

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**REMOÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO  
CASCA DE LARANJA COMO ADSORVENTE**

Autor: Wenna Raissa dos Santos Cruz

Orientadores: Prof. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, Ph.D.

Prof. Álvaro Silva Lima, Ph. D.

ARACAJU, SE - BRASIL

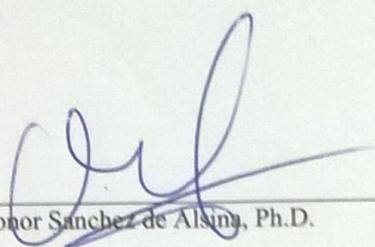
FEVEREIRO DE 2016

REMOÇÃO DE BÁRIO (II) EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO CASCA DE  
LARANJA COMO ADSORVENTE

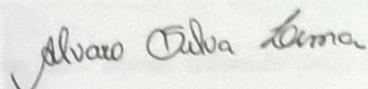
Wenna Raissa dos Santos Cruz

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO  
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

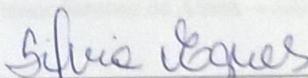
Aprovada por:



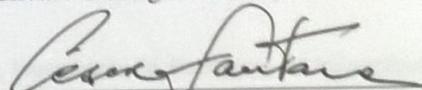
Odelsia Leonor Sanchez de Alsim, Ph.D.



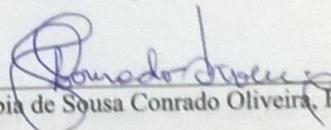
Álvaro Silva Lima, Ph. D.



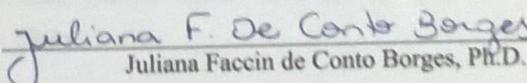
Silvia Maria Egues Dariva, Ph.D.



Cesar Costapinto Santana, Ph.D.



Líbia de Sousa Conrado Oliveira, Ph.D.



Juliana Faccin de Conto Borges, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL

Cruz, Wenna Raissa dos Santos

C955r      Remoção de íons de bário em meio aquoso utilizando casca de laranja como adsorvente. / Wenna Raissa dos Santos Cruz; orientação [de] Prof<sup>a</sup>. Dr Álvaro Silva Lima, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina – Aracaju: UNIT, 2016.  
52 p: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Bário. 2. Casca de laranja. 3. Resíduo. 4. Adsorção. I. Lima, Álvaro Silva (orient.) II. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 661.183.12:661.844

A mainha

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Profa. Dr. Odelsia Leonor Sanches de Alsina e o Prof. Dr. Álvaro Silva Lima pela atenção, os conhecimentos científicos e acadêmicos, e, principalmente, pelo exemplo profissional exercido.

A Prof. Dr. Libia Conrado, que forneceu parte das análises estruturais da matéria-prima.

Aos meus colegas de turma e companheiros de laboratório.

E, também, à CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro disponibilizado através da bolsa de estudo.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## REMOÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO CASCA DE LARANJA COMO ADSORVENTE

Wenna Raissa dos Santos Cruz

Os íons metálicos de Bário (II) que estão presentes no efluente de indústrias químicas, principalmente, da produção de petróleo, são responsáveis pelos danos causados pelas incrustações nas linhas de produção e equipamentos. A captura desse metal foi investigada em materiais minerais ou argilo-minerais. Neste trabalho a captura de íons de Bário (II) foi analisada em casca de laranja. Primeiramente, foi analisada a aplicação do material sem nenhuma modificação química em sua superfície. A casca de laranja foi lavada, secada e triturada. Com esse material foi analisado o efeito da quantidade de adsorvente numa concentração fixa de metal igual a 500 mg/L. Depois, estudou-se a cinética de adsorção em diferentes concentrações iniciais de bário ( $C = 100, 200, 300, 400$  e  $500$  mg/L) numa dosagem fixa de adsorvente. Além disso, um estudo para compreender o mecanismo de adsorção foi realizado através da construção da curva de isoterma de adsorção, em temperatura ambiente. Os efeitos da concentração inicial e do pH do meio foram estudados através de uma matriz de planejamento experimental completa. O pH variou entre 3 e 7, e a concentração inicial entre 200 e 800 mg/L. A casca de laranja apresentou capacidade máxima de adsorção de  $11 \pm 3$  mgBa/g de casca de laranja. O processo de adsorção em função do tempo foi bem representado pelo Modelo de Cinética de Pseudo Segunda Ordem ( $R^2 > 0,94$ ) e a equação de Freundlich apresentou um bom ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção ( $R^2 = 0,982$ ). A casca de laranja sem modificações apresentou eficiência de remoção máxima de  $78 \pm 4\%$ . Por fim, foram realizadas modificações da superfície da casca de laranja com ácido e com base e aplicado as mesmas condições de pH e concentração inicial do metal determinadas no planejamento experimental. A modificação com base apresentou remoção maior que 96% e capacidade de adsorção máxima de 49 mg/g de adsorvente. A modificação com ácido não favoreceu o processo e apresentou remoção máxima de 43,52% e capacidade de adsorção de 8,92 mg/g.

Palavras-chave: Bário, Casca de laranja, Resíduo, Adsorção.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## ÍONS BARIUM REMOVAL FROM WATER BY ORANGE PEEL AS ADSORBENT

Wenna Raissa dos Santos Cruz

Metal ions Barium (II) present in the effluent from chemical industries, mainly oil production, are responsible for damage caused by fouling in production lines and equipment. The capture of this metal has been investigated in mineral or clay-mineral material. In this work the capture of barium ions (II) was analyzed in the orange peel. First, the application of the material without any chemical modification onto surface was analyzed. The orange peel was washed, dried and crushed. The effect of the amount of adsorbent was analyzed on a fixed concentration of metal equal to 500 mg/L. Then, it was studied the adsorption kinetics of different initial concentrations of barium ( $C = 100, 200, 300, 400$  and  $500$  mg/L) a fixed dose of adsorbent. In addition, a study to understand the mechanism of adsorption was carried out by constructing the adsorption isotherm curve, at room temperature. The effects of initial concentration and pH of the medium were studied through a complete experimental design matrix. The pH was between 3 and 7, and the initial concentration was between 200 and 800 mg/L. The orange peel showed maximum orange peel adsorption capacity of  $11 \pm 3$  mgBa/g of orange peel. The adsorption process as a function of time was well represented by a pseudo second order model kinetics ( $R^2 > 0.94$ ) and the Freundlich model showed a good fit to the experimental adsorption equilibrium data ( $R^2 = 0.982$ ). The unmodified orange peel showed maximum removal efficiency of  $78 \pm 4\%$ . Finally, the orange peel surface modifications were carried out with acid and with base and applied to the same conditions to pH and initial concentration of the metal in the experimental design. Base modification removed more than 96% and the maximum adsorption capacity was 49 mg/g of adsorbent. The acid modification did not favor the process and showed maximum removal of 43.52% and adsorption capacity 8.92 mg/g of adsorbent.

Keywords: Barium, orange peel, waste, adsorption.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. A LARANJA.....	3
2.1.1. <i>Produção de Laranja Mundial e no Brasil</i> .....	4
2.1.2. <i>Produção de Sucos e Principais Aproveitamentos dos Subprodutos Industriais</i> .....	5
2.2. ÁGUA PRODUZIDA – O MAIOR EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	6
2.2.1. <i>Composição da Água Produzida</i> .....	7
2.3. FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO .....	11
2.3.1. <i>Isotermas de Adsorção</i> .....	12
<i>Modelo de Isoterma de Langmuir</i> .....	13
<i>Modelo de Isoterma de Freundlich</i> .....	14
<i>Modelo Isoterma BET</i> .....	15
2.3.2. <i>Modelos de Cinética de Adsorção</i> .....	15
<i>Modelo de Pseudo Primeira Ordem</i> .....	16
<i>Modelo de Pseudo Segunda Ordem</i> .....	16
2.4. BIOADSORÇÃO DE METAIS .....	16
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
3.1. BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO DO SUCO DE LARANJA.....	23
3.2. TRATAMENTO DA CASCA DA LARANJA .....	23
3.3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE .....	24
3.3.1. <i>Caracterização Física das Partículas</i> .....	24
<i>Área específica da casca da laranja</i> .....	25
3.3.2. <i>Composição Química da Biomassa</i> .....	25
<i>Teor de Umidade da Biomassa</i> .....	25
<i>Teor de Cinzas</i> .....	25
<i>Determinação de Lipídios</i> .....	26
<i>Determinação de Carboidratos</i> .....	26
<i>Determinação de Proteínas</i> .....	26
<i>Caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície da casca de laranja</i> .....	27
3.4. PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BÁRIO .....	27
3.5. TESTES DE ADSORÇÃO.....	28
3.5.1. <i>Procedimento Experimental</i> .....	28
3.5.2. <i>Matriz Experimental</i> .....	28
3.6. MODELAGEM MATEMÁTICA .....	29
3.7. ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NA SUPERFÍCIE DA CASCA DA LARANJA .....	30
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>31</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	31
4.1.1. <i>Caracterização Física da Casca da Laranja</i> .....	31
4.1.2. <i>Caracterização Química da Casca da Laranja</i> .....	32
4.1.3. <i>Espectroscopia de absorção de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	33
4.2. EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE .....	35
4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	36
4.3. ISOTERMA DE ADSORÇÃO .....	38
4.4. EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE BÁRIO .....	41
4.5. ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES QUÍMICAS.....	43
<i>Modificação com NaOH</i> .....	43
<i>Modificação com HNO<sub>3</sub></i> .....	47
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CORTE TRANSVERSAL DE UMA LARANJA.....	3
FIGURA 2 - PRINCIPAIS PAÍSES PRODUTORES DE LARANJA. PERCENTUAL DE 2012.....	4
FIGURA 3 - VARIAÇÕES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. ONDE $P/P_0$ É A PRESSÃO RELATIVA; VABS. É O VOLUME DE ADSORBATO NO ADSORVIDO. ....	13
FIGURA 4 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DA CELULOSE, HEMICELULOSE, LIGNINA E DA PECTINA. ....	18
FIGURA 5 - MECANISMO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO E ÁCIDO OXÁLICO. ....	19
FIGURA 6 - CURVA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE $N_2$ NA CASCA DE LARANJA. ....	32
FIGURA 7 - FTIR DA CASCA DA LARANJA IN NATURA (A), CASCA DA LARANJA MODIFICADA COM $NaOH$ (B) E CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM $HNO_3$ (C). ....	34
FIGURA 8 - REMOÇÃO DE ÍON DE BÁRIO COM VARIAÇÃO DE QUANTIDADE DE ADSORVENTE. CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 500 $mg/L$ . ....	35
FIGURA 9 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO BÁRIO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS: DE 100 A 500 $mg/L$ . MASSA DE ADSORVENTE: 3,0 $g$ . ....	36
FIGURA 10 - ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BA (II) EM CASCA DE LARANJA. CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO ( $C_E$ ) VERSUS CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE EQUILÍBRIO ( $Q_E$ ). MASSA DE ADSORVENTE: 3,0 $g$ . TEMPO DE EXPERIMENTO: 30 $min$ . ....	38
FIGURA 11 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE BÁRIO. ....	43
FIGURA 13 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DE % DE REMOÇÃO E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO ( $Q_E$ ) EM FUNÇÃO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE BÁRIO PARA CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM $NaOH$ . ....	47

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ÁREA DESTINADA À COLHEITA E PRODUTIVIDADE DE LARANJA NOS PRINCIPAIS ESTADOS PRODUTORES DO BRASIL EM 2013.....	5
TABELA 2 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA DE CAMPOS DE PETRÓLEO ONSHORE EM SERGIPE.....	9
TABELA 3 - SOLUBILIDADE EM ÁGUA PURA A 25°C DOS PRINCIPAIS SAIS QUE PROMOVEM INCRUSTAÇÃO. ....	10
TABELA 4. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E DA ADSORÇÃO QUÍMICA. ....	12
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DA CASCA DE LARANJA.....	20
TABELA 6 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 <sup>2</sup> COMPLETO COM TRÊS RÉPLICAS NO PLANO CENTRAL PARA DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO. ....	29
TABELA 7 - CARACTERÍSTICAS FÍSICA E QUÍMICA DA CASCA DA LARANJA IN NATURA.....	31
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DA LARANJA. ....	33
TABELA 9 - PARÂMETROS CALCULADOS PARA CINÉTICA ADSORÇÃO DE BA (II) EM CASCA DE LARANJA SEGUNDO OS MODELOS DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO SEGUNDA ORDEM. ...	37
TABELA 10 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM CASCA DE LARANJA COM SUPERFÍCIE MODIFICADA.....	40
TABELA 11 - CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DE BÁRIO POR ADSORVENTES ARGILO-MINEIRAIS. ....	41
TABELA 12 - RESULTADO DA MATRIZ DE EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO NA SUPERFÍCIE DA CASCA DE LARANJA IN NATURA.....	41
TABELA 13 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO POLINOMIAL. ....	42
TABELA 14 - TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIAS – ANOVA.....	42
TABELA 15 - RESULTADO DA MATRIZ DE PLANEJAMENTO PARA ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE BÁRIO (II) NA SUPERFÍCIE DA CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM NAOH. ....	44
TABELA 16 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO LINEAR NA ANÁLISE DE PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO (II) POR CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM NAOH. ....	45
TABELA 17 - TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIAS – ANOVA – COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A REMOÇÃO DE ÍONS EM CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM NAOH. ....	45
TABELA 18 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO LINEAR CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE BÁRIO (II) EM CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM NAOH. ....	46
TABELA 19 - TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIAS – ANOVA – COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM NAOH. ....	46
TABELA 20 - RESULTADO DA MATRIZ DE PLANEJAMENTO PARA ADSORÇÃO DE BÁRIO (II) NA SUPERFÍCIE DA CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM HNO <sub>3</sub> .....	48
TABELA 21 - ANÁLISE VARIÂNCIA DO MODELO CALCULADO – ANOVA – PARA OS RESULTADOS DE % DE REMOÇÃO DE BÁRIO (II) EM CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM HNO <sub>3</sub> . ....	49

*TABELA 22 - ANÁLISE VARIÂNCIA DO MODELO CALCULADO – ANOVA – PARA OS RESULTADOS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE BÁRIO (II) EM CASCA DE LARANJA MODIFICADA COM HNO<sub>3</sub>. ..... 49*

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

A água produzida, ou água de produção é o maior efluente gerado da produção de petróleo. Trata-se de uma mistura complexa de água, óleo, sólidos suspensos, matéria orgânica e inorgânica, gases dissolvidos e também metais pesados. Sua composição real depende da composição do reservatório de onde provém. Quando a água produzida é rica em Bário, toda a linha de produção corre um enorme risco de deposição de cristais de Sulfato de Bário, que causa um enorme problema chamado dano por incrustação, que pode comprometer tanto a linha de produção, quanto os equipamentos e, conseqüentemente, a eficiência da produção de petróleo.

Várias pesquisas já foram apresentadas descrevendo o processo de remoção de íons metálicos empregando adsorção com sólidos de diferentes naturezas. Entretanto, estudar novos adsorventes com disponibilidade local, boa capacidade de adsorção e economicamente viável sempre será importante para o desenvolvimento local, técnico e científico.

Os adsorventes naturais advindos de resíduos das atividades agroindustriais merecem bastante atenção dentro deste processo, porque, além de grande potencialidade para adsorção, eles existem em grande disponibilidade e baixíssimo custo, principalmente, no Brasil, que é um país de diversas culturas agrícolas.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de laranja de todo o mundo, e boa parte de sua produção é voltada para a indústria de sucos cítricos, que gera um resíduo riquíssimo para ser aproveitado. Em Sergipe, a produção de laranja é a terceira atividade agrícola mais rentável do estado. Esta atividade produz cerca de 3% do PIB sergipano. E o estado é o quinto maior produtor de frutos *citrus* do país (IBGE, 2015; EMBRAPA, 2014).

Entre os vários estudos realizados propondo o aproveitamento do resíduo da laranja, o emprego do bagaço da laranja como adsorvente de íons metálicos ganha destaque devido à composição lignocelulósica e, principalmente, à presença da pectina em sua composição - substâncias que apresentam facilidade de complexação de íons metálicos e pode, também, capturá-los por troca iônica, aproveitando os cátions naturalmente presentes na sua superfície, por exemplo, o Cálcio – Ca (II) e o Alumínio – Al (II).

Diante disto, este trabalho foi motivado o emprego do resíduo proveniente da indústria de suco de laranja - especificamente, a casca da laranja -, na remoção de íons de bário em solução aquosa através do processo de adsorção. Apesar de existir inúmeros trabalhos

empregando a casca da laranja como adsorvente, seu emprego para descontaminação de bário ainda não foi investigado.

O objetivo desta pesquisa é estudar condições de dosagem de adsorvente, influência da concentração inicial do contaminante e o pH mais favorável para o processo, de forma que a captura de bário seja estabelecida eficientemente. Além disto, serão testados dois métodos de modificação química, um por base e outro por ácido, buscando melhorar ainda mais a capacidade de adsorção do metal na casca da laranja.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A Laranja

A laranja é um fruto *citrus* muito comum nas Américas, porém, originária das regiões tropicais e subtropicais da Ásia. Ela foi trazida para o Brasil nas expedições portuguesas de colonização e, aqui, encontraram condições muito mais favoráveis para se desenvolverem do que na própria região de origem (NEVES *et al.*, 2010).

O gênero *Citrus* apresenta o subgênero *Eucitrus*, no qual se agrupam as espécies *C. medica*, *C. limon*, *C. aurantifolia*, *C. aurantium*, *C. sinensis*, *C. grandis*, e *C. reticulata*. As laranjas doces, que são as mais consumidas, pertencem à espécie *C. sinensis*, as quais se diferenciam entre as variedades: de umbigo, sanguínea, sem ácido, e normais (SIMÃO, 1998).

Os frutos da laranja variam em forma e tamanho segundo sua variedade. De maneira geral, todos eles possuem uma casca formada pelo epicarpo ou flavedo, que corresponde à parte externa de cor alaranjada quando madura, e pelo mesocarpo ou albedo, constituído pela camada branca e esponjosa da casca da laranja. No seu interior, o fruto é compreendido pelo endocarpo, região onde se encontram as vesículas com o suco da laranja, e as sementes, como mostra a Figura 1 (SIMÃO, 1988).

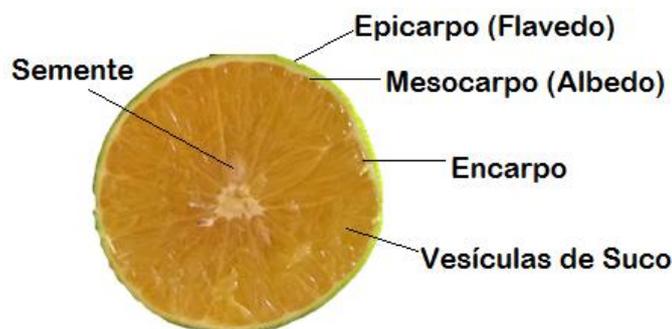


Figura 1 - Corte transversal de uma laranja.

No flavedo estão localizadas as células que contêm os carotenoides, responsáveis pela cor característica dos frutos cítricos, e as glândulas ricas em óleos essenciais que dão o odor da fruta. A camada branca e espessa formada pelo albedo é composta, majoritariamente, por pectina e hemicelulose. E o interior do fruto, o endocarpo, contém os gomos da fruta que

são formados por uma membrana celulósica, com vesículas preenchidas com o suco da laranja (SIMÃO, 1988).

### 2.1.1. Produção de Laranja Mundial e no Brasil

Segundo a Organização de Alimentação e Agricultura das Nações Unidas (FAOSTAT, 2015) mais de 83 milhões de toneladas de laranjas foram produzidas no ano de 2012. Sendo que, deste total, cerca de 18 milhões de toneladas foram produzidas no Brasil, o que representa 27% da produção mundial. Os principais produtores de laranja do mundo estão apresentados na Figura 2.

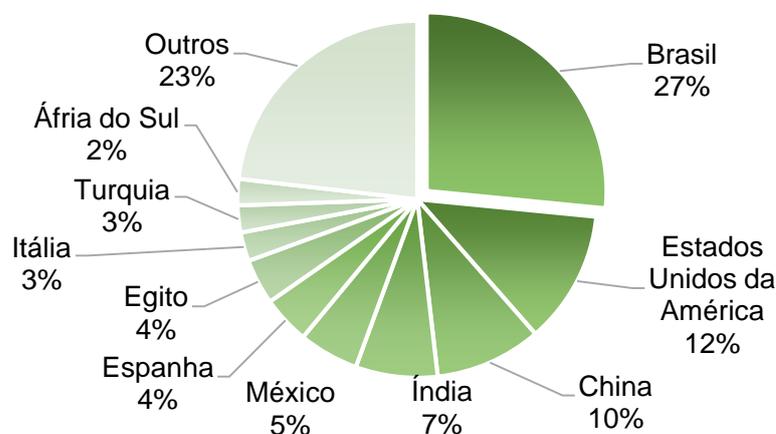


Figura 2 - Principais países produtores de laranja. Percentual de 2012.

Fonte: FAOSTAT, 2015.

O Brasil, que é um país onde o agronegócio é uma atividade econômica muito forte e representa em média 24 % do PIB nacional (CEPEA/USP & CNA, 2014), tem a laranja como a fruta mais produzida e um dos dez produtos de maior valor de produção do país (IBGE, 2013), no entanto, apenas 30% da produção de laranja são consumidas *in natura*, os outros 70% são destinados à produção de suco, sendo que, 98% do suco produzido é exportado, principalmente, para o mercado europeu (LUCKSTEAD *et al.*, 2015).

A produção brasileira de laranja está disseminada em todos os estados do país, porém, o estado de São Paulo é o detentor da maior parte dessa produção, seguido por Bahia, Paraná, Minas Gerais, Sergipe e Rio Grande do Sul; conforme produção da safra de 2013. O grande destaque de São Paulo na produção da fruta é explicado pela grande área colhida de laranja e a alta produtividade de laranja alcançada pelas suas terras, como pode ser observado na

Tabela 1. Na safra de 2013, por exemplo, este estado produziu 74% da safra nacional. (IBGE, 2014).

Tabela 1 - Área destinada à colheita e Produtividade de laranja nos principais estados produtores do Brasil em 2013.

	<b>Área Colhida (hectares)</b>	<b>Produtividade (kg/hectare)</b>	<b>Quantidade Produzida (ton)</b>
São Paulo	446.043	29,19	13.018.878
Bahia	63.199	15,74	994.817
Paraná	28.776	33,93	976.503
Minas Gerais	39.427	22,69	894.543
Sergipe	52.221	11,99	626.440
Rio Grande do Sul	27.208	14,43	390.538
<b>Brasil</b>			<b>17 549 536</b>

Fonte: IBGE – Instituto Brasileiro de Tecnologia e Estatística: Lavoura Permanente 2013. Elaborada pela autora – consultado por Estado.

O estado de São Paulo, sozinho, abastece 84% do mercado europeu de suco de laranja e, junto com o estado da Flórida, nos Estados Unidos, produzem cerca de 85% de todo suco de laranja consumido no planeta (LUCKSTEAD *et al.*, 2015).

O estado de Sergipe já foi o segundo maior produtor de laranja durante as décadas de 70 e 90 do século passado, quando era o grande fornecedor de frutas cítricas para os Estados da região Nordeste, entre os anos de 2000, o estado começou a perder posição no ranking de produtores nacionais, o que muitos autores apontam como uma crise no setor (RODRIGUEZ, *et al.*, 1991).

Segundo a EMBRAPA (2015), apesar de sempre ter sido um importante produtor de citros no Brasil, o estado de Sergipe apresenta considerado déficit tecnológico em todas as etapas da produção (colheita, beneficiamento e transporte), fatores que interferem na vantagem competitiva da comercialização, além da estreita faixa de variedade da fruta, concentrando-se quase que totalmente na produção de laranja pêra.

A produção de laranja em Sergipe é terceira atividade agrícola mais rentável do estado, perdendo apenas para a cultura do arroz e da mandioca (IBGE, 2014). Segundo a EMBRAPA (2015) esta atividade produz cerca de 3% do PIB sergipano.

### 2.1.2. Produção de Sucos e Principais Aproveitamentos dos Subprodutos Industriais

A produção do suco de laranja é o verdadeiro impulsionador do crescimento e do desenvolvimento tecnológico do setor. Segundo a Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CITRUSBR, 2015), as indústrias brasileiras, em sua maioria, estão equipadas

para receber centenas de caminhões de laranjas por dia que são diretamente encaminhadas para silos de armazenamento.

Antes da extração, as laranjas são higienizadas com agentes sanitizantes e, em seguida, são selecionados manualmente os melhores frutos para fazer o suco. O suco é extraído em máquinas mecânicas. Um processo de finalização é aplicado para retirar pequenos resíduos da extração, como sementes e gomos da polpa. Em seguida, o suco passa por centrifugação para padronização do produto final. A cada 1.000 kg de laranja são extraídos 553 kg de suco, e o restante são subprodutos. Os três principais são: os terpenos, responsáveis pela fabricação de alguns tipos de resinas e solventes biodegradáveis, como o D-limoneno; os óleos essenciais, que dão origem aos aromas e fragrâncias; e, em maior quantidade, o bagaço (41,3%) – composto pela casca, sementes e os gomos exprimidos (CITRUSBR, 2015).

O bagaço da laranja é, majoritariamente, constituído de pectina, celulose e hemicelulose. Esses compostos são os quais apresentam grupos funcionais capazes de capturar íons metálicos. Vários estudos já foram realizados mostrando a capacidade de adsorção de íons Cádmio (LASHEEN *et al.*, 2011), Cobre (FENG *et al.*, 2010; LASHEEN *et al.* (2011), Chumbo (LIANG *et al.*, 2011; LASHEEN *et al.*, 2011), Molibdênio (SHAN *et al.*, 2012), Cromo (SOUZA *et al.*, 2012), Níquel (GÖNEN e SERIN, 2011) e Zinco (LIANG *et al.* 2011), por exemplo. Além disto, existe um vasto número de propostas para a utilização de resíduos de laranja. Estes incluem a utilização de resíduos para a produção de fertilizantes, óleos essenciais, pectina, etanol, enzimas industriais, proteínas de células únicas, absorventes de poluentes e suplementos de pasta de papel (REZZADORI *et al.*, 2012).

## **2.2. Água Produzida – O Maior Efluente da Produção de Petróleo**

Outra indústria de grande importância na região é a de petróleo. Conforme a teoria da origem orgânica, o petróleo é formado pela decomposição de grandes quantidades de material vegetal e animal que, sob ação da pressão e calor gera misturas de compostos constituídos predominantemente por moléculas de carbono e hidrogênio. Segundo THOMAS (2001), o petróleo contém centenas de compostos químicos. Ele pode ser constituído, majoritariamente, por hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos; e, em menor concentração, podem ser encontrados compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2014), o mundo tem produzido cerca de 86,8 milhões de barris de petróleo por dia. O Brasil é um país que ocupa a 13<sup>o</sup> posição no ranking mundial de países produtores de petróleo. Em 2013, produziu cerca de 738 milhões de barris (média de 2,02 milhões de barris/dia). Aqui, a produção em mar tem correspondido a

91,2% do total, sendo o estado do Rio de Janeiro responsável por 78,8% dessa produção e Sergipe participa com 2,41% da produção nacional.

O maior efluente desta produção é a Água de Produção, ou Água Produzida. Este efluente é formado pela água carreada do interior das rochas reservatório para a superfície, juntamente com a extração de petróleo e gás. Parte dessa água também pode ser proveniente da reinjeção nos poços de produção para recuperação de pressão (BRETAS, 2011). Segundo AHMADUN *et al.* (2009), o mundo produz, diariamente, uma quantidade de água produzida três vezes maior do que a produção de barris de petróleo.

A presença dessa água associada ao petróleo provoca uma série de problemas principalmente nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão associados à necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc., além do maior consumo de energia e segurança operacional. Em virtude de sua composição, a água produzida, ao sofrer variações de temperatura e pressão, também pode provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios (THOMAS, 2001).

### 2.2.1. Composição da Água Produzida

Como já mencionado, a composição da água produzida depende diretamente da natureza dos reservatórios que a contém. Além disso, podem estar presentes agentes químicos facilitadores que são empregados nas operações de perfuração do poço e nas etapas de produção do petróleo.

Os principais componentes encontrados na água produzida, descritos em AHMADUNA *et al.* (2009) são:

**(A) Compostos Orgânicos:** óleo dissolvido e disperso. Uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias médias e curtas, além de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NPD), os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e fenóis. Os compostos aromáticos são os maiores responsáveis pela toxicidade da água produzida.

**(B) Compostos Inorgânicos:** Os materiais inorgânicos presentes na água produzida são dissolvidos das rochas de formação, os mais comuns são cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ânions como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ; metais pesados como cádmio, cromo, ferro, mercúrio, chumbo, níquel, prata e zinco e, às vezes

materiais radioativos, isótopos do Rádío que co-precipitam com sulfato de bário, como apresentado por JEREZ VEGUERIA *et al.* (2002).

- (C) Produtos químicos adicionados:** Produtos químicos de tratamento, inibidores de incrustação e corrosão, biocidas, desestabilizadores de emulsões, antiespumantes e produtos químicos de tratamento de água são utilizados nestes processos. Entretanto, a concentração de produtos químicos na água produzida é tão baixa quanto 0,1 ppm.
- (D) Materiais sólidos:** Na produção de petróleo há uma vasta gama de sólidos que são carregados pela água produzida, incluindo os sólidos de formação, e os produtos de corrosão, bactérias, ceras e asfaltenos. Análise biológica indica a existência de 50-100 células de microrganismos por mL, em que a maioria de microrganismos são as bactérias gram-positivas aeróbias. As bactérias podem entupir ou provocar a corrosão de equipamentos e tubulações. Algumas substâncias cristalinas inorgânicas, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e  $\text{BaSO}_4$  também são encontrados nos sólidos suspensos na água produzida.
- (E) Gases Dissolvidos:** Gás Carbônico, Oxigênio e Sulfeto de Hidrogênio são os gases mais comuns encontrados na água produzida. Além de metanol, etileno-glicol e trietileno glicol. Cerca de um terço destes produtos químicos são descarregados na água produzida. Esses componentes são mais comuns e aparecem em maior quantidade em água produzida proveniente de poços produtores de gás do que a partir de campos de petróleo.

Por se tratar de um efluente bastante complexo, o tratamento, o destino e o custo do gerenciamento da água produzida são pontos muito importantes que devem ser previstos com muita cautela desde o início da produção do petróleo.

No Brasil, a Resolução do CONAMA n° 393/2007 regulamenta especificamente o descarte contínuo de água produzida em plataformas marítimas. O monitoramento dos compostos orgânicos e inorgânicos, entre outros previstos na Resolução, deve ser realizado semestralmente para identificação da presença e da concentração destes compostos. As condições e padrões específicos de lançamento de efluentes em outros tipos de corpos d'água receptores são estabelecidos pelas Resoluções do CONAMA n° 357/2005 e n°430/2011.

Diante disto, RIBEIRO (2013), em seu estudo, realizou a caracterização da água produzida de campos petrolíferos *onshore*, da cidade de Carmópolis em Sergipe e mostrou que os parâmetros TOG (Teor de Óleos e Graxas) e a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) apresentaram valores altos, impróprios para descarte ou reuso em três das cinco

amostras estudadas, e o mesmo ocorreu para o Bário. Os valores apresentados nesse trabalho foram reproduzidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização da água produzida de campos de petróleo *onshore* em Sergipe.

Parâmetros	Mínimo	Máximo	PADRÃO*
pH	6,3	6,9	5 - 9
Turbidez (NTU)	5,0	17,2	-
Condutividade (mS/cm)	87,2	115,2	-
Sólidos Suspensos (mg/L)	67	106	-
DBO (mg/L)	42	66	Remoção de até 60%
TOG (mg/L)	17,1	59,6	20,0
ÍONS (%)			
Cl <sup>-</sup>	4,6570	5,8346	-
Br <sup>-</sup>	0,12221	0,1228	-
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,0718	0,0853	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0637	0,00335	-
F <sup>-</sup>	0,00014	0,005	-
Na <sup>+</sup>	2,4209	3,4676	-
Ca <sup>+2</sup>	0,1447	0,2012	-
Mg <sup>+2</sup>	0,0775	0,1127	-
K <sup>+</sup>	0,0525	0,0848	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0,01	<0,01	-
ANALITOS (mg/L)			
Arsênio Total	0,00061	0,00136	0,5
Bário Total	<b>2,74</b>	<b>15,23</b>	<b>5,0</b>
Cadmio Total	<0,00007	<0,00007	0,2
Cromo Total	0,00758	0,014	1,1
Cobre dissolvido	0,02044	0,03125	1,0
Ferro dissolvido	5,53	15,98	15,0
Lítio Total	1,43	1,60	-
Manganês dissolvido	1,10	1,93	1,0
Níquel Total	0,02007	0,03608	2,0
Chumbo Total	0,00181	0,00357	0,5
Vanádio Total	0,12	0,19	-
Zinco Total	<0,00257	0,00257	5,0

\*Valores estabelecidos pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA  
 FONTE: Ribeiro (2013).

BENAVIDES *et al.*, (2015) em seu trabalho, mostraram também que a água produzida gerada em campos de produção de gás de xisto nos estados do Texas e Pensilvânia, nos Estados Unidos, apresentam uma quantidade significativa de materiais radioativos que

ocorrem naturalmente, como é o caso do Bário. Em alguns campos de produção, a concentração de Bário encontrada na água produzida ultrapassa 10.000 mg/L.

A prática de injeção de água do mar é um método muito comum de recuperação de petróleo que melhora bastante a eficiência de produção do poço. À medida que o poço vai se tornando maduro e aumentando a geração de água produzida, a alternativa de reinjetar seu efluente também é muito comum. Um dos problemas mais importantes e sérios enfrentados nos sistemas de reinjeção de água nos campos de produção de petróleo é a deposição de sólidos insolúveis nos equipamentos, nas linhas de produção e até mesmo na própria rocha reservatório. Essa deposição gera um fenômeno conhecido por incrustação e surge devido à incompatibilidade química entre as águas de injeção e de formação que se misturam e acarretam na deposição de sais insolúveis como o sulfato de bário e estrôncio. As consequências podem ser perda dos equipamentos de produção, aumento dos custos de manutenção e sérios decréscimos na eficiência de produção (BINMERDHAH *et al.*, 2010).

Dentre os compostos insolúveis frequentemente formados na mistura da água do mar com a água produzida, o sulfato de bário é o de mais difícil remoção por ser o mais insolúvel, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Solubilidade em água pura a 25°C dos principais sais que promovem incrustação.

<b>Tipo de Incrustação</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Mineral</b>	<b>Solubilidade (mg/L)</b>
Sulfato de Bário	BaSO <sub>4</sub>	Barita	2,3
Carbonato de Cálcio	CaCO <sub>3</sub>	Calcita	53
Sulfato de Estrôncio	SrSO <sub>4</sub>	Celestita	114
Sulfato de Cálcio	CaSO <sub>4</sub>	Gipsita	2000

BINMERDHAH *et al.* (2010) estudaram a taxa de formação dos cristais de bário, e constataram que a diminuição da temperatura diminui a solubilidade do bário e, conseqüentemente, aumenta a taxa de precipitação de cristais de sulfato de bário, uma vez que, a reação de formação é endotérmica.

A presença de Bário no efluente da produção de petróleo é indesejável tanto para reinjeção da água no poço quanto para descarte em corpos receptores, pois, esse elemento é muito tóxico para os seres vivos. Aos seres humanos, a ingestão de pequenas quantidades de bário em curtos períodos de tempo pode provocar vômito, cólica estomacal, diarreia,

dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular. A ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal podem causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento (CETESB, 2014).

Além disso, íons bário, juntamente com estrôncio, são os radionuclídeos mais tóxicos presentes em resíduos líquidos radioativos resultantes de diferentes atividades radioativas. E, por conta disto, existem vários trabalhos que investigaram a adsorção de íons de bário, principalmente, em adsorventes minerais e argilo-minerais, como a Goethita e a ferridrita - minerais de óxido de ferro – estudados por SAJIH *et al.* (2014); A Montmorilonita – um argilomineral bem conhecido, composto por Silicato de Alumínio, Magnésio e Cálcio hidratado – investigados por ANJOS *et al.*, (2014); CHAVEZ *et al.*, (2010); e ZHANG *et al.*, (2001); A Vermiculita – um adsorvente que já é bastante empregado, essencialmente, formado por silicatos hidratados de alumínio e magnésio, foi estudada na adsorção de bário por ANJOS *et al.*, (2014); A Clinoptilolita - um tipo de zeólita natural - foi estudada por CHAVEZ *et al.*, 2010; A Dolomita, estudada por GHAEMI *et al.*, 2011; e a Perlita (TORAB-MOSTAEDI *et al.*, 2011).

Embora existam bastantes diferenças entre todos os adsorventes mencionados no estudo de adsorção do Bário, como a composição e a área superficial - que varia desde 1,89 até 245 m<sup>2</sup>/g, por exemplo - o mecanismo de adsorção é igual para todos, baseado na troca de cátions presentes nos minerais, bem como, nos argilo-minerais e, nestes casos, o meio alcalino favoreceu a eficiência de remoção do contaminante.

### **2.3. Fundamentos de Adsorção**

Em um processo de adsorção, moléculas, átomos ou íons, em um gás ou líquido, são removidos da fase fluida por atração da superfície de um material sólido, chamado adsorvente, podendo haver interação ou não entre o adsorvente e o conteúdo adsorvido. Este processo é, então, classificado por adsorção física, quando não há interação, ou química, quando interações adsorvente-adsorbato são estabelecidas. Embora estes mecanismos sejam conceitualmente distintos, existe vários casos intermediários que não é possível categorizar de forma inequívoca. As características gerais que diferem os dois processos são apresentadas na Tabela 4 (RUTHVEN, 1984).

Tabela 4. Principais características da adsorção física e da adsorção química.

<b>ADSORÇÃO FÍSICA</b>	<b>ADSORÇÃO QUÍMICA</b>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Baixa especificidade	Altamente específico
Adsorção em monocamadas ou em multicamadas	Adsorção somente em monocamada
Sem dissociação da espécie adsorvida	Possibilidade de dissociação da espécie adsorvida
Significativa apenas a temperaturas relativamente baixas	Possível a uma grande faixa de temperatura
Rápida e Reversível	Pode ser lenta e irreversível

Fonte: RUTHVEN, 1984.

A maioria dos processos de separação baseados na adsorção ocorre por meio da adsorção física. As forças de interação envolvidas são sempre contribuições das forças de van der Waals (atração – repulsão) e, em alguns casos, contribuições também de forças eletrostáticas, como atração dipolo-dipolo, por exemplo (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção oferece flexibilidade na concepção e funcionamento e, em muitos casos, produzem efluente tratado de alta qualidade. Além disso, como a adsorção é, por vezes, reversível, adsorventes podem ser reutilizados quando são regenerados por um processo adequado de dessorção (FU e WANG, 2011).

### 2.3.1. Isotermas de Adsorção

Na adsorção, um equilíbrio dinâmico é determinado para uma distribuição de soluto entre o fluido e a superfície sólida. Isto é expresso, geralmente, em termos de concentração (se o fluido é um líquido) ou pressão parcial (se o fluido é um gás) do adsorbato no fluido pela quantidade de adsorvente. Se os dados são tomados ao longo de um intervalo de concentrações de soluto no fluido a uma temperatura constante e, assim, uma curva de quantidade de adsorvente *versus* concentração de soluto ou pressão parcial no fluido, tem-se a Isoterma de Adsorção (HENLEY & SEADER, 1998).

A isoterma de adsorção é uma relação de equilíbrio fundamental para entender a capacidade de um material sólido adsorver determinado componente de uma fase fluida. O

formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde por TEIXEIRA *et al.* (2001).

Quando uma isoterma de adsorção apresenta uma curva convexa, diz-se que é uma isoterma favorável, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto; por outro lado, quando uma isoterma apresenta uma curva côncava, diz-se que é uma isoterma desfavorável. A Figura 3 apresenta as seis variações de isotermas de adsorção conhecidas.

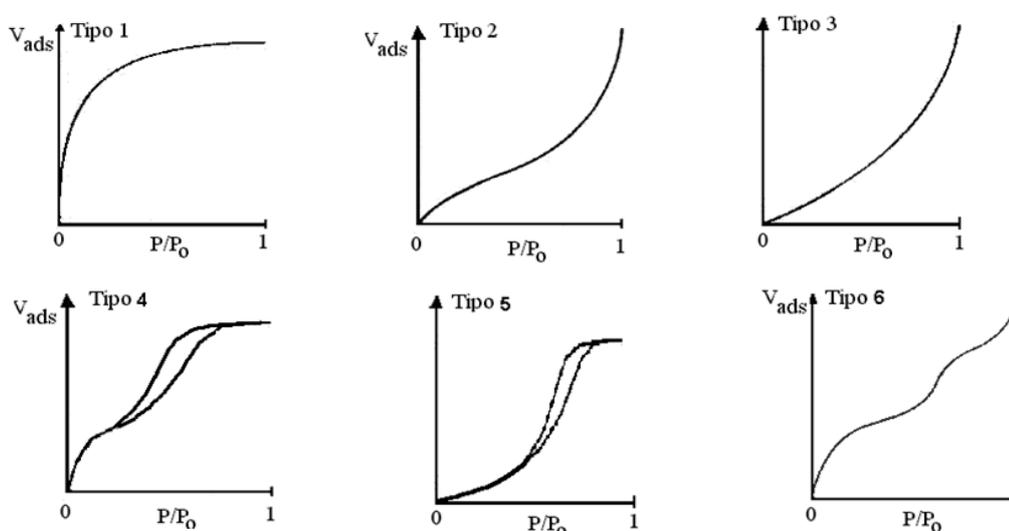


Figura 3 - Variações das Isotermas de Adsorção. Onde  $P/P_0$  é a pressão relativa;  $V_{ads}$  é o volume de adsorbato no adsorvido.

Fonte: Adaptado de (Teixeira *et al.*, 2001)

A isoterma do tipo 1 é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo 2 e 4 são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo 3 e 5 são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo 6 é obtida por meio da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

#### Modelo de Isotherma de Langmuir

O modelo de Isotherma de Langmuir foi desenvolvido partindo dos seguintes pressupostos: (i) as moléculas são adsorvidas em um número fixo específico de sítios bem

definido; (ii) cada sítio do adsorvente é capaz de interagir apenas com uma única molécula do adsorbato formando uma monocamada de adsorbato na superfície do sólido; (iii) todos os sítios são energeticamente equivalentes; (iv) não existe interação entre moléculas adsorvidas com sítios vizinhos.

Considerando os processos de adsorção e dessorção, tem-se:

- Taxa de adsorção:  $k_a C_a (1 - \Theta)$
- Taxa de dessorção:  $k_d \Theta$

A cobertura superficial ( $\Theta$ ) define a máxima cobertura (saturação) de um adsorbato particular numa dada superfície, seu valor máximo é a unidade,  $\theta_{\max} = 1$ ;  $\Theta = q/q_{\max}$ , em que  $q_{\max}$  é o número total de sítio por unidade de adsorvente.  $C_a$  é a concentração do adsorbato na fase fluida.  $k_a$  e  $k_d$  são as constantes das taxas de adsorção e dessorção, respectivamente.

O equilíbrio de adsorção é dinâmico, então, as taxas de adsorção e dessorção são iguais. Assim, o Modelo de Langmuir é descrito segundo as Equações 1 e 2:

$$\Theta = \frac{K C_a}{1 + K C_a} \quad (1)$$

Ou:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

$K$  é  $k_a/k_d$ ; a constante da Isoterma de Adsorção de Langmuir ( $L/mg$ )  $q_e$  representa a concentração de adsorbato por grama de adsorvente presente no equilíbrio ( $mg/g$ );  $C_e$  é a concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio ( $mg/L$ ),  $Q_{\max}$  representa a capacidade de cobertura de monocamada ( $mg/g$ ).

### Modelo de Isoterma de Freundlich

O modelo de equilíbrio de adsorção proposto por Freundlich é uma equação de natureza empírica proposta para descrever adsorção com possibilidade de formação de mais de uma camada de adsorbato na superfície do adsorvente e também assume interação entre moléculas do adsorbato. Ele pode ser representado conforme Equação (3)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

$K_f$  é a constante da Isoterma de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ),  $n$  representa a intensidade de adsorção.

Este modelo é aplicado para adsorção reversível em superfícies heterogêneas. O valor de  $1/n$  varia entre 0 e 1, indicando o grau de não linearidade do processo (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

### Modelo Isoterma BET

O modelo de adsorção proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi desenvolvido para descrever os processos de adsorção de gases que ocorrem com formação de multicamadas, assumindo além da interação adsorvente/adsorbato, a existência de interações entre moléculas do adsorbato. A adsorção ocorre em camadas sobrepostas, e cada camada é adsorvida como se fosse uma monocamada de Langmuir. O modelo é descrito conforme Equação 4.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

P: pressão do gás (ou concentração da fase fluida);  $P_0$ : pressão de saturação do gás; V: volume de gás adsorvido a uma pressão P;  $V_m$ : volume de gás necessário para formar a monocamada ( $\theta = V/V_m$ ); C é uma constante que depende do sistema sólido-gás considerado e varia com a temperatura de acordo com a Equação 5.

$$C = \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (5)$$

$\Delta H$ : entalpia de adsorção. Este modelo é muito útil quando se deseja conhecer a área superficial do adsorvente. O experimento padrão é realizado através de adsorção de nitrogênio.

### 2.3.2. Modelos de Cinética de Adsorção

Vários modelos de cinética foram estabelecidos para a compreensão da cinética de adsorção, porém, no estudo de adsorção de metais em materiais naturais, os dois modelos

mais empregados tem sido o Modelo de Pseudo Primeira Ordem e o Modelo de Pseudo Segunda Ordem (FEBRIANTO *et al.*, 2009), que serão abordados nesta discussão juntamente com Modelo da Difusão de Fick, que é um modelo fenomenológico.

#### Modelo de Pseudo Primeira Ordem

A expressão do Modelo de Pseudo Primeira Ordem é definida como apresentado na Equação (6)

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (6)$$

Integrando com a condição inicial  $t = 0, q = 0$ , obtém-se a expressão da Equação (7):

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

Para que os dados experimentais de cinética de adsorção sejam representados por esse modelo um gráfico plotado de  $\ln(q_e - q)$  versus  $t$  deve apresentar o perfil de uma reta. Porém, mesmo que o ajuste do modelo aos dados experimentais apresente um bom coeficiente de correlação é preciso também verificar se o valor de  $q_e$  calculado pelo modelo está próximo do valor observado experimentalmente.

#### Modelo de Pseudo Segunda Ordem

A expressão do Modelo de Pseudo Segunda Ordem é definida como apresentado na Equação (8)

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)^2 \quad (8)$$

Fazendo-se a integral com a condição inicial:  $t = 0, q = 0$ , obtém-se a expressão apresentada na Equação (9):

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (9)$$

## **2.4. Bioadsorção de Metais**

Bioadsorção ou bioadsorção de metais pesados é uma das tecnologias mais promissoras envolvidas na remoção de íons metálicos tóxicos a partir de águas residuais. É uma alternativa

potencial para os processos convencionais para a remoção de metais, devido ao baixo custo, facilidade de obtenção, a minimização do volume de produto químico e/ou lodo biológico a serem eliminados e alta eficiência na desintoxicação de efluentes muito diluídos (FENG, *et al.*, 2011).

Os biossorventes compreendem-se dos resíduos agrícolas, subprodutos industriais e substâncias naturais que têm sido empregados como adsorventes para o tratamento de águas residuais (FU & WANG, 2011). Estes incluem turfa, madeira, casca de pinheiro, casca de banana, casca de soja e de algodão, amendoim, casca de avelã, casca de arroz, serragem, palha, casca de laranja e de compostagem e folhas, entre outros (FENG *et al.*, 2011).

Os biossorventes, em geral, são constituídos principalmente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina.

A Celulose é um polímero orgânico puro composto exclusivamente das unidades de anidro glucose unidas através de uma enorme cadeia linear. Já as hemiceluloses consistem em unidades de monossacárido diferentes e as cadeias de polímero têm ramos curtos e são amorfas na natureza, o que faz com que seja parcialmente solúvel em água. As hemiceluloses são altamente solúveis em álcali e é facilmente hidrolisada (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

A Lignina é uma macromolécula que consiste de alquilfenóis e tem uma estrutura tridimensional complexa. A lignina é ligada covalentemente com xilanos, no caso de madeiras duras e madeiras macias. As unidades básicas são compostas por vários grupos funcionais como hidroxilo, metoxilo e carbonilo, os quais conferem uma polaridade elevada para a macromolécula da lignina (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

Já a molécula de pectina é um polissacárido aniônico, formado por diferentes monossacarídeos ligados covalentemente baseados em  $\alpha$  - (1-4) ligações de D-galacturônico. Esta molécula constitui a parede celular do vegetal e é extraída comercialmente a partir de polpa de beterraba sacarina rica em pectina, polpa de maçã e cascas de citros. A pectina de materiais de frutas são biossorventes promissores, no entanto o seu potencial de adsorção apenas foi estudado de forma limitada, apesar da sua abundante disponibilidade a um custo mínimo (SCHIEWER e. PATIL, 2008).

As estruturas químicas das moléculas de celulose, hemicelulose, lignina e pectina podem ser observadas na Figura 4.

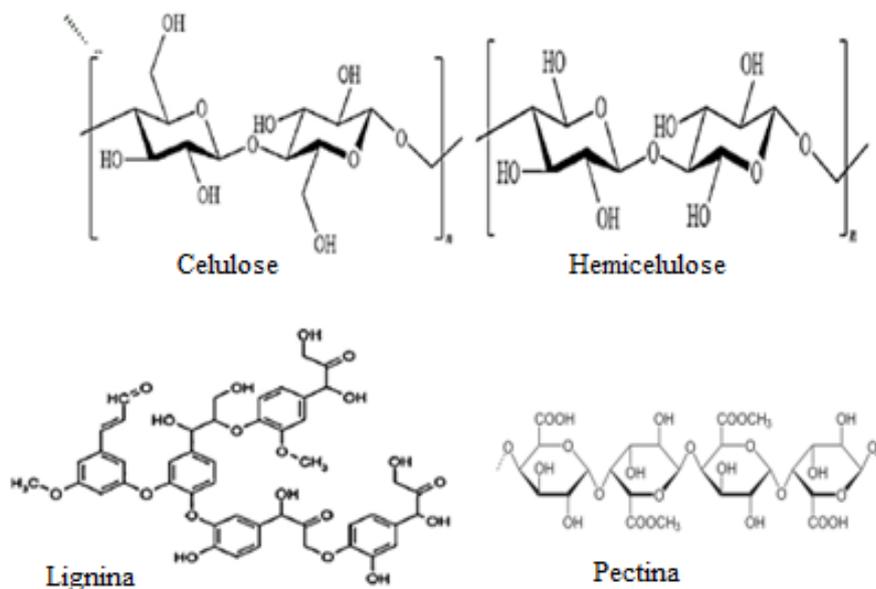


Figura 4 - Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulose, Lignina e da Pectina.

No entanto, o uso dos subprodutos agrícolas não tratados como adsorventes também pode trazer graves problemas, como a baixa capacidade de adsorção, o aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda biológica de oxigênio (DBO), bem como do carbono orgânico total (COT), devido à liberação compostos orgânicos solúveis contidos nos materiais de origem vegetal (ABDOLALI *et al.*, 2014).

A hidrólise dos grupos ésteres metílicos ( $-\text{COOCH}_3$ ) contidos na celulose, na hemicelulose, na lignina e na pectina, realizada com uma base, tal qual hidróxido de sódio, formando grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ), é uma maneira de tratar o biossorvente, pois, além de aumentar a capacidade de adsorção dos metais, diminui a transferência de matéria orgânica do biossorventes para o efluente (FENG *et al.*, 2010).

Alternativamente, o tratamento com ácidos minerais para protonação dos sítios ativos remove íons naturalmente presentes nos biossorventes (por exemplo,  $\text{Ca}^{2+}$ ) e todos os sítios fracamente ácidos são ocupados por prótons. Esse procedimento também favorece a capacidade de adsorção de íons nos adsorventes naturais e diminui a carga orgânica final do efluente (LASHEEN *et al.* 2012).

A Figura 5 mostra o mecanismo de desprotonamento numa molécula de celulose através de modificação química realizada com a base Hidróxido de Sódio (NaOH), seguido do ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) formando uma ligação éster e introduzindo o grupo carboxil.

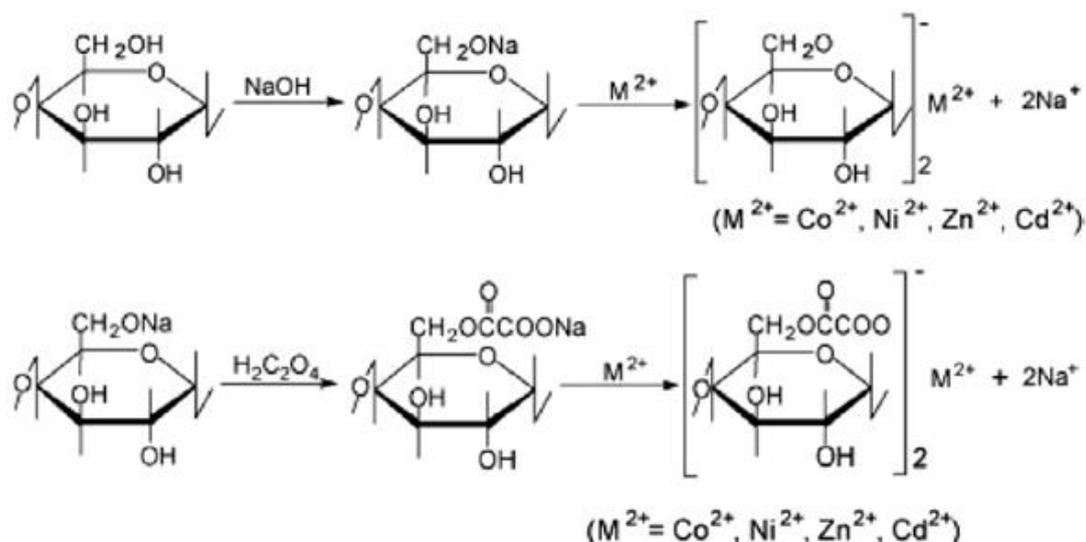


Figura 5 - Mecanismo de Modificação Química com Hidróxido de Sódio e Ácido Oxálico.

Fonte: BHATNGAR *et al.*, (2015).

Segundo Abdolali *et al.* (2014), a modificação química pode ser aplicada para alterar certas propriedades, tais como polaridade, elasticidade, capacidade de adsorção, capacidade de troca iônica, ou resistência ao ataque microbiológico e resistência térmica. Mas, no geral, existem duas abordagens principais para melhorar as capacidades do biossorbente:

(1) A modificação direta da estrutura molecular, através da introdução de funcionalidades quelantes ou de ligação de metais por meio de esterificação (por exemplo, com ácido cítrico), eterificação (por exemplo, com metilato de sódio), halogenação (por exemplo, com ácido 3-mercaptopropiónico) e de oxidação (por exemplo, metaperiodato de sódio).

(2) O enxerto de monómeros selecionados e adicionando a cadeia principal dos polímeros a fim de introduzir diretamente as capacidades de ligação de metais ou de funcionalização de cadeias de polímero enxertadas por agentes quelantes.

As bases como NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> e KOH são agentes modificantes usados principalmente para converter grupos ésteres em carboxílicos, por meio de reações de saponificação ou, para a desprotonação de sítios ativos. Os ácidos minerais são usados tanto para a remoção de compostos orgânicos solúveis da biomassa quanto para processos de hidrólise e protonação de sítios ativos, o que é interessante para a sorção de íons metálicos que se encontram em solução na forma de ânions, caso do íon Cr (VI). Os solventes como acetona e etanol são também usados no pré-tratamento de biomassas com o objetivo de remover compostos orgânicos que poderiam atrapalhar o processo de sorção.

Os principais mecanismos conhecidos para a adsorção de metal em biossorventes celulósicos são quelantes, troca iônica e fazendo complexação com grupos funcionais e liberando  $[H_3O]^+$  em solução aquosa. Troca iônica é conhecida como um mecanismo que envolve interação eletrostática entre cátions positivos e os grupos nas paredes das células carregadas negativamente. Muitos estudos confirmaram que o mecanismo de permuta iônica pode ser incluído no processo de biossorção, em vez de complexação com grupos funcionais na superfície do biossorvente. Eles também demonstraram o importante papel de sódio, de potássio, de cálcio e de magnésio presentes no adsorvente durante a troca iônica (DING *et al.*, 2012; TUNALI AKAR *et al.*, 2012; ABDOLALI *et al.* 2014).

A Biomassa de Laranja, subproduto da extração do suco, é um potencial bioadsorvente, pois resguarda em sua composição a pectina, a celulose e a hemicelulose, e, por isso, ela tem sido muito estudada no emprego de adsorção de íons metálicos. A composição média da casca da laranja está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição média da casca de laranja.

<b>Componente</b>	<b>%</b>
Carboidrato	16,9
Amido	3,75
Fibras	
Celulose	9,21
Hemicelulose	10,5
Lignina	0,84
Pectina	42,5
Cinzas	3,50
Lipídios	1,95
Proteína	6,50
Outros Componentes	4,35

Fonte: RIVAS *et al.* (2008)

Em geral, o processo de adsorção de íon metálico aplicando casca de laranja apresenta uma isoterma de adsorção favorável, sendo bem ajustada segundo o modelo de Langmuir. A cinética de adsorção atinge o equilíbrio em um tempo de contato relativamente baixo, entre 30 e 60 minutos, prosseguindo muitas vezes como pseudo segunda ordem. O aumento da temperatura diminui a eficiência de adsorção, e o pH ótimo, na maioria dos casos

encontrados, foi no valor de 5. A utilização de tratamentos químicos é muito comum e favorece a eficiência do processo.

SOUZA *et al.*, (2012) estudaram a remoção de Cromo (II) a partir da casca de laranja natural e modificada quimicamente. Os autores testaram duas modificações, primeiramente, apenas com solução NaOH e, depois, com NaOH e Ácido Cítrico. Eles constataram que o tratamento químico proporcionou uma melhora nas propriedades adsorventes dos materiais estudados, tendo maior destaque a modificação apenas com NaOH. Os autores fizeram seus testes com a casca, o bagaço e a casca com bagaço. Nessa análise, eles verificaram que a utilização da casca apenas apresentou uma maior capacidade de adsorver o íon cromo (III).

No estudo realizado com variação de pH, foi observado que os maiores valores de adsorção para o Cr ocorreram em pH 5,0 ou 6,0. Embora a adsorção do Cr, para alguns resíduos, tenha sido maior em pH 6,0, optou-se por utilizar o pH 5,0 em todos os estudos, para evitar uma possível precipitação de Cr. Segundo os autores, Isto pode ser explicado porque os grupos funcionais da biomassa são protonados, carregado positivamente, em pH mais baixo, não sendo favorável à adsorção do metal, porém, com o aumento do pH da solução, promoveu-se o desprotonamento destes grupos, deixando-os com carga negativa, aumentando a interação com íon de carga positiva.

No estudo de LASHEEN *et al.* (2011), a casca de laranja foi submetida a um tratamento com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a fim de remover íons  $\text{Ca}^{+2}$ . Foi avaliada a capacidade de remoção de íons de Cádmio – Cd (II), Cobre – Cu (II) e Chumbo – Pb (II), e os autores concluíram que a modificação realizada com  $\text{HNO}_3$  favoreceu a adsorção de todos os metais testados, alcançando uma percentagem de remoção de 96,3% para Pb (II) > 93,3% para o Cu (II) > 85% para o Cd (II), e capacidade de remoção de 13,7 mg/g para o Cd (II), 15,27 mg/g para o Cu (II) e 73,53 mg/g para o Pb (II).

SHAN *et al.* (2012) investigaram a remoção de íons de molibdênio (VI) de solução aquosa na presença de Rênio, usando casca de laranja carregada com Zr (IV), La (III), Ce (III) e Fe(III). Segundo os autores o gel formado no produto da modificação exibiu seletividade para o molibdênio, e o carregamento que apresentou maior eficiência foi o Zr (IV), atingindo em torno de 99% de remoção. O comportamento da adsorção seguiu o modelo de Langmuir. A cinética foi estudada em diferentes temperaturas, e, a partir da análise termodinâmica, os autores concluíram que o processo é endotérmico. A cinética seguiu o modelo de pseudo segunda ordem.

GÖNEN e SERIN (2011) investigaram a utilização da casca da laranja para remoção de Ni (II). Para esse estudo, a casca da laranja foi lavada com água destilada e secada em forno a

100 ± 2°C, depois, o material seco foi triturado e peneirado para obtenção de partículas de 1,8 mm de tamanho. Nenhum outro tratamento adicional foi utilizado. Os autores realizaram experimentos a temperatura ambiente (25°C). Foi constatado que valor de pH ótimo para adsorção do Ni (II) na casca de laranja também é 5,0. Os dados observados foram ajustados segundo o modelo de isoterma de Langmir, e a capacidade de adsorção calculada foi de 62,3 mg-Ni(II)/g de adsorvente.

LIANG *et al.* (2011) estudaram a adsorção de íons de chumbo e zinco em partículas menores que 0,45 mm de biomassa de laranja. Neste estudo, a biomassa foi tratada com solução 1% NaOH em etanol e depois utilizaram ácido acético mercapto (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S), a fim de converter os seus grupos hidroxilos abundantes em grupos mercaptos que, segundo os autores, têm uma elevada afinidade para os íons de metal. No estudo do pH em meio ácido, os autores mostraram que, na adsorção do zinco, a eficiência passou de 18% no pH 2 e para 83% em pH 5 e 6. Para o chumbo, a variação de pH não mostrou influencia, apresentando-se próximo de 100% de eficiência em todos os pH de meio ácido testados – de 2,5 a 5. A cinética de adsorção atingiu o equilíbrio muito rapidamente, em 30 minutos no máximo e foi melhor representada pelo modelo de pseudo segunda ordem. A isoterma de adsorção foi bem representada tanto pelo modelo de Langmuir quanto pelo modelo de Freundlich.

FENG *et al.* (2011) estudaram a remoção de Pb (II), Ni (II) e Cd (II) a partir de uma modificação complexa casca de laranja com Hidróxido de Cálcio, Ácido Nítrico, Acrilato de Metilo e Nitrato de Amônio Cérico, a fim de produzir um copolímero enxertado. Com isso, os autores obtiveram uma eficiência de remoção muito próxima a 100%. A cinética seguiu modelo de pseudo segunda ordem. O modelo de Langmuir ajustou bem os dados de equilíbrio de adsorção. O pH ótimo também foi 5. O estudo termodinâmico mostrou um valor negativo para a energia livre de Gibbs, indicando que o processo foi espontâneo.

FENG *et al.* (2010) empregaram casca de laranja modificada com Hidróxido de Sódio (NaOH), e mostraram que os resultados mostraram um aumento de 1,3 vezes da remoção de íons de cobre (II) de solução aquosa, e um valor 9 vezes menor do carbono orgânico total do efluente tratado com casca de laranja modificada em comparação ao emprego da casca de laranja *in natura*.

Em todos estes trabalhos foi possível observar quão importante é a modificação química para o mecanismo de troca iônica na adsorção de metais pela casca de laranja, bem como, a influência que o pH do meio, da concentração inicial do contaminante e da dosagem do adsorvente.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Beneficiamento do Resíduo do Suco de Laranja

O resíduo da produção do suco de laranja que foi utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido por restaurantes localizados na cidade de Aracaju-SE. Os resíduos foram acondicionados em sacos plásticos e levados ao Laboratório de Pesquisa em Alimentos do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (LPA/ITP), onde foram, manualmente, removidas as cascas das laranjas. Em seguida, essas cascas foram lavadas com água corrente e secas convectivamente à temperatura de 35 °C. A secagem foi conduzida por 72 horas, até peso constante. Posteriormente, o material seco foi triturado em moinho de facas e armazenado ao abrigo da luz.

As cascas de laranjas trituradas foram classificadas pelo método clássico de peneiramento, utilizando peneiras padronizadas agrupadas em ordem decrescente de baixo para cima, ou em ordem crescente de diâmetro de abertura (0,25; 0,30; 0,425; 0,50 e 0,60 mm). O material utilizado foi o material retido entre a peneira de 0,425 e 0,50 mm.

A partir deste ponto, será chamado de casca de laranja *in natura* o material que passou pelas etapas de beneficiamento supracitadas.

### 3.2. Tratamento da Casca da Laranja

Foram realizadas duas diferentes metodologias de pré-tratamento da casca da laranja, com o objetivo de modificar quimicamente a superfície de adsorção do material.

- Tratamento com NaOH

A casca da laranja seca e triturada foi submetida a um procedimento de desprotonamento com NaOH, como foi realizado em Feng *et al.* (2010). Para este fim, uma determinada massa do material foi tratada numa proporção 1: 1 m/m com solução NaOH (0,1 mol/L), solução durante 24 h. Após decantação, foi realizada a filtração e a biomassa modificada foi lavada com água destilada até que o valor do pH da solução atinja o valor 7,0. Depois, o material foi secado em estufa à temperatura de 50 °C durante 24 horas ou atingir peso constante.

- Tratamento com Ácido Nítrico HNO<sub>3</sub>

O tratamento com Ácido Nítrico para protonamento da casca da laranja foi realizado como proposto por LASHEEN *et al.* (2011). A protonação foi realizada por imersão a casca *in natura* em uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol/L, na proporção de 10 g de casca/L de solução, durante 6 horas. Depois, foi realizada uma lavagem com água duplamente deionizada, e o material foi secado em estufa à temperatura de 50 °C durante 24 horas ou atingir peso constante.

### 3.3. Caracterização do Material Adsorvente

#### 3.3.1. Caracterização Física das Partículas

A caracterização das partículas foi realizada em relação à massa específica aparente do conjunto de partículas (*bulk*) e real do material. Essas determinações foram feitas a partir de uma determinada massa de material pesada em uma balança semi analítica e adicionada cuidadosamente numa proveta de 25 mL. Foi observado o volume ocupado pela biomassa e, em seguida, adicionou-se 15 mL de água destilada na proveta e foi feita a leitura do nível atingido pela água na proveta, indicando o volume, em mL, ocupado pelo conjunto água-biomassa.

A massa específica aparente *bulk* da biomassa ( $\rho_{ap}$ ) foi determinada mediante a Equação 10 a seguir:

$$\rho_{ap} = \frac{m_b}{V_{m.obs}} \quad (10)$$

onde  $m_b$  é a massa de biomassa utilizada no teste; e  $V_{m.obs}$  é o volume ocupado pela biomassa observado na proveta.

E a massa específica real da biomassa ( $\rho_{real}$ ) foi determinada a partir da Equação 11 a seguir:

$$\rho_{real} = \frac{\rho_{ap}}{(1-\varepsilon)} \quad (11)$$

onde  $\rho_{ap}$  é a massa específica aparente e  $\varepsilon$  é a fração de vazios.

A fração de vazios ( $\varepsilon$ ) da biomassa será determinada usando a Equação 12 a seguir:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{água}}}{V_{m.\text{obs}}} \quad (12)$$

onde  $V_{\text{água}}$  é o volume ocupado pela massa de biomassa adicionada na proveta.

### Área específica da casca da laranja

A determinação da área específica foi realizada através de adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Como pré-tratamento, a amostra foi mantida sob atmosfera de vácuo e temperatura de 60° C, durante 4 horas. Depois, dentro de um capilar, realizada a adsorção de Nitrogênio a temperatura de -195,8 °C.

### 3.3.2. Composição Química da Biomassa

#### Teor de Umidade da Biomassa

O teor de umidade da biomassa foi determinado conforme o procedimento descrito na norma padrão ASTM E1756-01. A amostra úmida foi submetida a um procedimento de secagem em estufa a 105 °C durante 24 horas e, então, o teor de umidade foi determinado segundo a Equação 13.

$$\% \text{ umidade} = \frac{(\text{massa úmida} - \text{massa seca}) \times 100\%}{\text{massa úmida}} \quad (13)$$

#### Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas ou resíduo mineral fixo foi realizada seguindo o procedimento padrão da norma ASTM Standard Method Number E1755-01 “Standard Method for the Determination of Ash in Biomass”. A amostra foi incinerada em um forno mufla a 550 °C durante 3 horas, e o teor de cinzas foi determinado pela razão entre a massa de cinzas e a massa seca da amostra, conforme Equação 14.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{\text{massa de cinzas} \times 100\%}{\text{massa da amostra} \times \left(1 - \frac{\% \text{ umidade}}{100}\right)} \quad (14)$$

### Determinação de Lipídios

A determinação de lipídios foi realizada pelo método de extração de lipídios com solvente a quente, usando o extrator soxlet. Primeiro o conteúdo lipídico foi extraído com o solvente éter de petróleo, em seguida, o solvente foi eliminado e, por fim, a massa de lipídio extraído foi quantificada por pesagem e o teor de lipídeo determinado segundo Equação 15.

$$\% \text{ lipídios} = \frac{\text{massa de lipídios} \times 100\%}{\text{massa da amostra} \times \left(1 - \frac{\% \text{ umidade}}{100}\right)} \quad (15)$$

### Determinação de Carboidratos

A determinação de carboidratos foi realizada com a amostra livre de lipídeos. 5 mL de água e 5 mL de ácido clorídrico foi colocado em ebulição em um banho quente por 3 horas a contar a partir do início da ebulição. Depois de esfriar a solução foi neutralizada com hidróxido de sódio a 40%, com auxílio de papel indicador. Num balão volumétrico de 250 mL foi colocada a amostra e completado o volume com água. Depois, foi realizada uma filtração em papel de filtro seco para um frasco Erlenmeyer de 300 mL. O filtrado foi transferido para uma bureta de 25 mL. Num balão de fundo chato de 250 mL foi adicionado 10 mL cada uma das soluções de Fehling A e B, adicionando 40 mL de água. O balão foi aquecido e a solução da bureta foi adicionada, às gotas, sobre a solução do balão em ebulição, agitando sempre, até que esta solução passe de azul a incolor (no fundo do balão foi formado um resíduo vermelho de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). O percentual de carboidrato foi determinado segundo Equação 16.

$$\% \text{Carboidratos} = \frac{100 \times A \times a}{P \times p} \quad (16)$$

A= n° de mL da solução de P g da amostra

a= n° de g de glicose correspondente a 10 mL das soluções de Fehling

P= massa da amostra em g

V= n° de mL da solução da amostra gasto na titulação

### Determinação de Proteínas

A determinação de proteínas foi realizada por meio do Método Kjeldahl modificado onde o  $\text{CuSO}_4$  é usado como catalisador. O método determina o nitrogênio total em material

livre de nitrato em farinhas, grãos e cereais coadjuvantes. A amostra é digerida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o N é convertido em NH<sub>3</sub>, a qual é destilada e titulada.

A amostra foi adicionada ao tubo digestor com a mistura catalítica de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Água, com elevação gradual da temperatura até 380 °C. Após a digestão foi realizada a destilação da amônia acrescentando-se ao produto digerido NaOH 50% e água deionizada e acoplado-se na ponta do digestor um frasco contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e água deionizada. O produto destilado foi titulado com NaOH 1,0 N e indicador vermelho de metila. O teor de proteína foi determinado conforme Equação 17.

$$\% \text{ Proteína} = \frac{(VB-VL) \times N \times 1,4007 \times f}{\text{massa da amostra} \times \left(1 - \frac{\% \text{ umidade}}{100}\right)} \quad (17)$$

Onde:

VB = mL gastos de NaOH 0,1 mol/L na titulação da prova branco;

VL = mL gastos de NaOH 0,1 mol/L na titulação da amostra;

N = normalidade da solução de NaOH usado na titulação;

1,4007 = peso molecular do Nitrogênio em miligramas;

f = 6,25 = fator de conversão de nitrogênio para alimentos em geral;

#### Caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície da casca de laranja

Os grupos funcionais da superfície foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) no equipamento Cary 630 (Agilent Technologies). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### **3.4. Procedimento Analítico para Quantificação de Bário**

As quantificações das concentrações de bário foram realizadas em Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP-OES) da marca VARIAN/AGILENT, Modelo 720-ES. O limite de quantificação é de 0,004 mgBa/L.

### 3.5. Testes de Adsorção

#### 3.5.1. Procedimento Experimental

Os testes de adsorção foram realizados em reator batelada, que foi um béquer, sob agitação constante de  $300 \pm 5$  rpm, fornecida por um agitador mecânico de três pás, a temperatura ambiente.

As soluções de bário utilizadas nos testes foram preparadas a partir do Cloreto de Bário sólido ( $\text{BaCl}_2$ ) dissolvido em água deionizada.

Inicialmente, foi preparada uma solução contendo 500 mg de Bário em 1L água deionizada. Esta solução foi dividida em dez béqueres de 250 mL, onde cada um recebeu 100 mL da solução. Todos os béqueres também receberam a mesma quantidade de casca de laranja, porém, em cada um deles, o ensaio foi realizado durante diferentes tempos de contato (1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; 20; 30; e 60 min). Ao final de cada ensaio, o conteúdo do béquer foi filtrado em papel filtro e armazenado para posterior determinação de quantidade de bário remanescente na solução. Este teste preliminar foi realizado com 2, 3, 4, 5, 6 e 7 g de casca de laranja como adsorvente. E, a partir dos resultados encontrados, foi escolhida a dosagem de massa de casca de laranja para mantê-la fixa nos testes posteriores.

A concentração de bário na biomassa, ao longo do tempo, foi determinada conforme a Equação 18.

$$q_e = \frac{(C_i - C_0) \times V}{m_{ad}} \quad (18)$$

onde:

$C_i$  é a concentração de bário na fase líquida, no instante inicial;

$C_0$  é a concentração de bário na fase líquida no instante t qualquer;

V é o volume total da solução líquida;

$m_{ad}$  é a massa do adsorvente.

#### 3.5.2. Matriz Experimental

A matriz experimental foi delineada a partir de um planejamento de experimentos fatorial completo, onde foram consideradas como variáveis de entrada, ou fatores do planejamento, a concentração inicial de bário na solução e pH do meio, em dois diferentes níveis, e com três réplicas no ponto central, totalizando 7 ensaios. Na Tabela 6 encontram-se os valores dos níveis que foram estudados, e seus códigos.

Tabela 6 - Matriz do Planejamento Experimental 2<sup>2</sup> completo com três réplicas no plano central para desenvolvimento do estudo de adsorção de íons de Bário.

ENSAIO	pH (x <sub>1</sub> )	Concentração Inicial (x <sub>2</sub> )
1	3 (-1)	200 (-1)
2	3 (-1)	800 (1)
3	7 (1)	200 (-1)
4	7 (1)	800 (1)
5	5 (0)	500 (0)
6	5 (0)	500 (0)
7	5 (0)	500 (0)

Nessas condições, foram mantidas fixas em todos os ensaios a temperatura, que foi ambiente, o tamanho da partícula da casca da laranja e a massa de adsorvente utilizada.

As variáveis de saída avaliadas ou as respostas a serem consideradas foram a capacidade de adsorção do bário e sua porcentagem de remoção.

### 3.6. Modelagem Matemática

Os Modelos de Cinética de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem foram testados aos dados de capacidade de adsorção por tempo. Para os dados de equilíbrio, Modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados.

A modelagem matemática foi realizada utilizando a ferramenta de regressão não linear do programa Statistic versão 7.0, onde o ajuste dos dados nas curvas propostas é realizado pelo método de mínimos quadrados que se baseia na minimização do erro quadrado entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo, como apresentado na Equação 19:

$$erro = \sum (y_i^{exp} - y_i^{est})^2 \quad (19)$$

A avaliação do ajuste dos dados foi determinada pelo coeficiente de correlação R<sup>2</sup>, definido segundo a Equação 20.

$$R^2 = 1 - \frac{SQRes}{SQT_c} \quad (20)$$

onde, SQRes é a soma da variação dos resíduos devido aos erros de ajustamento e SQT<sub>c</sub> é a soma da soma de quadrados devida à variação total e a soma da variação dos resíduos, assim, quanto mais próximo ao valor 1, melhor é o ajuste dos dados (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Para avaliar a qualidade do ajuste dos modelos, foram avaliados a partir da variância do modelo em relação à variância dos dados experimentais, com comparação dada pelo valor de F de Fisher calculado e tabelado, a partir da construção da Tabela de Análise de Variância - ANOVA -, considerando 95% de grau de confiança.

### **3.7. Estudo das Modificações Químicas na Superfície da Casca da Laranja.**

A análise do efeito das modificações da superfície da casca da laranja foi realizada seguindo as condições estabelecidas nos ensaios do planejamento de experimento conforme foi descrito para o estudo do efeito do pH e da concentração inicial.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização do Adsorvente

#### 4.1.1. Caracterização Física da Casca da Laranja

A casca da laranja *in natura*, como foi denominado o material que não passou por nenhum tratamento químico de modificação de superfície, mostrou-se um material de baixa massa específica e com baixíssima área superficial de poros, como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 - Características física e química da casca da laranja *in natura*.

Propriedade	Valores	Fernandez et al., 2014
Massa Específica Aparente	$377,91 \pm 8,00 \text{ kg. m}^{-3}$	
Massa específica real do sólido	$659,96 \pm 8,56 \text{ kg. m}^{-3}$	
$S_{BET}^1$	$0,314 \text{ m}^2/\text{g}$	$1,1 \text{ m}^2/\text{g}$
$Vp^2$	$2,759 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$	$1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$

<sup>1</sup>Área específica calculada pela metodologia de BET por adsorção de nitrogênio.

<sup>2</sup>Volume total de poro.

O experimento executado de adsorção de nitrogênio para caracterização dos poros da superfície, mostrou que a casca da laranja possui uma superfície heterogênea, pois, apresentou isoterma de adsorção na forma do tipo 2, de acordo com a classificação IUPAC, o que é típico para os sólidos não porosos, porém a presença da histerese na curva de dessorção, que é típica em isotermas do tipo 4 e 5, sugere que existem poros em formato de fendas (Fernandez *et al.*, 2014). A curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na casca da laranja pode ser observada na Figura 6.

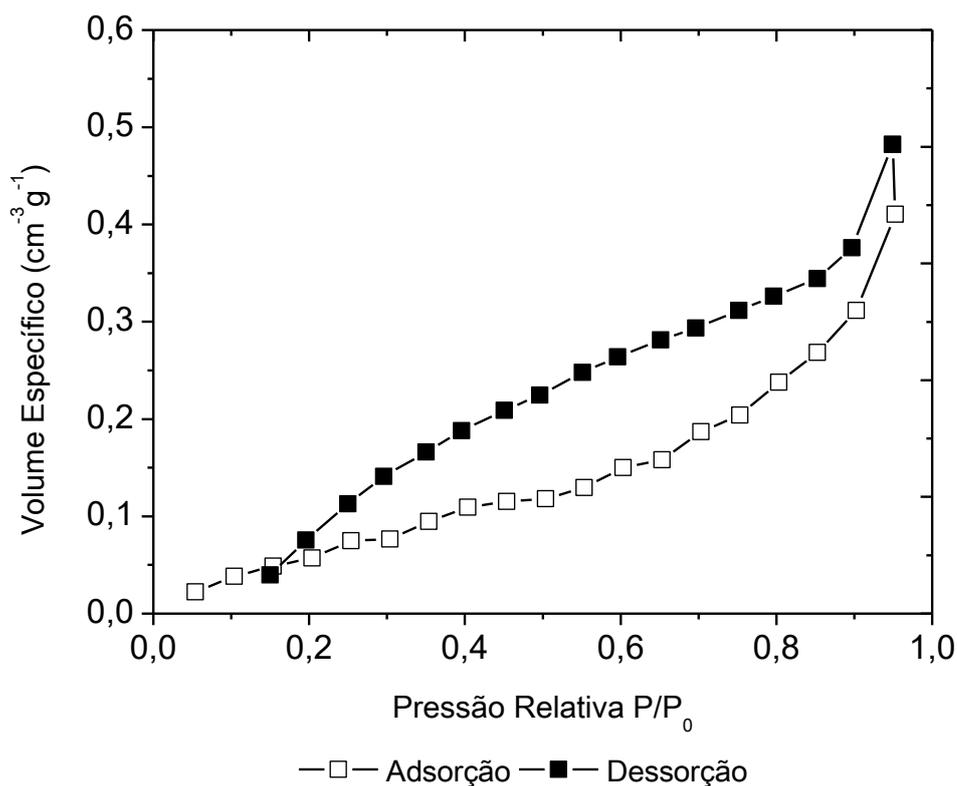


Figura 6 - Curva de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> na casca de laranja.

#### 4.1.2. Caracterização Química da Casca da Laranja

Como pode ser observada na Tabela 8, a maior parte da casca da laranja é formada por fibras, que é o que se espera de casca de frutos e vegetais, em geral. Cerca de 40% da composição do material deste estudo é fibra, que deve estar dividido entre pectina, celulose, hemicelulose e lignina. Em média 21,25% é água livre, água de formação e compostos voláteis, como o óleo essencial da casca da laranja e 4,25% é formado por minerais, determinados na análise de cinzas. Os carboidratos, proteínas e lipídeos representam 13,59%, 10,91% e 9,8%, respectivamente.

Tabela 8 – Caracterização química da casca da laranja.

Propriedade	Valores
Teor de Umidade e Voláteis	21,25 ± 0,068%
Cinzas	4,25 ± 0,03%
Carboidrato	13,59 ± 0,08%
Proteína	10,91 ± 0,07%
Lipídeo	9,8 ± 0,1%
Fibras	40,2 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Calculado por diferença.

#### 4.1.3. Espectroscopia de absorção de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de adsorção na região do infravermelho confirmou a presença dos principais grupos funcionais disponíveis nas superfícies das cascas da laranja *in natura* e modificadas por NaOH e HNO<sub>3</sub>. Os grupos identificados foram semelhantes aos que foram apresentados por DJILANI *et al.* (2012), FENG *et al.* (2010) e LASHEN *et al.* (2011).

Na casca de laranja *in natura*, uma banda larga e intensa em 3257 cm<sup>-1</sup>, característico de vibrações de grupos hidroxilas e picos na banda de vibrações simétricas e assimétricas de C-H de moléculas alifáticas (2903 – 2851 cm<sup>-1</sup>) foram observados. Segundo Feng *et al.* 2010, as hidroxilas podem corresponder à composição das moléculas de celulose, hemicelulose, pectina, lignina e, também, de água absorvida. Já a presença das ligações C-H pode ser atribuída aos grupos metil (CH<sub>3</sub>), metileno (CH<sub>2</sub>) e metoxi (CH<sub>3</sub>O) que aparecem como substituintes nos anéis aromáticos das moléculas de lignina e pectina.

Na região entre 2111 – 1899 cm<sup>-1</sup> foram observados harmônicas ou frequência de combinação comuns na presença de anéis aromáticos. Os picos em 1735 e 1602 cm<sup>-1</sup>, indicam a presença de ester carbonil (C=O) e ligações do grupo iônico COO<sup>-</sup>, respectivamente, presentes nos ácidos carboxílicos (COOH) e nos ésteres (COOCH<sub>3</sub>), típicos da molécula pectina (Djilani *et al.* 2012).

Picos observados entre 1420 – 1237 cm<sup>-1</sup> representam as bandas de vibração simétrica e assimétrica do COO<sup>-</sup> e do CO<sup>-</sup> em grupos iônicos carboxílicos e anéis aromáticos e fenólicos (Lashen *et al.* 2011). O pico intenso em 1008 pode ser atribuído à vibração dos grupos C-O e C-O-C dos ácidos carboxílicos e álcoois (FENG *et al.* 2010; DJILANI *et al.* 2012). As vibrações presentes na região entre 900 – 650 cm<sup>-1</sup> correspondem à deformação fora do plano

de C-H da conformação dos anéis aromáticos (DJILANI *et al.* 2012). O espectro obtido está apresentado na Figura 7.

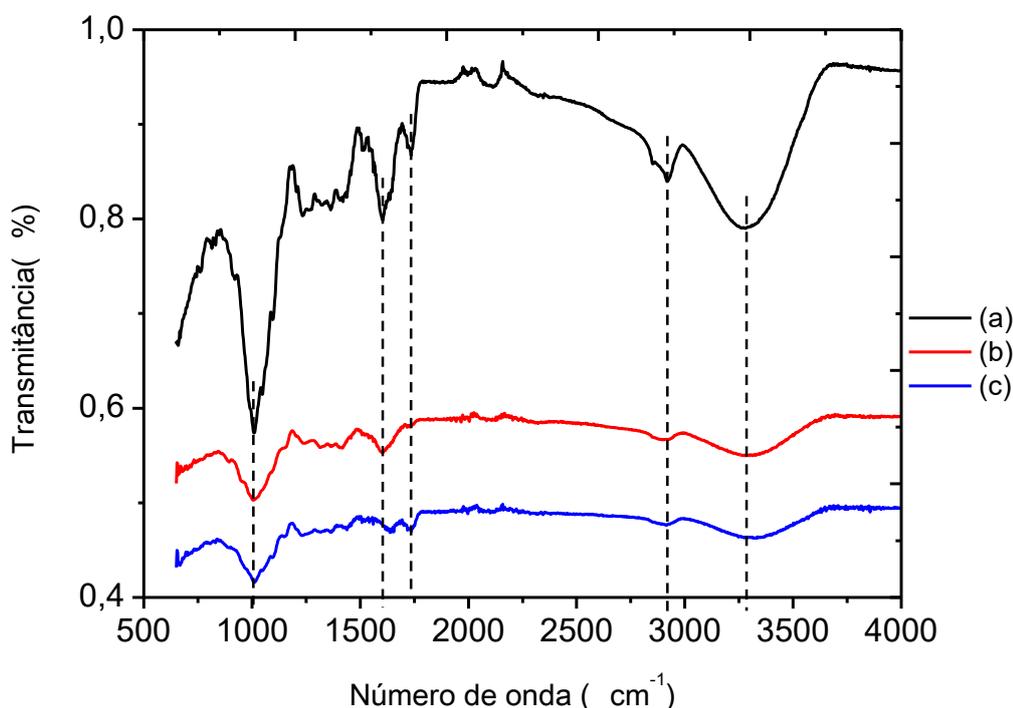


Figura 7 - FTIR da casca da laranja *in natura* (a), casca da laranja modificada com NaOH (b) e casca de laranja modificada com HNO<sub>3</sub> (c).

No espectro obtido para a casca de laranja modificada com o ácido nítrico, foram observados a presença dos mesmos picos observados na casca de laranja sem modificação, porém, com menor intensidade de absorção, o que pode ser atribuído a solubilização de parte dos compostos presentes na casca da laranja, como a lignina e a pectina, além dos pigmentos solúveis em água que conferiam a cor da casca da laranja, como pôde ser observado durante o experimento da modificação.

No espectro obtido para a casca da laranja modificada com o hidróxido de sódio, observou-se a diminuição na intensidade do pico das hidroxilas em 3257 cm<sup>-1</sup>, bem como, o enfraquecimento do pico em 1735 cm<sup>-1</sup>, comparando ao espectro obtido com a casca de laranja modificada com Ácido Nítrico. As hidroxilas podem ter diminuído por consequência da solubilização de outros compostos orgânicos, porém, segundo FENG *et al.* (2010), o enfraquecimento do pico 1735 cm<sup>-1</sup> indica que os grupos metil éster foram hidrolisados com NaOH e o grupo éster foi convertido em carboxílico iônico, confirmado pelo aumento da intensidade dos picos em 1735 cm<sup>-1</sup> (C=O) e 1636 cm<sup>-1</sup> (COO<sup>-</sup>) no espectro da casca da laranja modificado com NaOH.

## 4.2. Efeito da dosagem do adsorvente

Os experimentos realizados variando a quantidade de casca de laranja entre 2 e 7 g em 100 mL de água contendo inicialmente 500 mgBa/L, mostraram um aumento na remoção de bário de  $58 \pm 2$  % para  $80 \pm 3$  %, como pode ser observado na Figura 9.

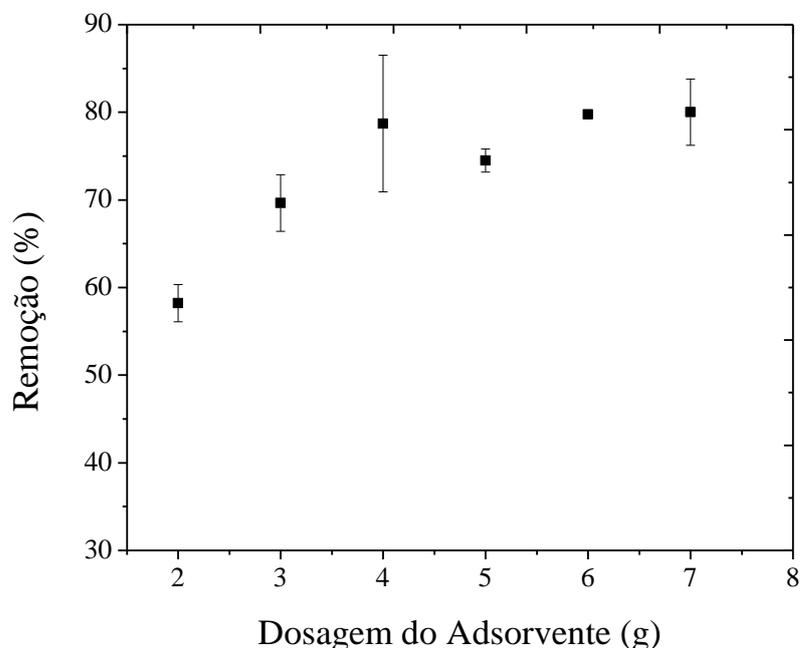


Figura 8 - Remoção de íon de Bário com variação de quantidade de adsorvente. Concentração inicial de 500 mgBa/L.

A variação da quantidade de adsorvente na solução influencia diretamente na remoção do íon, pois está relacionada com a disponibilidade de sítios ativos para a ligação com os íons (TORAB-MOSTAEDI *et al.*, 2011). A partir das médias e dos desvios calculados para cada dosagem, o Teste Estatístico de Turkey com 95% de confiança sugeriu que há significância estatística na variação de 2 para 3 g de adsorvente, que apresentaram aumento na remoção percentual de bário de  $58 \pm 2$  % para  $70 \pm 3$  %, respectivamente. Entretanto, a variação da remoção de bário com o emprego das dosagens acima de 3 g da casca da laranja, não apresentou significância para explicar a variação do percentual de remoção de bário que foi de  $70 \pm 3$  % para  $80 \pm 3$  %. Assim, para os demais experimentos realizados nesse trabalho foi mantida fixa a dosagem de 3 g de adsorvente em 100 mL de solução.

## 4.2. Cinética de Adsorção

Como pode ser observado na Figura 9, a transferência de bário da solução para a superfície da casca de laranja apresentou uma cinética muito rápida, atingindo o equilíbrio com apenas 10 minutos de tempo de contato. Entre 0 – 3 minutos ocorreu uma acentuada transferência, e depois, de 3 a 10 minutos, o aumento da adsorção ocorreu gradualmente até atingir o equilíbrio. Esse comportamento é esperado uma vez que, nos instantes iniciais, os sítios de adsorção estão completamente disponíveis, e, nos instantes posteriores, os íons remanescentes sofrem repulsão dos íons que já foram adsorvidos na superfície do adsorvente GONEN e SERIN (2011).

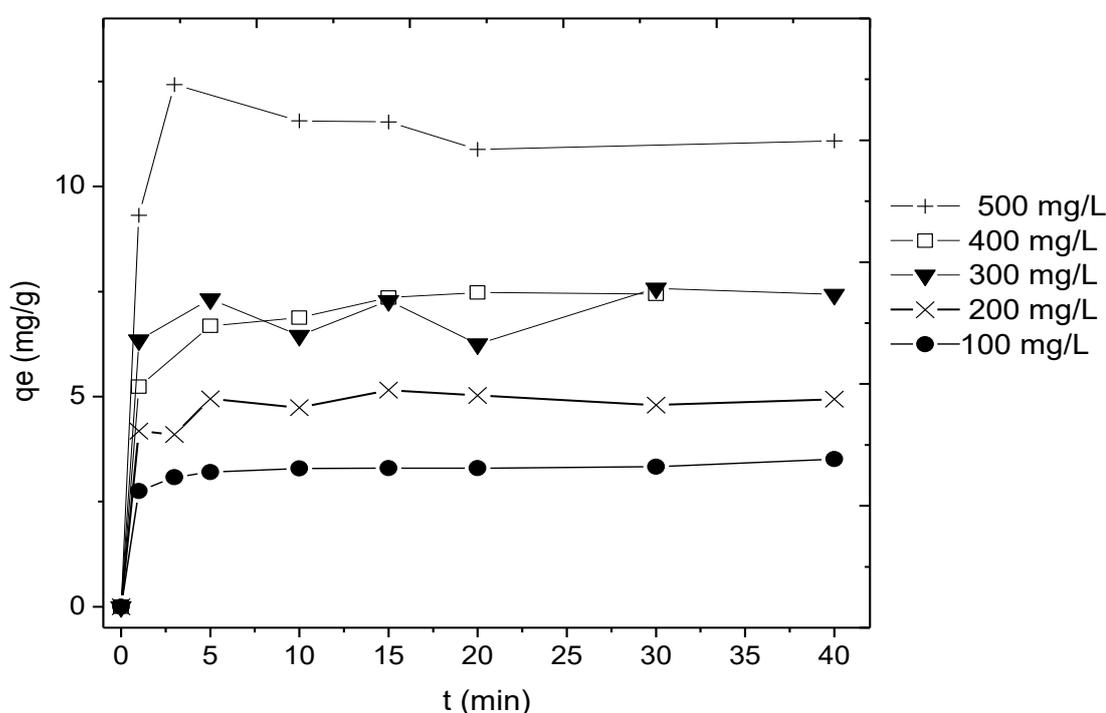


Figura 9 - Cinética de adsorção do bário com diferentes concentrações iniciais: de 100 a 500 mg/L. Massa de adsorvente: 3,0 g.

Segundo GONEN e SERIN (2011), uma adsorção rápida dos poluentes e estabelecimento do equilíbrio durante um período curto representa a eficiência do adsorvente para a sua utilização no tratamento de águas residuais. Em seu trabalho, os autores mostraram que a adsorção de Ni (II) na superfície da casca da laranja atingiu o equilíbrio em apenas 14 minutos de tempo de contato. LASHEN *et al.* (2011) também mostraram que a adsorção na

casca de laranja de outros íons bivalentes, Cd (II), Cu (II) e Pb (II), apresentam cinética rápida, alcançando o equilíbrio em 10 minutos de tempo de contato.

Os modelos matemáticos testados para descrever os dados obtidos neste trabalho apresentaram de um bom coeficiente de ajuste ( $R^2$ ) e baixos valores da Soma Quadrática dos Desvios ( $S_r^2$ ). Na Tabela 9 estão apresentados os valores calculados das constantes cinéticas de primeira e segunda ordem,  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente, e das capacidades de adsorção ( $q_e$ ) estimadas pelos modelos para todas as concentrações estudadas. Os valores de  $R^2$  apresentados pelo Modelo de Pseudo Segunda Ordem foram maiores dos quais foram apresentados pelo Modelo de Pseudo Primeira Ordem, o que sugere que o passo limitante da velocidade do processo pode ser sorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre íons da solução e íons presentes no adsorvente, como observado por FENG *et al.*, (2011).

Tabela 9 - Parâmetros calculados para cinética adsorção de Ba (II) em casca de laranja segundo os Modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem.

$C_0$ (mg/L)	Modelo de Pseudo Primeira Ordem				Modelo de Pseudo Segunda Ordem			
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$S_r^2$ (mg/g) <sup>2</sup>	$k_2$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ mg/g	$R^2$	$S_r^2$ (mg/g) <sup>2</sup>
100	1,8±0,2	3,29±0,04	0,988	0,0963	1,2±0,2	3,38±0,03	0,996	0,0309
200	1,9±0,4	4,8±0,1	0,961	0,698	0,8±0,3	4,96±0,1	0,976	0,439
300	2,1±0,7	5,9±0,2	0,943	1,543	1±1	6,0±0,2	0,943	1,544
400	1,4±0,2	8,2±0,1	0,988	0,581	0,31±0,04	8,42±0,08	0,996	0,169
500	1,7±0,2	11,5±0,2	0,984	1,56	0,5±0,2	11,6±0,3	0,968	3,078

Outros autores como SHAN *et al.* (2011) e LASHEN *et al.* (2011) também determinaram que o Modelo de Pseudo Segunda Ordem representa bem a cinética de adsorção do íon metálico na superfície de casca de laranja, assumindo que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado de sítios não ocupados (LASHEN *et al.*, 2011), assim, a reação de um íon bivalente de metal (M) ligando-se a dois sítios livres monovalentes na superfície (S) pode ser explicada pela equação 21.



### 4.3. Isoterma de Adsorção

A capacidade de adsorção de bário na superfície da casca da laranja aumentou gradualmente com o aumento da concentração de bário na solução inicial. Os experimentos foram realizados com concentrações iniciais de 100 até 500 mgBa/L, e as capacidades de adsorção foram de 3,3 a 11,3 mgBa/g de adsorvente. Os dados experimentais não alcançaram um patamar de equilíbrio, ou uma capacidade de adsorção máxima dentro do intervalo de concentração estudado. Essa capacidade de adsorção máxima foi estimada pelo Modelo de Isoterma de Langmuir,  $q_e = 15 \pm 3$  mg/g. Todavia, o modelo de isoterma de Freundlich apresentou um ajuste mais adequado aos dados experimentais, como pode ser observado na Figura 10.

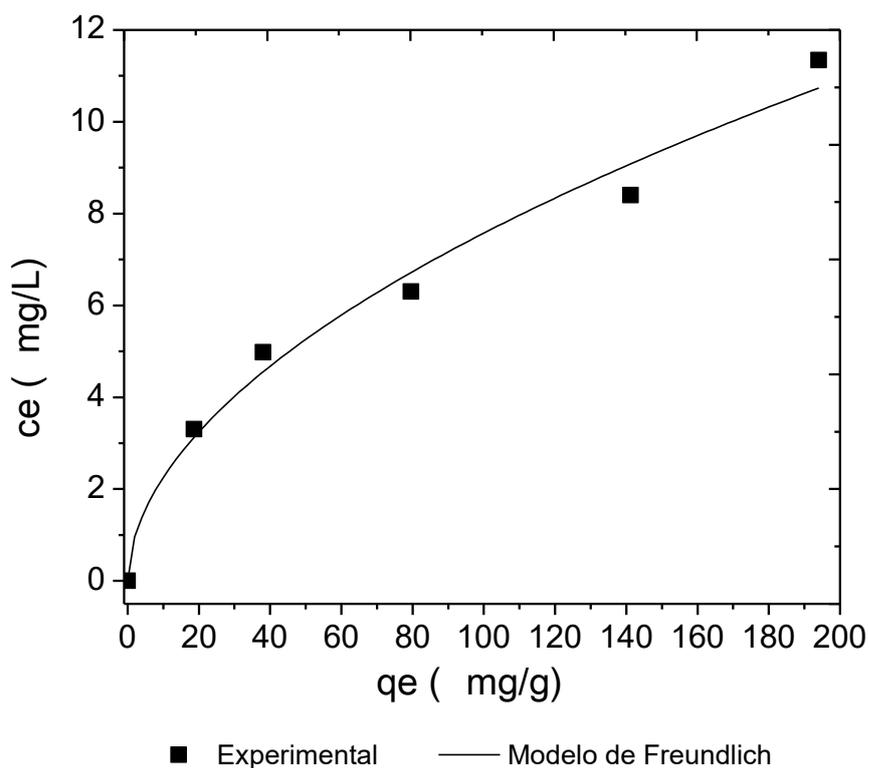


Figura 10 - Isoterma de equilíbrio de adsorção de Ba (II) em casca de laranja. Concentração de Equilíbrio ( $c_e$ ) versus Capacidade de adsorção de equilíbrio ( $q_e$ ). Massa de adsorvente: 3,0 g. Tempo de experimento: 30 min.

Neste estudo, do processo de adsorção de Ba (II) em casca de laranja, o modelo que apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, com maior coeficiente de correlação, foi o Modelo de Freundlich, ( $R^2 = 0,982$ ) que sugere uma adsorção reversível em superfície heterogênea com possibilidade de formação de mais de uma camada (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014). A constante do modelo calculada foi  $k = 0,7 \pm 0,2 \text{ mg}^{-1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$  e a intensidade da adsorção foi  $n = 1,9 \pm 0,2$  mg/L. Segundo DURAN *et al.* (2011), o valor de 'n' calculado para este modelo não deve ser maior que 10 e nem inferior à unidade para que se tenha uma adsorção favorável, como foi observado neste trabalho.

O modelo de Isoterma de Langmuir assume que as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios e que cada sítio do adsorvente é capaz de interagir apenas com uma única molécula do adsorbato formando uma monocamada de adsorbato na superfície do sólido (Rangabhashiyam *et al.*, 2014). Esse modelo apresentou  $R^2 = 0,954$ , e suas constantes calculadas foram  $k = 0,011 \pm 0,004 \text{ L/mg}$  e  $q_e = 15 \pm 3 \text{ mg/g}$ .

A Isoterma de Langmuir descreveu, na literatura, a maioria dos casos em que se trabalhou com baixas concentrações iniciais do metal, como GONEM e SERIN (2011) que estudaram a adsorção de íons de níquel com concentrações iniciais entre 10 e 100 mgNi/L. Outros estudos realizados com concentrações iniciais mais elevadas apresentaram melhores resultados com o Modelo de Freundlich, assim como neste trabalho e no trabalho de LASHEN *et al.* (2011), que utilizaram concentrações iniciais variando de 100 a 600 mg/L na aplicação de casca de laranja para adsorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Pb (II).

Um quadro comparativo apresentado na Tabela 10 mostra a capacidade de adsorção em casca de laranja encontrado neste trabalho e valores apresentados na literatura para adsorção de outros íons metálicos, no entanto, vale ressaltar que os trabalhos citados não utilizaram a casca da laranja *in natura*, como foi feito neste estudo. Modificações químicas foram empregadas na casca da laranja por outros autores para melhorar as características físicas e químicas da superfície do adsorvente e, por consequência, aumentar sua capacidade de adsorção.

Tabela 10 - Capacidade de adsorção de íons metálicos em casca de laranja com superfície modificada.

Adsorvato	Agente de Modificação	Capacidade de adsorção (mg/g)	Tempo de Equilíbrio	Referência
Cd (II)	HNO <sub>3</sub>	13,7	30 min	LASHEN <i>et al.</i> (2011)
Cu (II)		15,2		
Pb (II)		73,5		
Pb (II)	Copolimerização por enxerto	476,1	200 min	FENG <i>et al.</i> (2011)
Cd (II)		293,3		
Ni (II)		162,2		
Ni (II)	-	62,89	14 min	GONEN e SERIN (2012)
Cr (III)	NaOH	75,6	500 min	SOUZA <i>et al.</i> (2012)
Cr (II)	Formaldeído	9,4	120 min	LUGO-LUGO <i>et al.</i> (2012)
Fe (II)		18,2		
<b>Ba (II)</b>	-	<b>15 ± 3</b>	<b>10 min</b>	<b>Este estudo*</b>

\*Estimado pelo modelo de Langmuir.

Em estudos de adsorção de bário encontrados na literatura utilizando adsorventes que provinham de materiais minerais e argilo-minerais, o Modelo de Isoterma de Langmuir representou bem todos os sistemas estudados. ANJOS *et al.* (2014); CHAVEZ *et al.* (2010); SAJIH *et al.* (2014); GHAEMI *et al.* (2011) e TORAB-MOSTAEDI *et al.* (2011), consideraram que o a captura do íon deu-se através da troca iônica, o bário substituiu íons naturalmente presentes na superfície do adsorvente. Apesar das diferenças entre os materiais, as capacidades de adsorção obtidas não apresentam grandes distâncias, como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11 - Capacidades de adsorção de bário por adsorventes argilo-mineirais.

Adsorvente	Q <sub>max</sub> (mgBa/g)	Referência
Perlita expandida	2,5	TORAB-MOSTAEDI <i>et al.</i> , 2011
Dolomita	3,9	GHAEMI <i>et al.</i> , 2011
Argila montmorilonita	15,3	CHAVEZ <i>et al.</i> , 2010
Casca de Laranja	<b>15 ± 3</b>	Este estudo*

\*Estimado pelo modelo de Langmuir.

#### 4.4. Efeito do pH da solução e da Concentração Inicial de Bário

O pH da solução é considerado como o parâmetro mais importante no processo de adsorção, pois afeta diretamente a atividade dos grupos funcionais na superfície do adsorvente responsáveis pela captura do metal, e, também, modifica a composição iônica do adsorbato. Já a concentração inicial do adsorbato é o que fornece a força motriz necessária para superar a resistência à transferência de massa entre a solução e o adsorvente (PATHAK *et al.*, 2015). Os resultados encontrados para os experimentos propostos no estudo de influência de pH e concentração inicial do metal na adsorção de íons de bário em casca de laranja estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultado da matriz de experimentos de adsorção de íons de Bário na superfície da casca de laranja *in natura*.

pH	Conc. Inicial (mg/L)	% Remoção	q <sub>e</sub> <i>in natura</i> (mg/g)
7	800	54,05	14,49
7	200	72,22	4,50
3	800	53,62	13,85
3	200	72,67	4,60
5	500	55,38	8,39
5	500	55,87	8,46
5	500	55,98	8,48

Neste trabalho, os resultados do planejamento de experimentos mostraram que a capacidade de adsorção depende apenas da concentração inicial do metal, a variação do pH da solução não apresentou efeito significativo na capacidade de adsorção do metal. Foram considerados significativos os coeficientes que apresentaram  $p < 0,05$  para 95% de confiança, como pode ser observado na Tabela 13 e confirmados pelo teste F determinado na Tabela ANOVA – Tabela 14. A superfície de resposta obtida nestes testes está apresentada na Figura 10.

Tabela 13 - Coeficientes de Regressão do modelo polinomial.

<i>Fator</i>	<i>Coef.</i>	<i>DP*</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
<b>Média</b>	1	2	0,8	0,5
pH	-0,08	0,3	-0,3	0,8
<b>C<sub>0</sub></b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0005</b>	<b>5</b>	<b>0,01</b>
pH.C <sub>0</sub>	1	2	0,6	0,6

\*Desvio Padrão

Tabela 14 - Tabela de análise de variâncias – ANOVA.

<i>Fator</i>	<i>SQ<sup>1</sup></i>	<i>GL<sup>2</sup></i>	<i>F</i>	<i>Prob &gt; F</i>
pH	0,07023	1	0,2	0,7
<b>C<sub>0</sub></b>	<b>92,57647</b>	<b>1</b>	<b>215,6</b>	<b>0,0007</b>
pH.C <sub>0</sub>	0,13567	1	0,1	0,3
Res.	1,28810	3	0,3	0,6
SQ Total	94,07046	6		

<sup>1</sup> Soma dos quadrados

<sup>2</sup> Graus de Liberdade

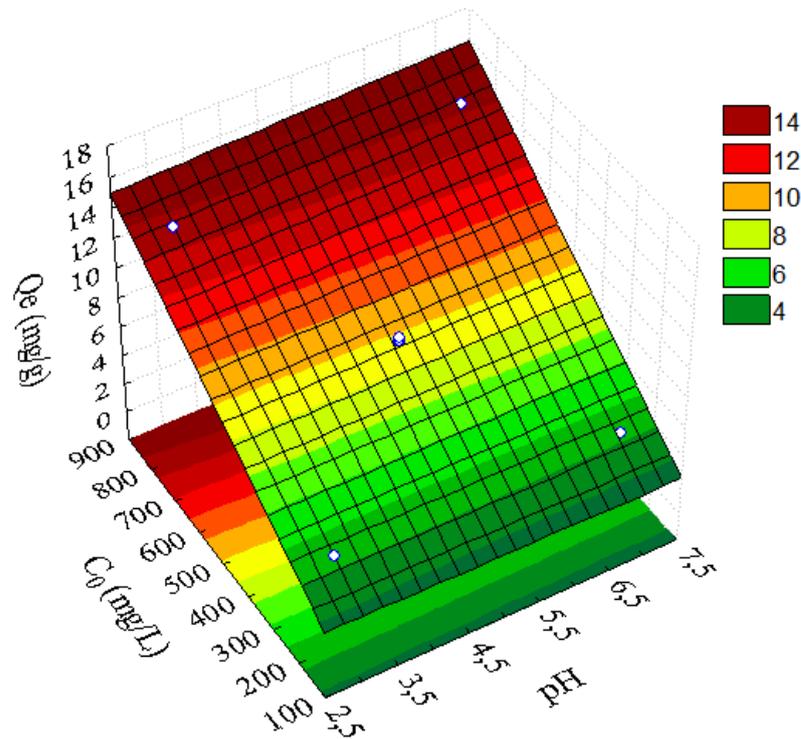


Figura 11 - Superfície de Resposta da Capacidade de Adsorção em função do pH e da Concentração Inicial de Bário.

O pH da solução pode afetar tanto a ionização dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente quanto dos íons de metal. Em pH baixo, mais prótons estão disponíveis e tendem a competir com os íons do metal e, em pH elevados, a concentração de  $H^+$  e, subsequentemente, a superfície do adsorvente carregado negativamente, torna-se mais susceptível a ataque de íon metálico, aumentando assim a capacidade de adsorção do adsorvente (Guyo *et al.*, 2015). Entretanto, esse processo não afetou a capacidade de adsorção de íons de bário na superfície da casca de laranja dentro da variação de pH estudada entre 2 e 7.

#### 4.5. Estudo das Modificações Químicas

##### Modificação com NaOH

A modificação da superfície da casca da laranja com NaOH favoreceu a adsorção de bário em todas as condições estudadas, assim como observado por Feng *et al.* (2010). A remoção do íon do meio aquoso aumentou de 80%, no máximo observado com a casca de laranja *in natura*, para mais de 96%, no mínimo observado com a casca da laranja modificada com NaOH, como pode ser observada na Tabela 14. Em relação à capacidade de adsorção, a

razão entre a capacidade de adsorção da casca de laranja modificada com NaOH e a casca de laranja *in natura* ( $Q_e\text{NaOH}/Q_e\text{natural}$ ) mostra claramente a grandeza da melhoria. Como pode ser observado também na Tabela 15, houve uma razão de crescimento maior que 3 vezes o valor inicial da capacidade de adsorção.

Tabela 15 - Resultado da matriz de planejamento para adsorção e remoção de Bário (II) na superfície da casca de laranja modificada com NaOH.

pH	Conc. Inicial (mg/L)	% Remoção	$Q_e$ NaOH (mg/g)	$Q_e\text{NaOH}/Q_e\text{natural}$
7	800	96,89	49,93	3,45
7	200	99,80	11,95	2,66
3	800	96,33	47,864	3,46
3	200	99,95	12,167	2,64
5	500	99,70	29,034	3,46
5	500	99,54	28,987	3,42
5	500	99,72	29,042	3,46

Essa melhora no desempenho de adsorção do íon de bário pode ser atribuída à conversão do grupo éster em carboxílico iônico, formando um sítio ativo mais forte para a atração do Bário, como foi confirmado pela análise FTIR. A pequena variação que ocorreu entres os valores de remoção de íons metálicos observados não pôde ser explicada nem pela concentração inicial do íon, nem pelo pH, nem pela interação entre as variáveis, como mostra as Tabelas 16 e 17, onde poderiam ser considerados significativos os coeficientes que apresentassem um valor de  $p < 0,05$  para 95% de confiança, ou, pelo Teste F, com  $\text{Prob } F < 0,05$ .

Tabela 16 - Coeficientes de Regressão do modelo linear na análise de percentual de Remoção de íons de Bário (II) por casca de laranja modificada com NaOH.

Fator	Coef.	DP*	t	P
<b>Média</b>	98,84779	0,404155	244,5786	0,000000
<b>pH</b>	0,20076	1,069295	0,1877	0,863055
<b>C<sub>0</sub></b>	-3,26779	1,069295	-3,0560	0,055165
<b>pH.C<sub>0</sub></b>	0,35144	1,069295	0,3287	0,764016

\*Desvio Padrão

Tabela 17 - Tabela de análise de variâncias – ANOVA – Coeficientes de regressão para a remoção de íons em casca de laranja modificada com NaOH.

Fator	SQ <sup>1</sup>	GL <sup>2</sup>	Desvio Médio	F	Prob > F
<b>pH</b>	0,04030	1	0,04030	0,035249	0,863055
<b>C<sub>0</sub></b>	10,67847	1	10,67847	9,339295	0,055165
<b>pH.C<sub>0</sub></b>	0,12351	1	0,12351	0,108019	0,764016
<b>Res.</b>	3,43017	3	1,14339		
<b>SQ Total</b>	14,27246	6			

<sup>1</sup> Soma dos quadrados

<sup>2</sup> Graus de Liberdade

Ao avaliar a capacidade de adsorção nestes experimentos, observou-se que o emprego da casca de laranja modificada com NaOH apresentou uma capacidade máxima de 49,9 mgBa/g de adsorvente, no experimento de maior concentração inicial ( $C = 800$  mg/L), e o menor valor apresentado foi 11,95 mgBa/g no experimento com menor concentração inicial do metal ( $C = 200$  mg/L). Ao comparar estes valores com os valores que foram obtidos empregando casca de laranja in natura, observa-se um resultado 3,4 vezes superior ao resultado inicial, uma vez que, quando os experimentos de adsorção com casca de laranja foram realizados sem modificações químicas, a capacidade máxima calculada pelo Modelo de Langmuir foi de  $15 \pm 3$  mgBa/g de casca de laranja.

A partir da matriz do planejamento experimental pôde-se constatar, novamente, que o pH não se apresentou como uma variável significativa do processo nas condições estudadas. Apenas a concentração inicial do íon apresentou significância estatística na variação dos

resultados obtidos, como pode ser observado na Tabela 18, através do valor de ‘p’, e confirmado no Teste-F pela ANOVA apresentada na Tabela 19. A Figura 13 apresenta as superfícies de resposta desse estudo.

Tabela 18 - Coeficientes de Regressão do modelo linear Capacidade de Adsorção de íons de Bário (II) em casca de laranja modificada com NaOH.

Fator	Coef.	DP*	t	P
<b>Média</b>	<b>29,85403</b>	<b>0,416644</b>	<b>71,65357</b>	<b>0,000006</b>
<b>pH</b>	0,92628	1,102336	0,84029	0,462437
<b>C<sub>0</sub></b>	<b>36,83974</b>	<b>1,102336</b>	<b>33,41969</b>	<b>0,000059</b>
<b>pH.C<sub>0</sub></b>	1,14295	1,102336	1,03684	0,376047

Tabela 19 - Tabela de análise de variâncias – ANOVA – Coeficientes de regressão para a capacidade de adsorção de casca de laranja modificada com NaOH.

Fator	SQ <sup>1</sup>	GL <sup>2</sup>	Desvio Médio	F	Prob > F
<b>pH</b>	0,858	1	0,858	0,706	0,462437
<b>C<sub>0</sub></b>	<b>1357,167</b>	<b>1</b>	<b>1357,167</b>	<b>1116,876</b>	<b>0,000059</b>
<b>pH.C<sub>0</sub></b>	1,306	1	1,306	1,075	0,376047
<b>Res.</b>	3,645	3	1,215		
<b>SQ Total</b>	1362,976	6			

<sup>1</sup> Soma dos quadrados

<sup>2</sup> Graus de Liberdade

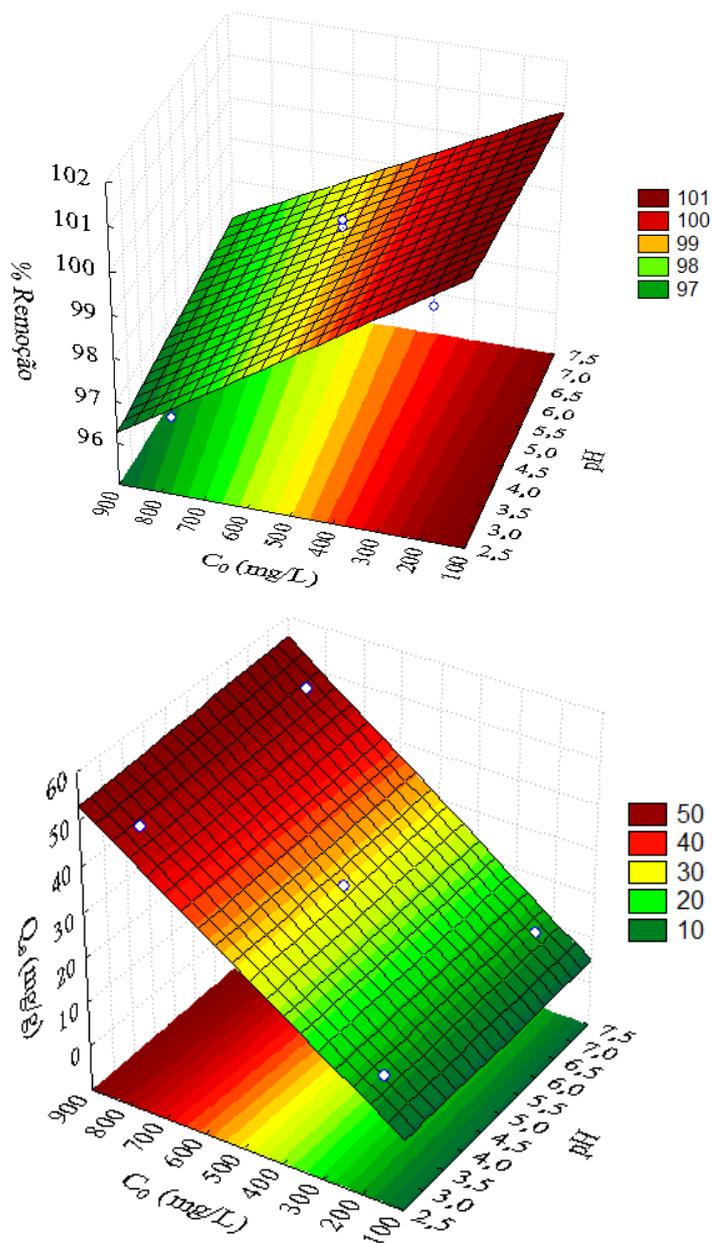


Figura 12 - Superfícies de resposta de % de Remoção e Capacidade de Adsorção ( $Q_e$ ) em função do pH e da Concentração Inicial de Bário para casca de laranja modificada com NaOH.

### Modificação com $HNO_3$

O emprego de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) como agente modificante da superfície da casca da laranja apresentou resultado desfavorável para o processo de adsorção de bário na casca de laranja. O maior percentual de remoção obtido foi de 45,44% no experimento pH 3 e

concentração inicial de 200 mgBa/L, e o menor valor obtido foi de 12,83% no experimento de pH 3 e concentração inicial de 800 mgBa/L.

Em relação à capacidade de adsorção, comparando os resultados obtidos nos experimentos com casca de laranja *in natura* através da razão entre a capacidade de adsorção na superfície modificada e a capacidade de adsorção na casca de laranja não modificada ( $Q_e\text{HNO}_3/Q_e\text{natural}$ ), foi observado que para o nível mais baixo de concentração inicial ( $C = 200$  mg/L), houve um acréscimo médio de 18%. No entanto, para os níveis de concentração médio e superior, a capacidade de adsorção diminuiu em torno de 40% do valor inicial, como pode ser observado através do quadro comparativo na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultado da matriz de planejamento para adsorção de Bário (II) na superfície da casca de laranja modificada com  $\text{HNO}_3$

<b>pH</b>	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>% Remoção</b>	<b><math>Q_e \text{HNO}_3</math> (mg/g)</b>	<b><math>Q_e\text{HNO}_3/Q_e\text{natural}</math></b>
7	800	17,31	5,21	1,16
7	200	43,52	5,53	1,20
3	800	12,83	5,11	0,61
3	200	45,44	5,06	0,60
5	500	17,54	5,15	0,61
5	500	17,37	8,92	0,62
5	500	17,68	6,58	0,47

A análise dos resultados do planejamento experimental mostrou que, o modelo empregado para análise dos dados não apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, o coeficiente de correlação apresentado pelo modelo foi  $R^2 = 0,812$  para os dados de remoção e  $R^2 = 0,554$  para os dados de capacidade de adsorção. A Tabela ANOVA foi obtida para verificar a significância do modelo, através do teste – F. Como o F calculado foi menor que o F tabelado (9,28) para 95% de confiança do método, pode-se dizer que o modelo proposto não possui significância, logo não foi útil para avaliar os dados. A Tabelas 20 e 21 apresentam a Análise de Variância - ANOVA – para o % de remoção e capacidade de adsorção, respectivamente.

Tabela 21 - Análise Variância do Modelo Calculado – ANOVA – para os resultados de % de remoção de Bário (II) em casca de laranja modificada com HNO<sub>3</sub>.

	<b>Soma Quad.</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Soma Média</b>	<b>F-calculado</b>
<b>Regressão</b>	877,134	3	292,378	4,31
<b>Resíduo</b>	203,419	3	67,806	
<b>Total</b>	1080,554	6		

Tabela 22 - Análise Variância do Modelo Calculado – ANOVA – para os resultados de capacidade de adsorção de Bário (II) em casca de laranja modificada com HNO<sub>3</sub>.

	<b>Soma Quad.</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Soma Média</b>	<b>F-calculado</b>
<b>Regressão</b>	8,44	3	2,813	1,24
<b>Resíduo</b>	6,80912	3	2,269	
<b>Total</b>	15,26856	6		

### 5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste estudo podem ser muito significativos para o desenvolvimento tecnológico local, uma vez que, a laranja é um produto bastante disponível no Brasil e tem sua produção voltada para a indústria de suco, tendo a casca da laranja disponível como subproduto.

Pode-se afirmar que a casca da laranja se apresentou como um bom adsorvente para íons de Bário em solução aquosa. O processo apresentou cinética rápida, atingindo o equilíbrio em apenas 10 minutos e foi bem ajustado pelo modelo de Pseudo Segunda Ordem e a Isoterma de equilíbrio do sistema foi representada pelo modelo de Freundlich. Pelo planejamento de experimentos foi possível identificar que a capacidade de adsorção não depende do pH do meio, apenas da concentração inicial da solução, no intervalo de variação estudado.

Deve-se também ser considerado a relevância da modificação da superfície com Hidróxido de Sódio, que favoreceu a captura dos íons de bário pois aumentou quase 3,5 vezes o valor da capacidade de adsorção e foi capaz de remover mais de 96% dos íons presentes na solução inicial, mesmo em alta concentração. O pH também não influenciou nos resultados, apenas a concentração inicial do bário. Por outro lado, a modificação da superfície realizada com o Ácido Nítrico apresentou efeitos negativos neste estudo, pois diminuiu a capacidade de adsorção da casca da laranja, e os ensaios realizados não foram suficientes para explicar o significado de seus efeitos.

Assim, este trabalho, mostrou que a casca da laranja pode ser uma alternativa promissora também na remoção de íons de bário em efluentes aquosos. Como foi apresentado, a capacidade de adsorção do bário pela casca de laranja foi maior que alguns dados apresentados em materiais argilo-minerais que já haviam sido testados por outros autores na captura de bário.

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLALI, A; GUO, W.S., NGO, H. H., CHEN, S. S., NGUYEN, N.C., TUNG, K. L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology* 160, p. 57–66, 2014.
- AHMADUN, F. R., PENDASHTEH, A., BDULLAH, L. C., BIAK, D. R. A., MADAENI, S. S., ABIDINA, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 170, p. 530–551, 2009.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Method Number E1755-01: Standard Method for the Determination of Ash in Biomass.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Method Number E1756-08: Standard Method for the Determination of Total Solids in Biomass.
- ANJOS, V. E., ROHWEDDER, J. R., CADORE, S., ABATE, A., GRASSI, M. T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Applied Clay Science* 99, p. 289–296, 2014.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2014. Rio de Janeiro, RJ, 2014. Disponível em: [www.anp.gov.br/?dw=73191](http://www.anp.gov.br/?dw=73191). Acessado em 10/04/2015.
- BENAVIDES, P. T., GEBRESLASSIE, B. H., DIWEKAR, URMILA. M., Optimal design of adsorbents for NORM removal from produced water in natural gas fracking. Part 2: CAMD for adsorption of radium and barium. *Chemical Engineering Science* 137, p. 977–985, 2015.
- BHATNAGAR, A, SILLANPAA, M., WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal* 270 244–271, 2015.
- BINMERDHAH, A. B., YASSIN, A. A. M. Y., MUHEREI, M. A. Laboratory and Prediction of Barium Sulfate Scaling at High-Barium Formation Water. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 7, p. 79–88, 2010.

- BRETAS, E.; Avaliação Toxicológica da Água Produzida de uma Plataforma Offshore de Gás Natural. *Revista Ceciliana*, Jun 3(1), p. 50-53, 2011.
- CEPEA/USP & CNA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada /Universidade de São Paulo & Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil: PIB do Agronegócio, 2014. Disponível em: <http://cepea.esalq.usp.br/pib/>. Acessado em 03/05/2015.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental: Ficha de Informação Toxicológica – Bário. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/bario.pdf>. Atualizado em 2014. Acessado em: 06/04/2015,
- CHÁVEZ, M. L., PABLO, L. GARCÍA, T. A. Adsorption of Ba<sup>2+</sup> by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay. *Journal of Hazardous Materials* 175, p. 216–223, 2010.
- CITURSBR – Associação Nacional de Produtores de Sucos Citros: A Indústria Brasileira de Suco de Laranja. Disponível em: [http://www.citrusbr.com/imgs/biblioteca/CITRUS\\_APEX\\_PORTUGUES.pdf](http://www.citrusbr.com/imgs/biblioteca/CITRUS_APEX_PORTUGUES.pdf). Acessado em 20/01/2015.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução n°357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> Acessado em 20/06/2014.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução n° 397, de 8 de agosto de 2007. Brasília, DF, 2007. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541> Acessado em 20/06/2014.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acessado em 20/06/2014.
- DING, Y., JING, D., GONG, H., ZHOU, L., YANG, X., Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresour. Technol.* 114, p. 20–25, 2012.
- DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., MODARRESSID, A., ROGALSKI, M., DJAZIA, F., LALLAM, A., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbono prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal* 189– 190, p. 203–212, 2012.

- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas em Agropecuárias, 2015. Disponível em <https://www.embrapa.br/buscadenoticias/noticia/2414294/artigocitriculturanoestadodesartigo>
- FAOSTAT - STATISTICS DIVISION FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Disponível em <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>, Acessado em 18/05/2015
- FENG, N., GUOA, X., LIANG, S., ZHUB, Y., LIUB, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 185, p. 49–54, 2011.
- FERNANDEZ, M. E.A, NUNELL, G. V., BONELLI, P. R., CUKIERMAN, A. L., Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products* 62, p. 437–445, 2014.
- FENG, N., GUOA, X., LIANG, S., Enhanced Cu (II) adsorption by Orange peel modified with sodium hydroxide. *Trans. Onferrous Met Soc. China* 20, p. 146-152, 2010.
- FU, F. & WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, p. 407-418, 2011.
- GHAEMI, A., TORAB-MOSTAEDI, M., GHANNADI-MARAGHEH, M., Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials* 190, p. 916–921, 2011.
- GÖNEN, F.. SERIN, D. S. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology* 11(5), p. 1250-1258, 2012.
- HENLEY, E. J., SEADER, J. D., Separation Process Principles, Wiley, 1998.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: PAM – Produção Agrícola Municipal. Rio de Janeiro, v. 39, p.1-101, 2013 Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2012/default\\_pdf.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2012/default_pdf.shtm). Acessado em: 03/03/2015. Prod. agric. munic.,
- IBGE - Instituto Brasileiro de Tecnologia e Estatística: Lavoura Permanente 2013; 2014. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/index.php>. Acessado em 03/03/2015.

- JEREZ VEGUERIA, S. F., GODOY, J. M., B, MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* 62, p. 29–38, 2002.
- LASHEEN, M. R., AMMAR, N. S., IBRAHIM H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences* 14, p.202 – 210, 2012.
- LIANG, S., XUEYI GUO, X., TIAN, Q. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions by sulfured orange peel. *Desalination* 275, p.212–216, 2012.
- LIMA, A. C. P., DIAS, S. M. F., ORRICO, S. R. M., ARAÚJO, D. S. M. Avaliação das Concentrações de Bário e Chumbo em Águas do Aquífero Freático do Entorno do Centro Industrial do Subaé – Feira De Santana-Ba. *XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços*. São Luís-MA, Brasil, 2010.
- LUCKSTEAD, J., DEVADOSS,S., MITTELHAMMER, R. C. Imperfect Competition between Florida and São Paulo (Brazil) Orange Juice Producers in the U.S. and European Markets. *Journal of Agricultural and Resource Economics* 40(1), p. 164–178, 2015.
- NEVES, M. F. ; TROMBIN, V. G. ; MILAN, P. ; LOPES, F. F. ; PEREIRA, F. C. ; KALAKI, R. B. . O Retrato da Citricultura Brasileira, v. 1, 1º ed., Ribeirão Preto-SP, 2010.
- RANGABHASHIYAM,S., ANU, N., GIRI NANDAGOPAL, M. S., SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, p.398–414, 2014.
- REZZADORI, K., BENEDETTI, S., AMANTE, E. R., Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. *Food and Bioproducts Processing* 90, p. 606–614, 2014.
- RIBEIRO, V. S. Caracterização de Águas Produzidas Provenientes de Campos Petrolíferos Onshore do Estado de Sergipe. Dissertação de Mestrado, PPGQ/UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2013.

- RIVAS, B., TORRADO, A., TORRE, P., CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J. M. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. *J. Agric. Food Chem.*, v. 56, p. 2380-7, 2008.
- RODRIGUES, M. I. & IEMMA, A. F.; Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos. 1ª Ed. – Campinas – SP: Casa do Pão Editora, 2005.
- RODRIGUEZ, O., VIEGAS, F., POMPEU JR., J., AMARO, A. A. Citricultura Brasileira. v. 1. Fundação Cargil, Campinas-SP, 1991.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley-Interscience, 1984.
- SAJIH, M., BRYAN, N. D., LIVENS, F. R., VAUGHAN, D. J. , DESCOSTES M., PHROMMAVANH, V. , NOS, J., MORRIS, K. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 146, p. 150–163, 2014.
- SCHIEWER, S., PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics *Bioresource Technology* 99, p. 1896–1903, 2008.
- SHAN, W., FANG, D., ZHAO, Z., SHUANG, Y., NING, L., XING, Z., XIONG, Y. Application of orange peel for adsorption separation of molybdenum(VI) from Re-containing industrial effluent. *Biomass and Bioenergy* 37, p. 289 – 297, 2012.
- SIMÃO, S. Tratado de Fruticultura. Piracicaba: FEALQ.
- SOUZA, J. V. T., MASSOCATTO, C. L., DINIZ, K. M., TARLEY, C. R. T., CAETANO, J., DRAGUNSK, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 33 (1), p. 03-16, 2012.
- TOMAS, J. E. (organizador); Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Ed. Interciência: PETROBRAS. Rio de Janeiro-RJ, 2001.
- TUNALI AKAR, S., ARSLAN, S., ALP, T., ARSLAN, D., AKAR, T. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from Cucumis melo for the removal of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism. analysis. *Chem. Eng. J.* 185–186, p. 82–90, 2012.

- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24 (6), p. 808-818, 2001
- TORAB-MOSTAEDI, M., GHAEMI, A., GHASSABZADEH, H., GHANNADI-MARAGHEH, M. Removal of Strontium and Barium from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Expanded Perlite. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 89, p.1247-1254, 2011.
- VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H., PAVLICK, A., RANGEL-MENDEZ, J. R.. Chemical Characterization of Raw and Treated Agave Bagasse and its Potential as Adsorbent of Metal Cations from Water. *Ind. Crops Prod.* 43, 200–206, 2013.
- VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa 6ª ed., Rio de Janeiro-RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2013.
- ZHANG, P., BRADY, P. V., ARTHUR, S. E., ZHOU, W., SAWYER, D., HESTERBERG, D. A. Adsorption of barium(II) on montmorillonite: an EXAFS study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190, p. 239–249, 2001.