existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície. Sua utilização está limitada a uma estreita faixa de concentrações e não segue a lei de Henry para baixas concentrações. O modelo de Freundlich (Equação 8) não se apresenta de forma linear em baixas concentrações. É utilizado para adsorção de um único componente (TAVARES et al., 2003).

em que, q é a massa adsorvida por unidade de massa adsorvente e c é a concentração do equilíbrio (concentração final do soluto na solução), A e n são constantes empíricas da equação de Freundlich e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente.

2.7 ESPECTROFOTOMETRIA COMO TÉCNICA ANALÍTICA

A espectrofotometria é uma técnica analítica que utiliza a luz para medir a concentração de espécies químicas. Este método analítico baseia-se na interação (absorção e/ou emissão) da matéria com a energia radiante, ou seja, radiação eletromagnética quando os elétrons se movimentam entre níveis energéticos (a partir da absorção luminosa, a energia da espécie é aumentada e há promoção deste para um estado excitado que possui maior energia que o seu estado fundamental). Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite-nos, por exemplo, identificar substâncias com base no seu espectro. Permite também quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância.

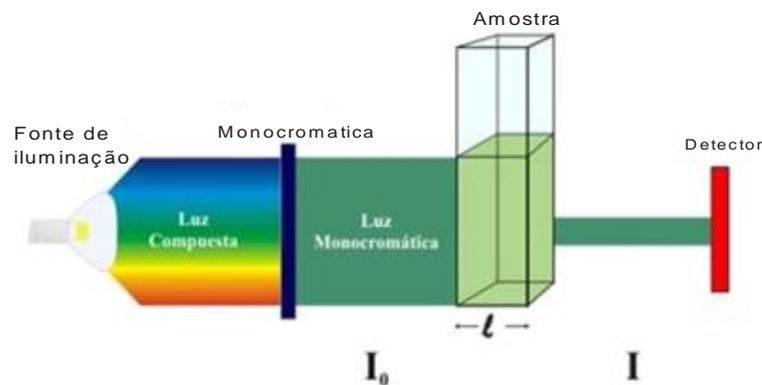
Para determinação da concentração de um soluto em uma amostra por espectrofotometria, temos a comparação da absorbância da amostra com uma solução padrão, na qual já é conhecida a concentração do soluto. Em geral, é utilizada uma solução-padrão com diferentes concentrações (padrões de referência), que 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”.

O conhecimento da absorção de luz pela matéria é a forma mais usual de determinar a concentração de compostos presentes em solução. A maioria dos métodos utilizados em bioquímica clínica envolve a determinação espectrofotométrica de compostos corados (cromóforo) obtidos pela reação entre o composto a ser analisado e o reagente (cromogênico), originando um produto colorido. Os métodos que se baseiam nesse princípio são denominados métodos colorimétricos, os quais geralmente são específicos e muito sensíveis.

2.7.1 Natureza da Cor

A intensidade da cor de uma solução é proporcional à concentração das moléculas absorventes de luz. Quanto mais concentrada for a solução, maior será a absorção de luz. Por outro lado, a cor da solução é determinada pela cor da luz transmitida, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Transmissão de luz por uma solução.



Fonte: COLEMAN, 2011.

Concluindo, uma solução aparece como branca porque transmite luzes de todas as cores; quando absorve luzes de todas as cores, a solução é preta. Finalmente, a solução é verde quando absorve luz vermelha e transmite luz verde (amarelo + azul), a qual é denominada luz complementar.

2.7.2 Propriedades da luz

A luz é uma forma de radiação eletromagnética que possui características de onda e de partícula (fóton). As ondas luminosas consistem em campos magnéticos e elétricos oscilantes, perpendicularmente orientados. Para simplificar, a Figura 4 mostra uma onda plano-polarizada. Nesta figura, o campo elétrico está no plano xy e o campo magnético está no plano xz . O movimento ondulatório é caracterizado pelo comprimento de onda (λ), o qual corresponde à distância linear entre duas cristas, medido em nanômetros (nm), que corresponde a 10^{-9} m. a frequência, ν , é o número de oscilações completas que a onda faz a

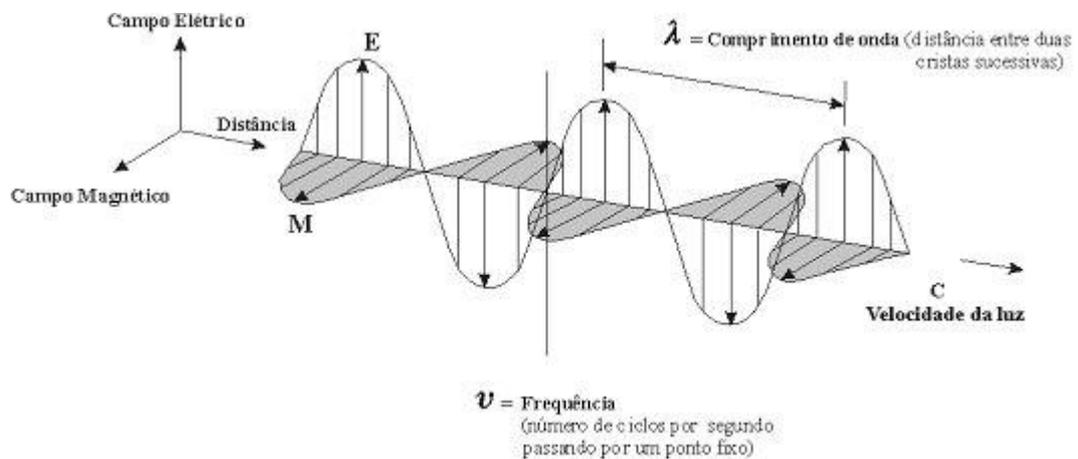
cada segundo. A unidade de frequência é uma oscilações por segundo e também chamada de Hertz (Hz) (HARRIS, 2007).

A relação de comprimento de onda e frequência é:

$$v \lambda = c \quad (9)$$

c = velocidade da luz

Figura 3 – Onda eletromagnética.



Fonte: COLEMAN, 2011.

O conteúdo energético da luz é inversamente proporcional ao comprimento de onda, de tal forma que a luz violeta de $\lambda = 380$ nm é bem mais energética do que a luz vermelha de $\lambda = 700$ nm. Dentro do exposto podemos dizer que a luz é constituída de partículas de energia denominadas fótons, onde cada fótons transporta uma quantidade de energia E , que é dada por:

$$E = h\nu \quad (10)$$

E = quantidade de energia

h = constante de planck

O conteúdo energético está intimamente relacionado com o comprimento de onda. A absorção de luz pela matéria envolve a incorporação da energia contida no fóton à estrutura das moléculas absorventes.

Quando isso acontece, as moléculas absorventes passam do estado fundamental (estado energético mais baixo) para o estado excitado (estado energético mais alto).

Contudo, a duração do estado excitado normalmente é breve, e a molécula retorna ao estado fundamental após aproximadamente 10^{-8} segundos. Geralmente, o retorno ao estado fundamental libera energia na forma de calor. Portanto, quando um feixe de luz monocromática (1 comprimento de onda) atravessa uma solução que contém moléculas absorventes, parte das ondas eletromagnéticas seriam absorvidas pelas moléculas presentes na solução, assumindo o estado excitado, as quais retornariam a seguir ao estado fundamental, liberando a energia na forma de calor

O fenômeno de absorção implica que o conteúdo energético do fóton seja igual à quantidade de energia necessária para que a molécula ou átomo passe do estado fundamental para o excitado. Quando o conteúdo energético do fóton for maior ou menor do que a quantidade de energia necessária para o composto passar do estado fundamental para o excitado, o fenômeno de absorção não ocorre.

Assim, deve-se utilizar um feixe de luz monocromática de comprimento de onda adequado, capaz de excitar o composto estudado, nos métodos de dosagem colorimétrica. O procedimento para escolha do melhor comprimento de onda é simples e consiste em submeter uma solução a feixes de luzes monocromáticas de diferentes comprimentos de onda e verificar qual deles é mais absorvido pela solução.

2.7.3 Lei de Lambert-Beer

Lambert estudou a transmissão de luz por sólidos homogêneos. Beer estendeu o trabalho de Lambert ao estudo de soluções. Podem-se apresentar as conclusões dos dois pesquisadores na forma de uma lei conhecida como a Lei de Lambert-Beer. Através dessa lei, intensidades da radiação incidente e emergente podem ser relacionadas com as concentrações do material presente na solução.

Lambert (1870) observou a relação entre a transmissão de luz e a espessura da camada do meio absorvente. Quando um feixe de luz monocromática, que contém somente um comprimento de onda, atravessava um meio transparente homogêneo, cada camada deste meio absorvia igual à fração de luz que atravessava, independentemente da intensidade da luz

que incidia. A partir desta conclusão foi enunciada a seguinte lei: "A intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente".

Beer em 1852 observou a relação existente entre a transmissão e a concentração do meio onde passa o feixe de luz. Certa solução absorve a luz proporcionalmente à concentração molecular do soluto que nela encontra, isto é, "A intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente".

As leis de Lambert-Beer são o fundamento da espectrofotometria. Elas são tratadas simultaneamente, processo no qual a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto e da espessura da solução (I), conforme se pode observar na Figura 4.

Figura 4 – Absorção de luz pela matéria.



A lei de Lambert-Beer pode ser expressa matematicamente pela equação 11:

$$T = e^{-a \cdot l \cdot c} \quad (11)$$

Onde:

T = Transmitância

e = Logaritmo Natural de Euler

a = Constante

l = Espessura da solução

c = Concentração da solução (cor)

Convertendo a equação para forma logarítmica, resulta em:

$$-\ln T = a \cdot l \cdot c \quad (12)$$

Utilizando-se logaritmo na base 10, o coeficiente de absorção é convertido no coeficiente de extinção K. assim: $-\log T = k \cdot l \cdot c$ em que: $k = a/2.303$.

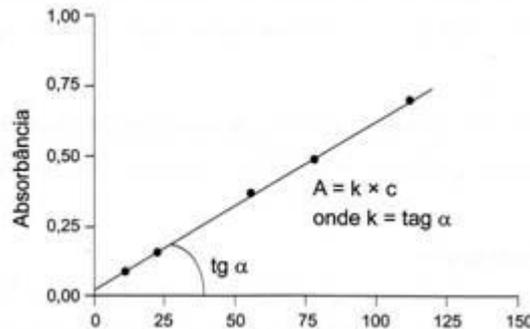
As determinações das concentrações de compostos, o "l" (caminho óptico), são mantidas constantes e têm grande importância para os bioquímicos, portanto:

$$-\log T = k' \cdot c \quad (13)$$

onde: $k' = k \cdot l$

O $-\log (I/I_0)$ foi denominado densidade óptica (DO) ou absorbância (A) ou extinção (E). Portanto, $A = k' \cdot c$. A relação entre A e a concentração da solução é linear crescente, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Curva de absorbância *versus* concentração de glicose (umol/mL).



Comparando com a equação da reta tem-se:

$$y = a \cdot (x) + b; A = k' \cdot c + 0,02.$$

2.7.4 Desvios da Lei de Lambert-Beer

Nem todas as reações colorimétricas seguem a lei de Lambert-Beer, sendo esta válida para condições restritas, em que:

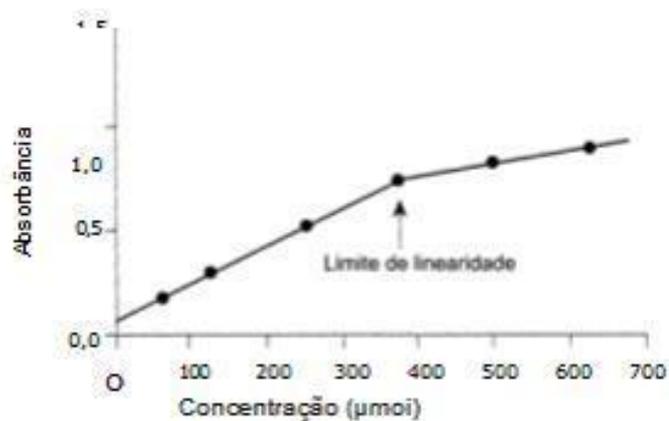
- A luz utilizada é aproximadamente monocromática;
- As soluções a serem analisadas estejam diluídas (baixas concentrações);

- Não devem estar presentes na mesma solução mais de uma substância absorvente de luz;

O aumento da concentração da substância analisada não altera as características químicas do meio. A principal causa de desvios da lei é a utilização de soluções concentradas, no qual o aumento na concentração é acompanhado pelo aumento crescente e proporcional de A , até um ponto limite. A partir deste ponto (soluções concentradas), deixa de existir a proporcionalidade linear entre os valores (Figura 6).

Limite de linearidade representa o limite de concentração para a qual a lei de Lambert-Beer é válida. Para concentrações superiores ao limite de linearidade observado no desvio da lei de Lambert-Beer, deixa de existir a proporcionalidade linear entre concentração e absorvância.

Figura 6 – Gráfico da absorvância em função da concentração.



3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

3.1.1 Preparação da Casca da Tangerina

Inicialmente, cortou-se a casca da laranja Tangerina, em pedaços de aproximadamente 3 a 4 cm. Estes, foram secos naturalmente por cerca de 72 horas a uma temperatura ambiente entre 25° a 28°C. Posteriormente, trituraram-se as cascas devidamente secas, utilizando-se um liquidificador industrial. Separou-se a biomassa em peneiras com granulométrica de 1,18mm e 1,60mm. A figura 7 – apresenta a biomassa pronta para ser utilizada.

Figura 7 – casca da Tangerina pronta para o processo de adsorção.



Fonte: própria, 2013.

3.2 DETERMINAÇÕES DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Inicialmente variou-se o tempo de contato da biomassa, de 5 a 60 minutos com intervalo de 5min entre as medidas, com uma solução nítrica com concentração de 625mg/L do chumbo e do cromo. Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26mL das soluções, para cada ensaio. Os Erlenmeyers foram colocados em um agitador do tipo eletro-ímã, mantendo-se a rotação constante durante o experimento. Para evitar perdas por respingos os recipientes utilizados permaneceram fechados durante todo o período. Após o tempo as amostras foram filtradas, retirou-se 1mL da amostra e diluiu em 50mL de água destilada, para a determinação da concentração de chumbo remanescente. Para determinações da concentração do cromo remanescente, retirou-se, 5mL da amostra e esta foi analisada sem diluição. As concentrações

das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A percentagem de adsorção foi calculada estabelecendo uma relação entre as concentrações iniciais (C_i) e as concentrações finais da fase fluida (C_f), representada pela Equação 14:

$$\% \text{ adsorvido} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (14)$$

3.3 DETERMINAÇÕES DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26mL de uma solução nítrica variando as concentrações de 125mg/L a 625mg/L do chumbo e do cromo. Os Erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora em rotação constante de 180 rpm durante um tempo de 60 mim. Após o tempo as amostras foram filtradas, retirou-se 1mL da amostra e diluiu em 50mL de água destilada, para a determinação da concentração de chumbo remanescente. Para determinações da concentração do cromo remanescente, retirou-se, 5mL da amostra e esta foi analisada sem diluição. As concentrações das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A quantidade do metal adsorvido q (mg/g) foi calculada subtraindo-se a concentração da solução inicial C_i (mg/L) da solução final C_f (mg/L) multiplicando o valor obtido pelo volume da solução V (0,026L) e dividindo pela massa do adsorvente m (0,6g), conforme expresso pela Equação 15:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (15)$$

Os estudos de equilíbrio da adsorção do Pb(II) e do Cr(III) foram processados utilizando o modelo clássico de Langmuir, que descreve o equilíbrio estabelecido entre os íons de chumbo adsorvido na biomassa e os íons que ficam na solução. A expressão de Langmuir é dada conforme a Equação 16:

$$q = \frac{q_m \cdot C}{K + C} \quad (16)$$

Na qual b e Q_e são constantes do modelo de Langmuir relacionadas com a capacidade de adsorção.

3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS POR ESPECTROFOTOMETRIA

Nesta etapa foi usado um aparelho espectrofotômetro para determinação das concentrações de chumbo e Cromo.

As determinações da concentração de chumbo 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 nitrato de chumbo no intervalo de 300 a 650 nm, estabelecendo-se como adequado para as medidas de concentração o comprimento de onda de 547 nm. Por meio de uma curva de calibração, cada leitura de absorbância foi convertida em concentração de chumbo correspondente.

As determinações da concentração de cromo foram realizadas pela complexação das amostras com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) em meio tamponado para pH=5.

3.4.1 Reagentes, soluções e amostras

3.4.1.1 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.

3.4.1.2 Solução tampão de Bórax

A complexação do metal chumbo 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.

3.4.1.3 Solução de EDTA

A complexação do metal cromo foi dada com o EDTA (etilenodiaminatetraacético), um ligante hexadentado capaz de formar complexos com a maioria dos íons metálicos. Este

foi preparado dissolvendo 0,1000g do sal em 100mL de água destilada, formando uma solução estoque de concentração 1000 ppm.

3.4.1.4 Solução do tampão HAc/NaAc

A complexação do metal cromo com o EDTA foi realizada em pH 5, para garantir esta faixa de pH foi utilizada uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio a 0,5mol/L.

3.4.1.5 Soluções estoque dos analitos

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de nitrato de chumbo na concentração de 1000 ppm, pela dissolução em água de quantidade suficiente do reagente. Posteriormente uma alíquota deste padrão foi diluída a várias concentrações menores, para serem analisadas. Procedimento idêntico foi seguido para a solução de nitrato de cromo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

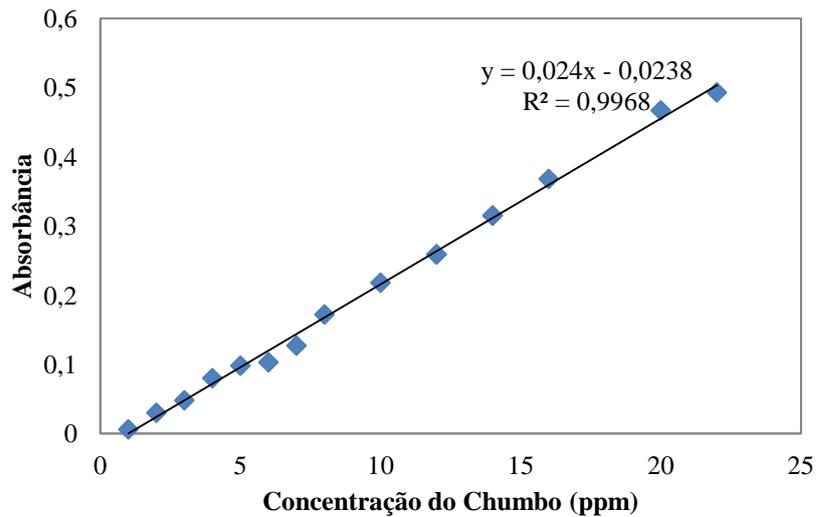
4.1 DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.

O estudo compreendeu na realização de ensaios com o objetivo de identificar os parâmetros mais adequados para leitura espectrofotométrica das concentrações dos metais analisados.

4.1.1 Determinações das concentrações de Chumbo

A literatura registra grande variedade de publicações utilizando o 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) para análise de metais, destacando a vantagem da solubilidade em água, o que facilita o trabalho experimental. Para efeito das medidas de concentração, foi utilizado o comprimento de onda de 547 nm, no qual foram realizadas as leituras para curva de calibração, visualizada na Figura 8.

Figura 8 - Curva de calibração do chumbo

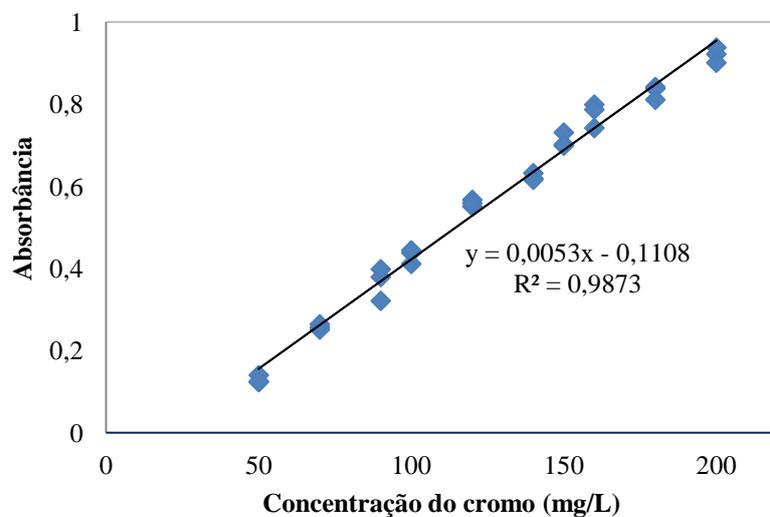


Fonte: própria, 2013.

4.1.2 Determinações das concentrações do Cromo

A determinação do cromo III não foi satisfatória utilizando-se o complexante PAR. A metodologia mais adequada foi conduzida com uso do EDTA em pH 5,0. Na Figura 9 - pode ser observada a curva de calibração para diversas concentrações de cromo complexadas com EDTA, feita a 547 nm.

Figura 9 – Curva de calibração para diversas concentrações do complexo Cromo-EDTA.



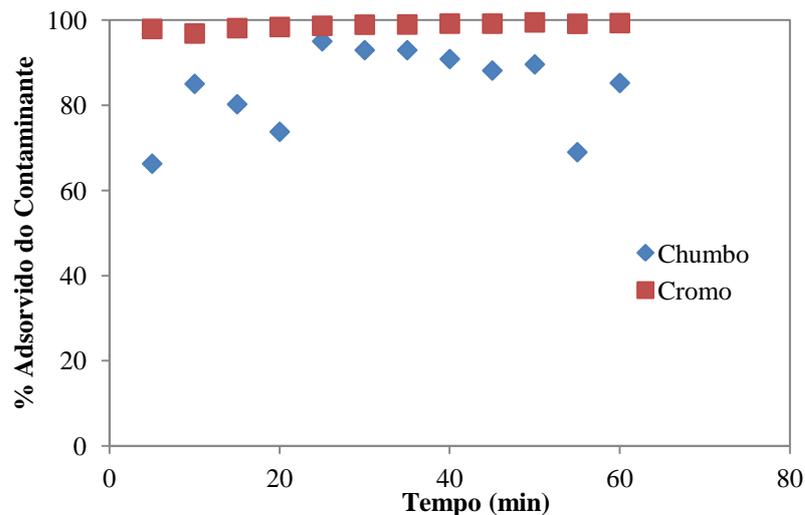
Fonte: própria, 2013.

O método mostrou-se preciso, apresentando coeficientes de variação pequenos para as determinações das concentrações de cromo dentro dos limites de validade dos dados experimentais.

4.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS METAIS NA BIOMASSA UTILIZADA

Os resultados obtidos considerando o tempo de contato para o chumbo II e o cromo III em pH 5, utilizando a casca da tangerina estão representados na Figura 10, pode-se observar que em pouco tempo grandes quantidades de chumbo ficaram retidas na biomassa.

Figura 10 – Adsorção dos metais na casca da tangerina em função do tempo de contato.



Fonte: própria, 2013.

O estudo de adsorção dos metais pesados apresentou resultados extremamente satisfatórios devido a excelente capacidade de remoção destes metais utilizando um subproduto abundante na região. Isto pode ser observado nos dados obtidos, descritos na Figura 9, no qual a biomassa destaca-se na remoção do íon cromo, em que nos primeiros 5 minutos 97% do metal foram adsorvidos e mantém-se com mínima variação até os 60 min. Em relação ao íon chumbo, observa-se uma remoção de aproximadamente 99% no tempo de 25min.

4.2.1 Cinética de Adsorção

Todos os dados obtidos para a cinética de adsorção dos metais pesados para a biomassa estão representados nas figuras a seguir.

Os resultados foram ajustados aplicando-se ao modelo de Pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay e os parâmetros cinéticos obtidos a partir da reta do gráfico $t/q \times t$, estão apresentados na Tabela 1. Os valores de h , que indica a velocidade de adsorção inicial, dada pelo produto entre a constante de velocidade e o quadrado da quantidade adsorvida, também são mostrados na tabela.

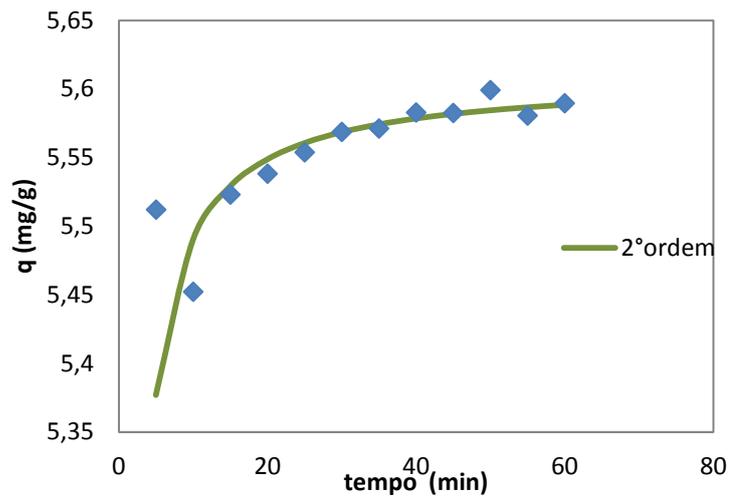
Tabela 1 – Parâmetros cinéticos dos processos de adsorção.

Metal	Adsorvente	K(g/mgmin)	Q _e cal(mg/g)	h	R ²
Pb(II)	Casca da Tangerina	0,0579	22,779	1,32	0,986
Cr(III)	Casca da Tangerina	0,828	5,601	4,64	0,99

Fonte: própria, 2013.

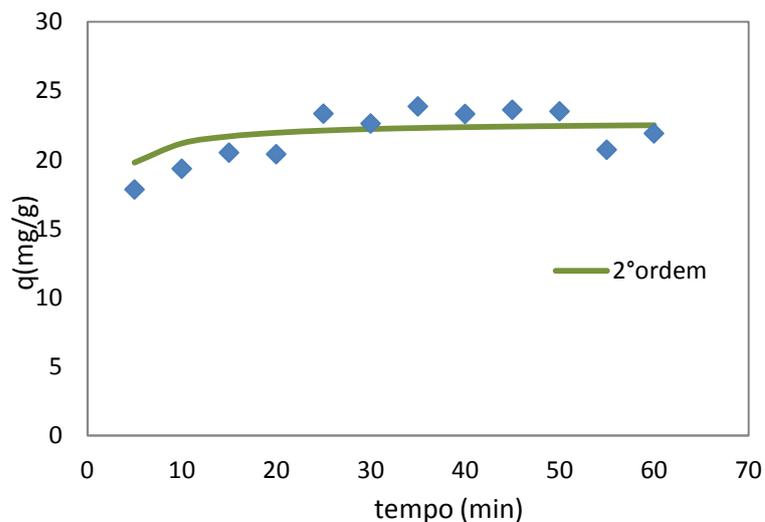
Os resultados obtidos para a cinética de adsorção em pH 5 do cromo, utilizando a casca da tangerina esta destacado, na Figura 11. O gráfico permite observar a progressão do processo de adsorção sob o foco da quantidade adsorvida do metal por unidade de massa adsorvente q (mg/g), parâmetro indicativo da capacidade adsortiva da biomassa.

Figura 11 – Cinética de adsorção do Cromo(III) ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem de Ho & Mccay .



Fonte: própria, 2013.

Figura 12 – Cinética de Adsorção do chumbo (II) ajustada de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho & Mccay.



Fonte: própria, 2013.

Pôde-se observar que para o íon cromo a cinética de adsorção é rápida, sendo que nos primeiros cinco minutos quantidade significativa do chumbo já se encontra retida na casca da tangerina, atingindo praticamente o equilíbrio. Essa rápida cinética, embora dificulte o acompanhamento e a modelagem matemática do fenômeno, constitui uma vantagem adicional para o uso da biomassa. Essa fácil adsorção, diminui o tempo do processo, reduz os custos operacionais de implantação e dimensionamento, potencializando as aplicações em grande escala.

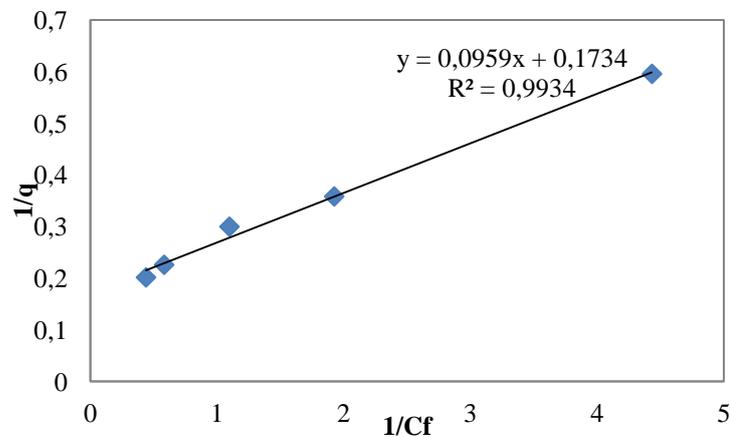
Para o íon chumbo observar-se que o aumento do tempo de contato entre adsorbato e adsorvente proporcionou um aumento discreto na quantidade adsorvida. Em 25 minutos de adsorção mais de 70% do metal, cerca de 23,3mg/g, foi removido pela biomassa, constatando também uma fácil adsorção do metal pelo material adsorvente.

4.2.2 Isotermas de Adsorção

A adsorção também pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, os gráficos obtidos apresentaram-se de várias formas fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo.

Na Figura 13 – Representa a equação linearizada de Langmuir para a adsorção de Cromo (III) em casca de tangerina para determinar os parâmetros de equilíbrio.

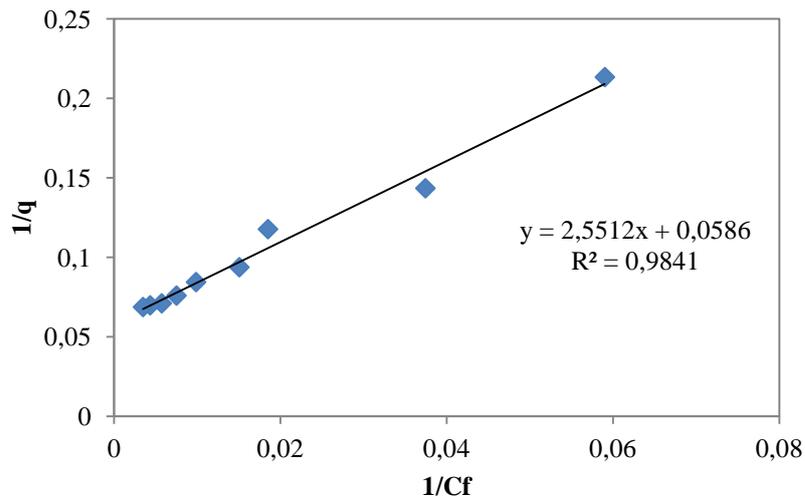
Figura 13 - Equação de Langmuir linearizada para a adsorção de Cr^{3+} .



Fonte: própria, 2013.

Na Figura 14 – Esta representada a equação linearizada de Langmuir para adsorção de Chumbo (II) em casca de tangerina para obter os parâmetros de equilíbrio.

Figura 14 - Equação de Langmuir linearizada para a adsorção de Pb^{2+} .



Fonte: própria, 2013.

Os resultados foram ajustados segundo o modelo de Langmuir e os valores obtidos para os parâmetros de equilíbrio, determinados pela linearização do gráfico $1/C_f \times 1/q$, estão apresentados na Tabela 2.

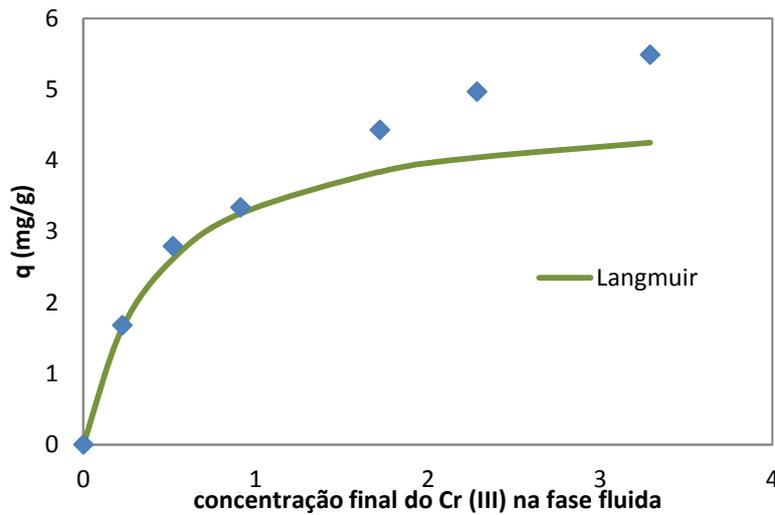
Tabela 2 - Parâmetros de Langmuir.

Metal	Adsorvente	Q_s	b	R^2
Pb(II)	Tangerina	17,24	0,0227	0,9841
Cr(III)	Tangerina	5,77	1,8081	0,9934

Fonte: própria, 2013.

Na Figura 15 a seguir, esta apresentada a isotermas de equilíbrio de adsorção ajustada segundo Langmuir, obtidas à temperatura ambiente para o metal cromo em casca de tangerina, no qual foi estabelecido uma relação entre a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de sólidos em função da concentração do metal na fase fluida em equilíbrio.

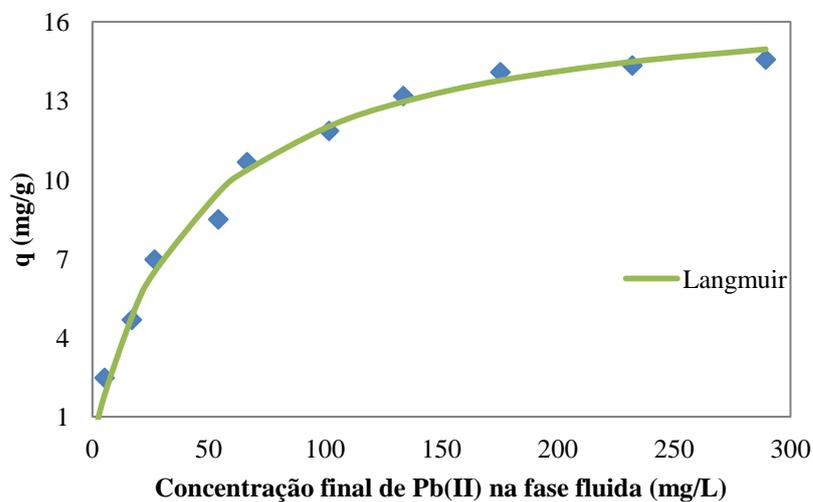
Figura 15 - Isoterma de Equilíbrio do Cromo(III).



Fonte: própria, 2013.

Na Figura 16 a seguir, esta apresentada a isoterma de equilíbrio de adsorção ajustada ao modelo de Langmuir, também obtida à temperatura ambiente para o íon chumbo em casca de tangerina, no qual foi estabelecido uma relação entre a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de sólidos em função da concentração do metal na fase fluida em equilíbrio.

Figura 16 - Isoterma de Equilíbrio do Chumbo(II).



Fonte: própria, 2013.

As isotermas de equilíbrio aplicadas ao modelo de Langmuir, para o metal chumbo e cromo em casca da tangerina, apresentaram-se de formas convexas o que se mostram extremamente favoráveis, pois grandes quantidades foram obtidas em baixas concentrações.

A avaliação da aplicação do modelo matemático para os tratamentos dos dados das pode-se observar os coeficientes de correlação (R^2), os valores de R são bem próximos de um, o que confirma que o processo de adsorção se ajusta bem ao mecanismo de Langmuir para ambos os metais, nas condições de estudo. O valor de Q_s obtido pelo modelo reflete a capacidade máxima de adsorção, estimado em 17,2mg de chumbo (II) e 5,77mg de cromo(III) por grama da casca da tangerina.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A casca da Tangerina como biomassa adsorvente, biodegradável e de baixo custo, mostrou grande potencialidade na remoção de metais pesados de efluentes, apresentando boas perspectivas para ser utilizado em um processo alternativo de tratamento de rejeito para remoção de metais pesados.

A biomassa mostrou-se eficiente, com uma alta capacidade de adsorção para os íons metálicos, para o chumbo observa-se uma remoção de aproximadamente 99% no tempo de 25min e destaca-se na remoção do íon cromo em que nos primeiros 5 minutos 97% do metal foram adsorvidos e mantém-se com mínima variação até os 60 min. Assim, o processo apresentou uma rápida cinética o que dificulta para um ajustamento matemático, porém facilita o uso da biomassa para um processo em larga escala.

REFERENCIAS

- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ed. Porto Alegre: Bookmam, 2004.622p;
- CARDOSO, L.M.N. e CHASIN, A.A.M. (2001). *Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos*. Cadernos de Referência Ambiental v. 6. Centro de Recursos Ambientais (CRA), Salvador, BA.
- CALVALCANTI JR., C. L; AZEVEDO, D. C. S. **Adsorção: um novo processo de separação**. Revista Engenharia – Fortaleza, 1995. 66p.
- COLEMAN. Disponível em: <http://www.coleman.com.br>. Acessado em: 30 set. 2011.
- ERG. GOYER, R. e GOLUB, M. **Issue paper on the human health effects of metals**. Draft. Submitted a: USEPA - Risk Assessment Forum, 2003;
- FREIRE.S.R; ZAMORA.P.P, Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, *Química Nova* 23(4), 504-511, 2000.
- 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.
- HARRIS, Daniel C.. Fundamentos de espectrofotometria: propriedades da luz. In: HARRIS, Daniel C.. **Análise química quantitativa**. 7. ed. New York: Ltc, 2007. Cap. 18, p. 416-425.
- LARINI, L. **Toxicologia**. 1ª Ed. Manole: 1997;
- MARTINS, I. e LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Cadernos de referência ambiental. V.7. CRA. Salvador, 2001;
- NRIAGU, J., JINABHAI, C., NAIDOO R. e COUTSODIS, A. (1996). Atmospheric lead pollution in KwaZulu/Natal, South Africa. *Science of The Total Environment*, Volume 191, Issues 1-2, 18 November 1996, Pages 69-76.
- PAOLIELLO, M. M. B e DE CAPITANI, E. M. Chumbo. In: **Metais – Gerenciamento da Toxicidade**. 1ª Ed. São Paulo: Atheneu, 2003;
- 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.
- RENGARAJ.S; SEUNG-HYEON.M; SIVALABAN.R; BANUMATHI.A; MURUGESAN.V; Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption 77 of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon, *waste Management* 22, 543-548, 2002.
- SILVA, V. L. M. M. et al. **Estudo da Cinética de Adsorção de Hidrocarbonetos em bagaço de cana de açúcar**. Anais do 7º EBA, Campina Grande – PB, 2008, CD – ROM.

SOUZA, R. S. **Avaliação do reuso do bagaço da cana-de-açúcar em tratamento de efluentes contaminados por gasolina através da adsorção em leito fixo.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, CCT, Campina Grande, PB. – 2011.

TEIXEIRA, J. A. A. B. **Chumbo – teor médio de 60% contido no concentrado para o ano-base de 2008.** DNPM/BA: 2008;

TAVARES, C. R. G; VEIT, M. T.; COSSIH, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. **Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta.** Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção (IV EBA), Rio de Janeiro, RJ, p. 24-31, 2003.

TIENNE, L. et al. Produção de carvão e subprodutos da pirólise da casca e do bagaço da laranja. In: **Biomassa & Energia.** V. 1, n. 2, 2004.197p.

VIRARAGHAVAN.T; FLOR.M.A, Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 57, 59-70, 1998.

YALLOUZ, A. V.; CALIXTO, T. Mercúrio – Análise de peixe – “insitu” e a possibilidade de intoxicação. **Saneamento Ambiental.** 40 – 43p. 2002;

YAMAURA, M.; COSTA, C. H.; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F. Avaliação de um Resíduo Agroindustrial como biossorvente para remoção de íons Ni^{2+} . In: **Safety, Health and Environmental world congress – SHEWC,** Rio de Janeiro: 2008;

APÊNDICE

ARTIGO PUBLICADO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

APÊNDICE A – Trabalho apresentado no 9º EBA & 1º IBA (Encontro Brasileiro de Adsorção e Simpósio Ibero-Americano).

REMOÇÃO DE CHUMBO(II) EM EFLUENTES UTILIZANDO CASCA DE TANGERINA COMO BIOMASSA ADSORVENTE.

Batista, T. S.¹; Silva, J. Y. R.¹; Santos, M. M. D.¹; Lima, V. E.²

1-Graduandos em Química Industrial – Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande – PB – Brasil

Email: thianne_cg@hotmail.com

2-Centro de Ciências e Tecnologia – Departamento de Química - Universidade Estadual da Paraíba –UEPB– Campina Grande – PB – Brasil. Telefone: (83) 3315-3356 – Email: veronica.dq.uepb@gmail.com

RESUMO – A contaminação de ecossistemas aquáticos por efluentes contendo variadas concentrações de metais pesados, substâncias tóxicas e não biodegradáveis, tem sido um problema comumente vivenciado. A adsorção destaca-se como uma técnica de importante eficiência para a remoção de íons metálicos devido principalmente à utilização de biomassas naturais, estas possuem grandes potenciais adsorventes e reduzidos custos. Neste trabalho apresenta-se o comportamento da casca da laranja tangerina como biomassa natural para a remoção de íons chumbo de solução nítrica. Para tanto, foram realizadas curvas cinéticas e isotermas de adsorção aplicada ao modelo de Langmuir, verificando-se a influência do tempo de contato no intervalo de 5 a 60 minutos e entre as concentrações de chumbo de 125mg L⁻¹ a 625mg L⁻¹. Os resultados obtidos mostram que 95% de Pb(II) foram adsorvida pela biomassa, o que reflete uma boa capacidade de adsorção.

PALAVRAS CHAVE: adsorção, chumbo (II), casca de tangerina, metais pesados.

ABSTRACT - The contamination of aquatic ecosystems by effluents containing various concentrations of heavy metals, toxic and not biodegradable, has been a problem commonly experienced. The adsorption stands out as an important technique for efficiently removing metal ions mainly due to the use of natural biomass, these adsorbents have great potential and reduced costs. This paper presents the behavior of mandarin orange peel and natural biomass for the removal of lead ions nitrate solution. Thus, we performed kinetic curves and adsorption isotherms applied to the Langmuir model, verifying the influence of contact time in the range of 5 to 60 minutes and between lead concentrations of 125mg L⁻¹ to 625mg L⁻¹. The results show that 95% of Pb (II) were adsorbed by the biomass, which reflects a good adsorption capacity.

1 INTRODUÇÃO

O intensificado crescimento das indústrias vem exigindo um grande aumento no consumo de água para os mais variados fins. A contaminação de diversos ecossistemas aquáticos, por efluentes industriais ou laboratoriais, tem sido um problema vivenciado pela população mundial.

Segundo Yallouz e Calixto (2002), o Brasil é um país que possui grandes recursos hídricos superficiais de água doce. Entretanto, são vários os poluentes descartados neste sistema, como os óleos, pesticidas, corantes, metais pesados, entre outros.

Dentre as diversas formas de poluição das águas, aquela por metais pesados podem causar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos de maneira que podem se acumular nos componentes e manifestar sua toxicidade. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais. Muitos metais formam complexos estáveis, entretanto, o íon metálico livre é a forma mais tóxica à vida aquática. Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem.

O trabalho de Baird (2004) mostrou que a geração de resíduos químicos provenientes das atividades de laboratórios de química das Instituições de Ensino Superior do Brasil, seja em aulas experimentais ou atividades de pesquisas ou extensão, na sua grande maioria não é acompanhado de um programa de gerenciamento. Segundo Philippi Junior e Aguiar (2005) quase sempre são manuseados inadequadamente, sendo despejados nos esgotos, armazenados em áreas inseguras ou simplesmente descartados como resíduo comum, podendo assim oferecer riscos ao meio ambiente.

Os trabalhos de Silva et al. (2008) mostram que existem vários métodos de tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos utilizando técnicas de troca iônica, osmose reversa, precipitação e adsorção. A adsorção tem aparecido como uma técnica de grande significância para o tratamento de efluentes, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais, onde alguns são obtidos de subprodutos da indústria ou da agricultura. Estudos têm comprovado a eficiência desses adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados.

Os trabalhos de Namasivayam et al. (2001) mostram que a biomassa natural, biodegradável, renovável e de baixo custo, apresenta grandes propriedades adsorventes seja para metais ou compostos orgânicos. Diferentes tipos de adsorventes têm sido experimentados por muitos pesquisadores, tais como casca de banana, casca de arroz, serragem de madeira, casca de laranja, fibra de coco, entre outros. Segundo Pavan (2007), estes 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.

Os trabalhos de Tienne et al. (2004) mostram que a casca da laranja encontra-se na literatura dos estudos de adsorção, mostrando um grande potencial na remoção de resíduos em efluentes. O Brasil é um grande produtor de laranja no mundo, atualmente em torno de 70% do suco consumido mundialmente é proveniente de plantações ou da industrialização da

laranja no Brasil. Após a extração do suco na indústria da laranja, grande parte do fruto, mais de 50%, é de rejeitos sólidos representados pelas cascas, bagaços e sementes.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar o uso da casca da laranja tangerina como biomassa adsorvente de baixo custo para a remoção de chumbo de efluentes.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Caracterização do Adsorvente

Inicialmente, cortou-se a casca da laranja Tangerina, em pedaços de aproximadamente 3 a 4 cm. Estes, foram secos naturalmente por cerca de 72 horas a uma temperatura ambiente entre 25° a 28°C. Posteriormente, trituraram-se as cascas devidamente secas, utilizando-se um liquidificador industrial. Separou-se a biomassa em peneiras com granulometria de 1,18mm e 1,60mm. A casca utilizada nesse estudo obteve uma granulometria média de 1,39mm.

2.2 Determinação da Cinética de Adsorção

Inicialmente variou-se o tempo de contato da biomassa, de 5 a 60 minutos com intervalo de 5min entre as medidas, com uma solução nítrica com concentração de 0,625g/L de chumbo. Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26mL do nitrato de chumbo, para cada ensaio. Os frascos foram colocados em um agitador do tipo eletro-ímã, mantendo-se a rotação constante durante o experimento. Para evitar perdas por respingos os recipientes utilizados permaneceram cobertos durante todo o período. Após esse tempo as amostras foram filtradas, retirou-se 1mL da amostra e diluiu em 50mL de água destilada, para a determinação da concentração de chumbo remanescente, utilizando o método espectrofotométrico. As medidas foram realizadas em triplicata.

A porcentagem de adsorção foi calculada estabelecendo uma relação entre as concentrações iniciais de chumbo (C_i) e as concentrações finais da fase fluida (C_f), representada pela Equação 1:

$$\% \text{ adsorvido} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

2.3 Determinação da Isotherma de Adsorção

Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26mL de uma solução nítrica variando as concentrações de 125mg/L a 625mg/L de chumbo. Os frascos foram colocados em uma mesa agitadora em rotação constante de 180 rpm durante um tempo de 60 mim. Após esse tempo as amostras foram filtradas e diluídas para a determinação da concentração de chumbo remanescente. As concentrações das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. As medidas também foram realizadas em triplicata.

A quantidade do metal adsorvido q (mg/g) foi calculada subtraindo-se a concentração da solução inicial C_i (mg/L) da solução final C_f (mg/L) multiplicando o valor obtido pelo volume da solução V (0,026L) e dividindo pela massa do adsorvente m (0,6g), conforme expresso pela Equação 2:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (2)$$

Os estudos de equilíbrio da adsorção do Pb(II) foram processados utilizando o modelo clássico de Langmuir, que descreve o equilíbrio estabelecido entre os íons de chumbo adsorvido na biomassa e os íons que ficam na solução. A expressão de Langmuir é dada conforme a Equação 3:

$$\text{---} \quad (3)$$

Na qual b e Q_e são constantes do modelo de Langmuir relacionadas com a capacidade de adsorção.

2.4 Determinações Analíticas por Espectrofotometria

Nesta etapa foi usado um aparelho espectrofotômetro para determinação das concentrações de chumbo. Cada amostra a ser analisado pelo espectro foi preparada misturando-se 2mL da amostra diluída com 2mL da solução PAR [4-(2-piridilazo)-resorcinol] e 2mL da solução bórax (tetraborato de sódio).

Verificou-se o pH da solução a ser analisada de 9,06 e estabeleceu-se como adequado para as determinações das medidas o comprimento de onda de 547 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estudo de Adsorção do Chumbo na Casca da Tangerina

Os resultados obtidos considerando o efeito do tempo de contato do chumbo(II) na casca da tangerina estão presentes na Figura 1. Pode-se observar que em pouco tempo grandes quantidades de chumbo ficaram retidas na biomassa. Nos primeiros cinco minutos uma porcentagem de 66,25% do chumbo é adsorvida e em vinte cinco minutos há uma retenção de 95% do metal, constatando então uma rápida cinética.

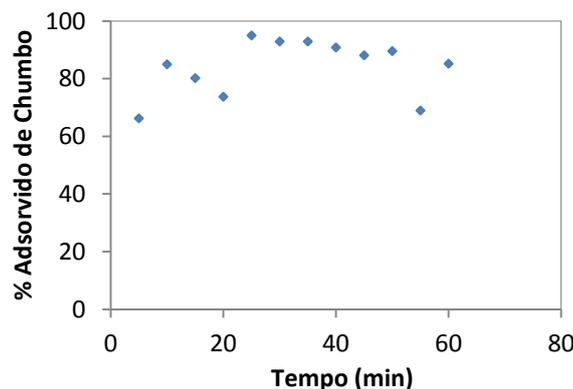


Figura 1 – Adsorção de Pb^{2+} na casca da tangerina em função do tempo de contato.

3.1.1 Cinética de adsorção - Na Figura 2 estão representados resultados dos ensaios de cinética de adsorção do chumbo na casca da tangerina.

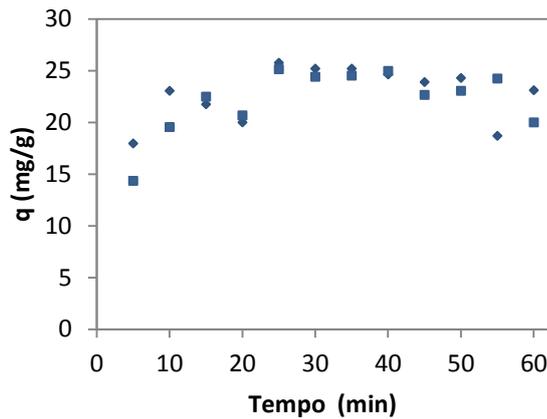


Figura 2 – Cinética de adsorção do Pb^{2+} na casca da tangerina.

De acordo com as curvas cinéticas de adsorção, descrito na Figura 2, pôde-se constatar que a partir de 25 minutos a adsorção torna-se praticamente constante, indicando que o processo de adsorção é rápido, característica promissora para a utilização da biomassa. Porém, para tempos determinados de contato, houve uma redução na quantidade de chumbo adsorvido. Isto pelo fato de que a biomassa estudada pode ter adsorvido também água. A adsorção de água na celulose pode promover o colapso dos poros, dificultando assim a entrada de íons chumbo.

3.1.2 Isoterma de adsorção – Na Figura 3, está apresentada a isoterma de adsorção obtida a temperatura ambiente, estabelecendo uma relação entre a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa em função da concentração do chumbo na fase fluida em equilíbrio. Os resultados foram avaliados segundo o modelo de Langmuir.

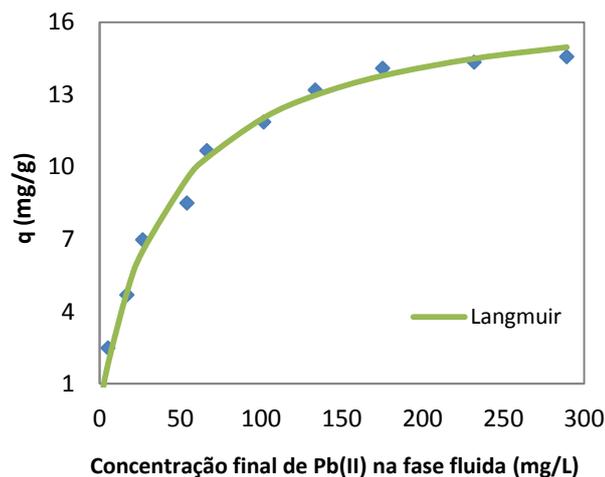


Figura 3 – Isoterma de Equilíbrio de adsorção do Pb^{2+} em casca de tangerina.

Os parâmetros de equilíbrio constantes no modelo de Langmuir foram determinados pela linearização da equação 3, cujo ajuste está apresentado na Figura 4.

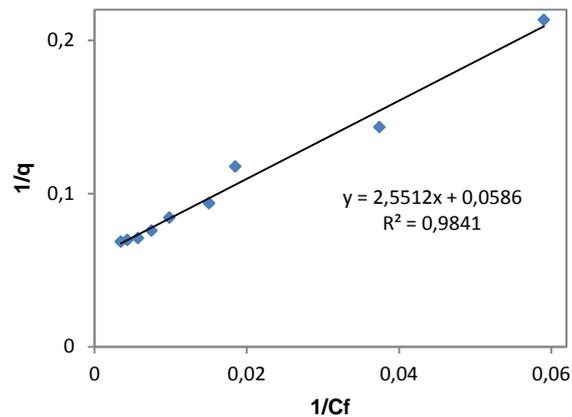


Figura 4 – Equação de Langmuir linearizada para a adsorção de Pb^{2+} em casca de tangerina.

Os valores obtidos para os parâmetros de equilíbrio ajustados pelo modelo de isoterma de Langmuir estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de Langmuir para adsorção do Pb^{2+} em casca de tangerina.

Metal	Constante de Langmuir		
	Q_s	b	R^2
Pb (II)	17,06	0,0227	0,984

Verificou-se que o modelo de Langmuir ajustou bem o comportamento de adsorção da casca da tangerina, nas condições de estudo. O valor de Q_s obtido pelo modelo reflete a capacidade máxima de adsorção, estimado em 17,06mg de chumbo (II) por grama da casca da tangerina.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de adsorção do íon chumbo utilizando a casca da tangerina apresentou resultados onde mais de 95% de chumbo foram adsorvidos, além de apresentar uma boa cinética, obedeceu ao modelo de isoterma de Langmuir.

Portanto, a casca da tangerina com biomassa adsorvente, biodegradável e de baixo custo, mostrou grande potencialidade na remoção de metais pesados de efluentes.

5 REFERÊNCIAS

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ed. Porto Alegre: *Bookmam*, 2004.622p;

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M.D.; SILVI, K.; BEGUM, R.A.; VANATH, T.; YAMUNA, R.T. Waste'CoirPith – a Potential Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters. *Biomass & Energy*, n. 21, p. 477- 483, 2001.

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

PHILIPPI JUNIOR, A.; AGUIAR, A. O. Resíduos sólidos: Características e Gerenciamento. In: *Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável*. Barueri, SP: Manole, 2005. 843p.

SILVA, V. L. M. M. et al. Estudo da Cinética de Adsorção de Hidrocarbonetos em bagaço de cana de açúcar. *Anais do 7º EBA*, Campina Grande – PB, 2008, CD – ROM.

TIENNE, L. et al. Produção de carvão e subprodutos da pirólise da casca e do bagaço da laranja. In: *Biomassa & Energia*. V. 1, n. 2, 2004.197p.

YALLOUZ, A. V.; CALIXTO, T. Mercúrio – Análise de peixe – “insitu” e a possibilidade de intoxicação. *Saneamento Ambiental*. 40 – 43p. 2002;