

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE POR BAGAÇO DE LARANJA: ASPECTOS
TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS**

MÁRCIA FERREIRA DA COSTA

JOINVILLE
2020

MÁRCIA FERREIRA DA COSTA

**ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE POR BAGAÇO DE LARANJA: ASPECTOS
TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville.

Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Helena Westrupp Medeiros

JOINVILLE

2020

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

C837a Costa, Márcia Ferreira da
Adsorção de íons de cobre por bagaço de laranja: aspectos termodinâmicos e cinéticos / Márcia Ferreira da Costa ; orientadora Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros. – Joinville: UNIVILLE, 2020.

104 p.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Cobre – Absorção e adsorção. 2. Ions metálicos – Absorção e adsorção. 3. Resíduos vegetais - Reaproveitamento. 4. Resíduos agroindustriais. 5. Laranja. I. Medeiros, Sandra Helena Westrupp (orient.). II. Título.

CDD 541.33

Termo de Aprovação

“Adsorção de íons cobre por bagaço de laranja: aspectos termodinâmicos e cinéticos”

por

Márcia Ferreira da Costa

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.

Prof. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
Orientadora (UNIVILLE)

Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
Orientadora (UNIVILLE)



Documento assinado digitalmente

Cintia Marangoni

Data: 08/12/2020 11:10:31-0300

CPF: 947.521.849-15

Prof. Dra. Cintia Marangoni
(UFSC)

Prof. Dra. Noeli Sellin
(UNIVILLE)

Joinville, 26 de junho de 2020.

Dedico este trabalho à minha mãe, Roseli Marquetti, por todo o incentivo e apoio imensurável ao longo de toda minha trajetória acadêmica.

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, por ter me dado a oportunidade e capacidade para chegar até aqui, pois Ele me manteve firme durante todo o caminho percorrido.

À minha família, base de quem sou hoje, pelo apoio, compreensão, motivação, ensinamentos e, principalmente, por nunca duvidar da minha capacidade de atingir os meus objetivos e acreditar que posso ir além.

Aos meus amigos, por tornarem esta jornada mais leve e mostrarem que juntos chegamos mais longe.

À minha orientadora, Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros, pelo suporte, confiança e ensinamentos durante todo este processo.

Aos integrantes do grupo de pesquisa Química Ambiental, por contribuírem com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, pelo direcionamento e auxílio no decorrer do curso, e por estarem à disposição para quaisquer questionamentos.

À Universidade da Região de Joinville – Univille, pela estrutura e apoio financeiro obtido pelo Programa Intitucional de Bolsas de Pós-Graduação stricto sensu.

RESUMO

Nos últimos anos, resíduos agroindustriais têm sido objeto de diversos estudos para desenvolvimento de adsorventes alternativos, visando menor custo e alta eficiência. Dentre os quais, resíduos de laranja surgem como uma alternativa interessante quando considerada sua disponibilidade e composição lignocelulósica capaz de adsorver íons metálicos. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a eficiência do uso do bagaço de laranja como bioadsorvente alternativo para remoção de íons cobre (Cu^{2+}) em solução aquosa sintética tendo em vista a aplicação industrial por meio de ensaios em bateladas e contínuos. No bioadsorvente *in natura* (BLn), dois tratamentos foram aplicados: modificação química com NaOH 0,1M (BLs) e modificação física por carbonização seguida de ativação por vapor (BLc). Os bioadsorventes foram caracterizadas quanto à estrutura e morfologia da superfície (MEV), área superficial e porosidade (BET/BJH), grupos funcionais (FTIR/ATR), estabilidade térmica (TGA/DTG), química aproximada, ponto de carga zero (PCZ) e potencial zeta (ζ). Das micrografias de MEV, observou-se um aumento de fissuras na superfície dos materiais modificados quando comparados com a amostra *in natura*, indicando aumento da área superficial nos bioadsorventes modificados. As áreas superficiais de BLs e BLc foram, respectivamente, iguais a $2,762 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1,706 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. As análises de FTIR indicaram que os principais grupos funcionais presentes no BLs são hidroxilas, carboxilas e fenólicos, enquanto grupos aromáticos e carboxílicos constituem o BLc. O PCZ do BLs e BLc foram iguais a 6 e 7,3, respectivamente, enquanto ζ indicou que as superfícies de ambos bioadsorventes são carregadas negativamente nos pHs de 2 a 10, o que favorece a adsorção de cátions. O teste de equilíbrio demonstrou capacidade de adsorção do BLs de $42,53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para 90 min de tempo de contato, tendo a isoterma melhor ajustada pelo modelo de Freundlich, indicando uma superfície heterogênea do material e adsorção em multicamada, diferentemente de BLc, que apresentou capacidade adsorviva de $20,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ no tempo de contato de 30 min, adequando-se melhor ao modelo de Langmuir, o que sugere superfície homogênea e adsorção em monocamada. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor ajustou os dados cinéticos experimentais de ambos os bioadsorventes, o que sugere a quimissorção como etapa limitante da adsorção. BLc apresentou capacidade adsorviva de $3,55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ na coluna de adsorção em leito fixo, ajustando-se melhor ao modelo de Thomas, com tempo de quebra de 25 min e de saturação em 159 min. BLs não apresentou resistência mecânica suficiente para adsorção na coluna de leito fixo com fluxo descendente. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que ambos os processos de adsorção ocorrem espontânea e favoravelmente, de forma desorganizada e aleatória, bem como exotermicamente. Pelo exposto, o presente trabalho se destaca, tanto pelo emprego de bioadsorventes obtidos a partir do bagaço da laranja como matéria-prima como pelo diâmetro mais próximo do usado em processos contínuos de adsorção em leito fixo, indicando-os como alternativa promissora na substituição de adsorventes tradicionais.

Palavras chaves: Batelada. Coluna de leito fixo. Saponificação. Carbonização.

ABSTRACT

In recent years, agro-industrial waste has been the subject of several studies for the development of alternative adsorbents, aiming at lower cost and high efficiency. Among which, orange bagasse appears as an interesting alternative when considering its availability and lignocellulosic composition capable of adsorbing metal ions. Thus, the objective of this research was to evaluate the efficiency of orange bagasse as an alternative bioadsorber for the removal of copper ions (Cu^{2+}) in synthetic aqueous solution aiming at industrial application through batch and continuous testes. In the bioadsorbent *in natura* (BLn), two treatments were applied: chemical modification with 0.1M NaOH (BLs) and physical modification by carbonization followed by steam activation (BLc). The bioadsorbents were characterized in terms of surface structure and morphology (SEM), surface area and porosity (BET/BJH), functional groups (FTIR/ATR), thermal stability (TGA/DTG), proximate analyses, Point of Zero Charge (PZC) and Zeta Potential (ζ). From the SEM micrographs, there was an increase in cracks on the surface of the modified materials when compared to the *in natura* sample, indicating an increase in the modified bioadsorbents. The surface areas of BLs and BLc were, respectively, $2.762 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.706 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. FTIR analyzes indicated that the main functional groups present in BLs are hydroxyls, carboxyls and phenolics, while aromatic and carboxylic groups constitute BLc. The PZC of the BLs and BLc were equal to 6 and 7.3, respectively, while ζ indicated that the surfaces of both bioadsorbents are negatively charged at pHs 2 to 10, which is favorable for cation adsorption. The adsorption equilibrium test demonstrated that the adsorption capacity of the BLs was $42.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for 90 min of contact time, with the isotherm better adjusted by the Freundlich model, indicating a heterogeneous surface of the material and adsorption in multilayer, differently from BLc, which showed an adsorptive capacity of $20.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in the contact time of 30 min, Langmuir model fitted better, which suggests a homogeneous surface and adsorption in monolayer. The pseudo-second order kinetic model was the one that best fitted the experimental kinetic data for both bioadsorbents, which suggests, as a rate-limiting step of adsorption, chemisorption. BLc had an adsorption capacity of $3.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in the fixed-bed adsorption column, adjusting better to the Thomas model, with the breakpoint of 25 min and saturation in 159 min. BLs did not have sufficient mechanical strength for adsorption in the downstream column. The thermodynamic parameters indicated that both adsorption processes occur spontaneously, in a disorganized and random manner, as well as exothermically. Therefore, the present study has its importance highlighted, both for the use of bioadsorbents obtained from orange bagasse as raw material and for the diameter closest to that used in continuous fixed bed adsorption processes, indicating them as a promising alternative in the replacement of traditional adsorbents.

Keywords: Batch. Fixed bed column. Saponification. Carbonization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Modelos de Isotermas de Adsorção.....	29
Figura 02 – Curva de ruptura de uma coluna de adsorção de leito fixo.....	35
Figura 03 – Composição da laranja seca.....	39
Figura 04 – Fluxograma da metodologia utilizada nesta pesquisa.....	44
Figura 05 – Etapas iniciais de tratamento do bagaço de laranja.....	45
Figura 06 – BLs (A) e BLc (B) após dimensionamento das partículas.....	45
Figura 07 – Etapas para obtenção do BLs ativado.....	46
Figura 08 – Forno mufla adaptado para trabalho em atmosfera inerte.....	47
Figura 09 – Etapas para obtenção do BLc ativado.....	47
Figura 10 – Esquema do sistema de adsorção em coluna de leito fixo.....	56
Figura 11 – Micrografias das amostras de (I) BLn, (II) BLs e (III) BLc, com aproximação de: (a) 100, (b) 500, (c) 1000, (d) 3000 vezes.....	57
Figura 12 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio por BLs.....	59
Figura 13 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio por BLc.....	59
Figura 14 – Distribuição acumulada do volume de poros pelo tamanho.....	61
Figura 15 – Distribuição do volume de poros pelo tamanho.....	61
Figura 16 – Análise FTIR para os bioadsorventes BLn, BLs e BLc.....	62
Figura 17 – Curvas de TGA e DTG para degradação térmica de BLn, em atmosfera inerte.....	65
Figura 18 – Gráfico empregado na determinação do Ponto de Carga Zero do BLs e do BLc.....	68
Figura 19 – Influência do pH no Potencial Zeta dos bioadsorventes.....	69
Figura 20 – Efeito do pH na adsorção de Cu^{2+} por BLs e BLc.....	71
Figura 21 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} por BLs nos tempos 30 min e 90 min.....	73
Figura 22 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} por BLc nos tempos 30 min e 90 min.....	73
Figura 23 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLs, no tempo de contato de 30 min.....	74
Figura 24 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLs, no tempo de contato de 90 min.....	74

Figura 25 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLc, no tempo de contato de 30 min.....	75
Figura 26 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLc, no tempo de contato de 90 min.....	75
Figura 27 – Adsorção de Cu ²⁺ em solução sintética (194 mg·L ⁻¹) por BLs e BLc.....	78
Figura 28 – Modelos cinéticos de pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de BLs.....	79
Figura 29 – Modelos cinéticos de pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de BLc.....	79
Figura 30 – Curva de ruptura da adsorção de Cu ²⁺ por BLc em coluna de leito fixo.....	81
Figura 31 – Ajuste dos dados experimentais da adsorção de Cu ²⁺ por BLc aos modelos de Thomas e Bohart-Adams.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Padrões de lançamento de efluentes.....	23
Tabela 02 – Estudos sobre utilização da casca de laranja para remoção de cobre....	42
Tabela 03 – Grupos funcionais dos bioadsorventes BLn, BLs e BLc.....	63
Tabela 04 – Teor de umidade, sólidos totais, cinzas, sólidos voláteis e carbono fixo dos bioadsorventes BLn, BLs e BLc.....	66
Tabela 05 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e de Freundlich para BLs e BLc.....	76
Tabela 06 – Parâmetros ajustados dos modelos de cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.....	80
Tabela 07 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 01 – Metais pesados encontrados nos efluentes de alguns setores industriais, com destaque ao cobre (Cu).....	23
Quadro 02 – Vantagens e desvantagens de processos utilizados para remoção de cobre.....	26
Quadro 03 – Comparação entre adsorção física e adsorção química.....	28
Quadro 04 – Lista dos principais modelos de isothermas de adsorção (formas não lineares).....	30

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BLn	Bioadsorvente <i>in natura</i>
BLs	Bioadsorvente tratado quimicamente por saponificação
BLc	Bioadsorvente tratado termicamente por carbonização e ativado fisicamente por vapor
C	Concentração do metal num determinado volume ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_b	Concentração no ponto de ruptura ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
CF	Carbono fixo (%)
C_i	Concentração inicial de adsorvato na solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_f	Concentração final de adsorvato na solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_x	Ponto de exaustão ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
CZ	Teor de cinzas (%)
F_m	Fluxo volumétrico em ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
h	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
K_{BA}	Constante do equilíbrio termodinâmico ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
K	Constante da taxa de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
K_1	Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
K_2	Constante de velocidade de pseudossegunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
K_F	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{L}^{1/n}\cdot\text{mg}^{(1-1/n)}\cdot\text{g}^{-1}$)
K_L	Constante de interação entre adsorvato e adsorvente ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
K_t	Constante de Thomas
m	Massa do adsorvente (g)
m_{ac}	Massa do cadinho mais o peso da amostra (g)
m_c	Massa do cadinho (g)
m_{cal}	Massa da amostra após a queima (g)
m_o	Massa da amostra antes da secagem (g)
m_s	Massa de adsorvente em gramas (g)
m_{sc}	Massa do cadinho mais o peso da amostra após secagem (g)
MV	Material volátil (%)
n	Constante de afinidade entre adsorvato e adsorvente de Freundlich
N_0	Capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

PCZ	Ponto de Carga Zero
Q	Capacidade máxima de adsorção na coluna ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_0	Capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_t	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
R_L	Fator de separação
ST	Sólidos totais (%)
SV	Sólidos voláteis (%)
T	Temperatura absoluta da solução (K)
t	Tempo (min)
TDH	Tempo de detenção hidráulica (min)
t_{LF}	Tempo de serviço da coluna sob as condições acima (h)
U	Umidade da amostra (%)
V	Volume total da solução (L)
V_{BA}	Velocidade de fluxo linear ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$)
V_e	Volume efluente à coluna (L)
x	Altura de leito da coluna (cm)
ζ	Potencial Zeta (mV)
ΔG°	Variação de energia de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH°	Variação de entalpia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔS°	Variação de entropia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
1 OBJETIVOS.....	21
1.1 Objetivo geral.....	21
1.2 Objetivos específicos.....	21
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	22
2.1 Metais pesados.....	22
2.1.1 Cobre.....	24
2.2 Métodos de remoção de metais pesados.....	24
2.3 Adsorção.....	27
2.3.1 Equilíbrio de adsorção.....	28
2.3.1.1 Modelo da isoterma de Langmuir.....	30
2.3.1.2 Modelo da isoterma de Freundlich.....	31
2.3.2 Cinética de adsorção.....	32
2.3.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem.....	33
2.3.2.2 Modelo de pseudo segunda ordem.....	33
2.3.3 Adsorção em coluna de leito fixo.....	34
2.3.3.1 Método de Thomas.....	36
2.3.3.2 Método de Bohart-Adams.....	36
2.3.4 Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	37
2.4 Adsorventes.....	38
2.4.1 Laranja.....	38
2.4.2 Preparação de adsorventes.....	40
2.4.2.1 Modificações físicas.....	40
2.4.2.2 Modificações químicas.....	41
2.4.3 Resíduo de laranja como bioadsorvente.....	41
2.4.4 Caracterização de adsorventes.....	43
3 METODOLOGIA.....	44
3.1 Preparação do adsorvente.....	44
3.1.1 Modificação química.....	46
3.1.2 Modificação física.....	46
3.2 Caracterização do bioadsorventes preparados.....	47
3.2.1 Estrutura e morfologia da superfície.....	48

3.2.2 Área superficial e porosidade.....	48
3.2.3 Grupos funcionais.....	49
3.2.4 Análise termogravimétrica.....	49
3.2.5 Análise Química Aproximada.....	49
3.2.5.1 Umidade.....	49
3.2.5.2 Sólidos Totais.....	50
3.2.5.3 Sólidos Voláteis.....	50
3.2.5.4 Materiais Voláteis.....	50
3.2.5.5 Cinzas.....	51
3.2.5.6 Carbono Fixo.....	51
3.2.6 Ponto de Carga Zero.....	51
3.2.7 Potencial Zeta.....	52
3.3 Estudo de adsorção.....	52
3.3.1 Efeito do pH na adsorção de íons Cu^{2+}	53
3.3.2 Equilíbrio de adsorção.....	54
3.3.3 Cinética de adsorção.....	55
3.3.4 Adsorção em leito fixo.....	55
3.3.5 Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 Caracterização do adsorvente.....	57
4.1.1 Estrutura e morfologia da superfície.....	57
4.1.2 Área superficial e porosidade.....	59
4.1.3 Grupos funcionais.....	62
4.1.4 Análise termogravimétrica.....	64
4.1.5 Análise Química Aproximada.....	66
4.1.6 Ponto de Carga Zero.....	68
4.1.7 Potencial Zeta (ζ).....	69
4.2 Estudo de adsorção.....	70
4.2.1 Efeito do pH.....	70
4.2.2 Equilíbrio de adsorção.....	73
4.2.3 Cinética de adsorção.....	78
4.2.4 Adsorção em leito fixo.....	80
4.2.5 Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	82
CONCLUSÃO.....	84

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

INTRODUÇÃO

A água, um recurso essencial para a manutenção da vida no planeta, deteriora-se com as atividades antropogênicas, alta taxa de crescimento populacional, urbanização sem planejamento, acelerada industrialização, baixo investimento em infraestrutura sanitária e uso irracional dos recursos hídricos, recebendo, diariamente, grandes quantidades de poluentes que causam perdas econômicas e prejuízos à qualidade de vida da população (BHATNAGAR *et al.*, 2015; LU *et al.*, 2015; LIBANIO, 2016; PAIVA e SOUZA, 2018).

Considerada um dos maiores problemas ambientais, a contaminação de cursos d'água com metais pesados pode gerar diversas consequências, devido aos efeitos tóxicos, à tendência de bioacumulação, à persistência e à não-biodegradabilidade dos mesmos, o que torna imprescindível o desenvolvimento de tecnologias que minimizem ou eliminem os impactos ambientais para alcançar equilíbrio entre o crescimento econômico e populacional, sem comprometer o meio ambiente para esta e as futuras gerações (GÓMEZ, 2014; ROMERO-CANO *et al.*, 2017; SHAWAI *et al.*, 2017).

Os metais pesados estão presentes em diferentes processos dos mais diversos segmentos industriais, tais como: mineração, galvanoplastia, curtume, química, entre outros (VOLESKY, 2001; CPRH, 2001; AKANNI *et al.*, 2019). Tais indústrias, independentemente do porte, devem adotar procedimentos de tratamento de efluentes para que os mesmos sejam descartados dentro dos parâmetros estabelecidos em legislação e/ou reutilizado.

Os métodos que podem ser aplicados para a remoção de metais pesados de águas residuais incluem filtração por membrana, precipitação química, oxidação química, osmose reversa, eletrodialise, troca iônica, entre outros (BILAL *et al.*, 2013). Todavia, a aplicação desses métodos é considerada limitada em razão do elevado custo, alta demanda de energia, baixa eficiência e geração de poluentes secundários (TRIPHATHI e RANJAN, 2015; AMIN *et al.*, 2016).

A adsorção, entretanto, destaca-se por oferecer flexibilidade no *design* e operação, possuir baixo custo, alta efetividade na remoção de metais pesados e pela gama de adsorventes disponíveis (BILAL *et al.*, 2013; ABDOLALI *et al.*, 2014; AMIN *et al.*, 2016). Nos últimos anos, buscou-se desenvolver e testar adsorventes eficientes e de baixo custo, provenientes de resíduos sólidos agroindustriais, visando reduzir os

custos com sua disposição final, assim como evitar possíveis problemas ambientais decorrentes do descarte incorreto (ZHU *et al.*, 2009; ROMERO-CANO *et al.*, 2017).

Resíduos de laranja, produzidos em larga escala global, de acordo com diferentes estudos realizados, apresentam-se como uma alternativa de baixo custo para remoção de metais pesados de soluções aquosas (GUIZA, 2017; ROMERO-CANO *et al.*, 2017; SHEHZAD *et al.*, 2018). Todavia, vale ressaltar que, na maioria das pesquisas, apenas a casca da laranja tem sido objeto de estudo, desprezando-se os demais constituintes do resíduo da laranja.

O Brasil, como maior produtor e exportador de suco de laranja do mundo, gera cerca de dez milhões de toneladas de resíduos, anualmente, com potencial adsorvedor (LUGO-LUGO *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2015; CYPRIANO *et al.*, 2017), mas que são, convencionalmente, utilizados na compostagem, coprocessamento, produção de ração animal, extração de óleos essenciais, entre outros (NEGRO *et al.*, 2017; CYPRIANO *et al.*, 2018).

Estudos da aplicação de bioadsorventes produzidos a partir da casca de laranja *in natura* evidenciaram que sua aplicação pode causar alguns problemas, como baixa capacidade de adsorção, aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), de modo que modificações físicas (corte, secagem, tratamento térmico, etc.) e químicas (lavagem do material com produtos químicos) são necessárias para aumentar a capacidade de adsorção deste material (PATHAK *et al.*, 2015; PATEL, 2012).

Dessa forma, considerando o exposto e o disposto nas Políticas Nacionais de Recursos Hídricos e de Resíduos Sólidos, esta pesquisa busca oferecer uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados e valorar resíduos agroindustriais.

Assim, como a casca de laranja foi objeto de estudos anteriores de integrantes do grupo de pesquisa Química Ambiental, decidiu-se dar continuidade às pesquisas com tais resíduos, mas com um diferencial: utilizando-se o resíduo de laranja como um todo (casca, polpa, membranas e sementes), visto que este é o resíduo efetivo do processamento cítrico e também apresentar estrutura lignocelulósica como a casca.

Ainda, considerando a matriz econômica local, em que há diversas indústrias do segmento metalomecânico que produzem diariamente efluentes contaminados com metais pesados, bem como o poluente estudado nas pesquisas do grupo de pesquisa citado, manteve-se o propósito de remover íons de cobre se uma solução

aquosa sintética tendo como base o efluente segregado da etapa de cobreagem ácida de uma indústria galvânica da região.

Portanto, a presente pesquisa teve por objetivo estudar o desempenho do bagaço de laranja, após modificações física e química, como bioadsorvente para remoção de íons cobre em solução aquosa.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial do uso de bioadsorventes, preparados a partir do bagaço de laranja, no processo de adsorção de íons cobre (Cu^{2+}) em solução aquosa.

1.2 Objetivos específicos

- a) Preparar bioadsorventes a partir de tratamentos físico e químico, separadamente, do bagaço de laranja *in natura*;
- b) Avaliar as características e propriedades desses bioadsorventes por meio de diferentes técnicas analíticas, quais sejam, análise química aproximada, FTIR, MEV, BET, TGA/DTG, PCZ e Potencial Zeta;
- c) Avaliar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção de íons Cu (II) pelos bioadsorventes, por meio de ensaios em batelada e contínuo;
- d) Verificar os aspectos termodinâmicos do processo de adsorção de íons de Cu (II) por ambos bioadsorventes;
- e) Contribuir com os estudos sobre uso de bagaço de laranja como bioadsorvente para remoção de metais pesados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais pesados

Os metais compõem uma classe química de elementos cujas propriedades consistem em conduzir eletricidade, apresentar brilho, maleabilidade e ductibilidade (RAULINO, 2016). Presentes, naturalmente, nos corpos hídricos em baixas concentrações, os metais se tornam contaminantes quando resíduos industriais, agrícolas e escoamentos urbanos são descartados indevidamente, elevando sua concentração no meio (SANTOS, 2015).

Nessa classe química, destacam-se os metais considerados “pesados”, ou seja, elementos com número atômico maior que 20 e densidade superior a 5 g.cm^{-3} (MISHRA *et al.*, 2019). Atualmente, os metais pesados estão distribuídos globalmente, devido às suas múltiplas aplicações nos meios industriais, domésticos, agrícolas e tecnológicos, o que gera preocupações por conta de seus efeitos perigosos à fisiologia humana e a outros sistemas biológicos (KAUR *et al.*, 2019).

A contaminação de corpos hídricos por metais pesados é um dos maiores problemas ambientais, devido aos seus efeitos tóxicos no meio ambiente e sua acumulação na cadeia alimentar (UTOMO e SALIM, 2008). Esses efeitos podem incluir doenças cardiovasculares, diabetes, perda auditiva, distúrbios neurológicos e neurocomportamentais, anormalidades no desenvolvimento, distúrbios hematológicos e imunológicos, além de alguns tipos de câncer (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

Apesar de muitos destes efeitos ocorrem mesmo sob baixos níveis de exposição – por isso a importância de legislações com padrões de lançamento de efluentes, em muitos locais do mundo, a exposição aos metais pesados continua a ocorrer em escala crescente (JAISHANKAR *et al.*, 2014). As áreas contaminadas com essas substâncias são, portanto, consideradas um grande problema ambiental e necessitam passar pelo processo de recuperação.

Entretanto, pela complexidade de recuperação das áreas afetadas, a melhor ação é prevenir que estes metais tóxicos entrem no ecossistema (RAULINO, 2016). Logo, visando manter a quantidade e qualidade da água, instituiu-se, em 1997, a Política Nacional dos Recursos Hídricos, que define as diretrizes e propõe políticas públicas voltadas para a preservação da água (BRASIL, 1997).

A Resolução CONAMA nº 430/11 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores, assim como a Lei Estadual nº 14.675/09, de Santa Catarina, que institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências (SANTA CATARINA, 2009; BRASIL, 2011).

As concentrações máximas de lançamento de efluentes definidas nessas legislações são apresentadas na Tabela 01, destacando-se o cobre – objeto deste estudo.

Tabela 01 – Padrões de lançamento de efluentes.

Metais pesados	Resolução CONAMA nº 430/2011 (mg·L ⁻¹)	Lei nº 14.675/2009 (mg·L ⁻¹)
Arsênio total (As)	0,5	0,1
Cádmio total (Cd)	0,2	0,1
Chumbo total (Pb)	0,5	-
Cobre dissolvido (Cu)	1,0	0,5
Cromo hexavalente (Cr ⁺⁶)	0,1	0,1
Cromo trivalente (Cr ⁺³)	1,0	-
Estanho total (Sn)	4,0	-
Ferro dissolvido (Fe)	15,0	-
Manganês dissolvido (Mn)	1,0	1,0
Mercúrio total (Hg)	0,01	0,005
Níquel total (Ni)	2,0	1,0
Zinco total (Zn)	5,0	1,0

Fonte: Santa Catarina (2009); Brasil (2011).

Esses metais pesados fazem parte de diversos setores da indústria, como aqueles apresentados no Quadro 01. Frequentemente, as águas residuárias destas indústrias apresentam quantidades consideráveis de metais e necessitam passar por um processo de tratamento para descartar posteriormente visando atender as legislações vigentes, sendo passível de multas e penalidades pelo descumprimento das mesmas (BORBA, 2006; COSTA *et al.*, 2008).

Quadro 01 – Metais pesados encontrados nos efluentes de alguns setores industriais, com destaque ao cobre (Cu).

Indústria	Metais	Prioridade de Recuperação	
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se	Alta	Cd, Pb, Hg, Zn
Galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn, Cu, Fe		
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn	Média	Cu, Ni
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn		
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn	Baixa	Al, Cr, Fe
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn		

Fonte: Adaptado de Volesky (2001) e CPRH (2001).

2.1.1 Cobre

O cobre é encontrado no meio ambiente como resultado de fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais incluem depósitos geológicos, atividade vulcânica, intemperismo e erosão de rochas, enquanto as antropogênicas incluem atividades de mineração, agricultura, metalurgia e manufatura elétrica, pesticidas, uso de tintas anti-incrustantes, processos de limpeza e tratamento de superfícies de metais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2018).

Ainda de acordo com USEPA (2018), o cobre, em baixas concentrações, é considerado um nutriente essencial, mas tóxico para os organismos quando em concentrações elevadas (acima dos valores estabelecidos em legislações).

Como consequência da exposição crônica ao cobre, efeitos adversos afetam a sobrevivência, crescimento e reprodução, além de alterar a função cerebral, atividade enzimática, química sanguínea e metabolismo (DABI, 2020). Portanto, é de extrema importância evitar o descarte de efluentes com concentrações destes metais pesados, acima dos padrões definidos por legislações em corpos hídricos.

2.2 Métodos de remoção de metais pesados de efluentes

Visando atender os parâmetros de lançamento de efluentes estabelecidos em legislação e preservar os recursos hídricos, diversas tecnologias têm sido desenvolvidas e testadas para remover metais pesados dos efluentes (CAO *et al.*, 2018). Dentre os métodos utilizados, atualmente, pode-se citar precipitação química, troca iônica, tratamento eletroquímico, filtração por membrana, coagulação, extração por solvente, osmose reversa e adsorção (FERREIRA, 2015; PAL e PAL, 2017).

BILAL *et al.* (2013) fizeram um levantamento dos diversos métodos usualmente empregados para remoção de íons cobre de efluentes, dentre os quais encontram-se a precipitação química com utilização de hidróxidos (PANG *et al.*, 2009), sulfetos (CHEN *et al.*, 2018) e quelação/complexação (GAO *et al.*, 2013); troca iônica (SIU *et al.*, 2016).

Filtração por membrana também pode ser utilizada para remover cobre, seja por meio de ultrafiltração (HUANG *et al.*, 2016), nanofiltração (ABDULLAH *et al.*, 2019), osmose reversa (HEDJAZI e MONHEMIUS, 2018) ou eletrodialise (EBERHARD e HAMAWAND, 2017); flotação pode ser aplicada por meio de flotação

por ar dissolvido (AZEVEDO *et al.*, 2018), flotação iônica (TASEIDIFAR *et al.*, 2019) e flotação de precipitados (WU *et al.*, 2019).

Ainda, têm-se os tratamentos eletroquímicos, como eletrodeposição (NEPEL *et al.*, 2019), eletrocoagulação (KILANY *et al.*, 2020), eletroflotação (GAYDUKOVA *et al.*, 2017); coagulação/floculação (NYSTRÖM *et al.*, 2020); adsorção, seja por aerogel/nanotubos de carbono (ZHAN *et al.*, 2018); carvão ativado (KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017), adsorventes de baixo custo (ATASOY e BILGIC, 2017), bioadsorventes (HOLUB *et al.*, 2016) ou nanopartículas planejadas (WHITE *et al.*, 2018).

Todos esses métodos apresentam certa eficiência no seu propósito, no entanto, cada um possui condições específicas nas quais operam com melhor desempenho, demonstrando condições favoráveis e desfavoráveis. No Quadro 02, são descritas as vantagens e desvantagens dos mesmos.

Dentre os métodos citados, a adsorção tem se destacado na remoção de metais pesados por oferecer flexibilidade no *design* e operação, bem como alta efetividade de tratamento e de novos bioadsorventes disponíveis (BILAL *et al.*, 2013; ABDOLALI *et al.*, 2014; AMIN *et al.*, 2016).

Quadro 02 – Vantagens e desvantagens de processos utilizados para remoção de cobre.

Processo	Materiais	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Precipitantes como cal, álcali, sulfeto/floculantes, surfactantes, ácido, base, agitação, mistura e manipulação de fluidos.	Baixa concentração de metais no efluente. Esta abordagem pode ser adaptada para lidar com grandes quantidades de águas residuais. Simples de usar.	Alta exigência química, manutenção do pH em nível ótimo, manuseio do problema de descarte de lodo coloidal. Um grande número de fatores, como temperatura, pH, concentração do precipitador, etc., devem ser monitorados durante essa técnica, o que é bastante difícil.
Troca Iônica	Resinas de troca iônica, naturais ou sintéticas.	Alta capacidade de tratamento, maior taxa de remoção de metal.	Não pode ser empregado em larga escala, resinas sintéticas caras.
Filtração por membrana	Membranas, surfactantes melhoram e suportam o processo.	Reutilização de águas residuais; útil na obtenção de limites rigorosos de efluentes, recuperação de material valioso.	Incrustação de membranas; custo de capital; manutenção e custo operacional; menos eficientes no caso de menor concentração de íons metálicos.
Coagulação/floculação	Reagentes como sais de alumínio, ferro.	Aplicável ao tratamento de águas residuárias em larga escala.	Reagentes caros e produção de lodo em grandes quantidades e problemas na disposição do lodo.
Recuperação eletrolítica	Energia elétrica.	Menor consumo de produtos químicos, recuperação de metal puro, remoção efetiva do metal desejado.	Custos de energia; alto custo de capital ao projetar e implementar; redução da eficiência em concentração diluída. Esta abordagem não pode ser aplicada em grandes quantidades de águas residuais.
Adsorção	Unidade de manipulação de fluidos/meio de regeneração, bombas para um fluxo constante e uniforme.	Altamente eficaz para remover metais pesados até limites permitidos.	Exigência de regeneração química; incrustação e corrosão da planta de tratamento; disposição de adsorventes exauridos; preparação de adsorvente envolvem alto custo como no caso do carvão ativado; perda da capacidade de adsorção pelo adsorvente a cada ciclo.
Osmose reversa	Resinas suportadas com membranas.	Remoção eficaz de metais das águas residuais.	Elevados custos de produtos químicos, incrustação de membranas.
Troca Iônica	Resinas suportadas por membranas.	Remoção seletiva de metais pesados.	Custos de incrustação e manutenção; equipamento de alto custo de capital e instrumentação, alto custo de regeneração operacional e de resina.

Fonte: Adaptado de Bilal (2013).

2.3 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que consiste na separação de materiais de uma mistura pela sua afinidade por alguns componentes da mesma, ou seja, a transferência física de um soluto, em um gás ou líquido, para uma superfície sólida, onde fica retido, devido às interações microscópicas com as partículas constituintes do sólido (RUTHVEN, 1984; FAUST e ALY, 1987; MATOS, 2015). A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato e a superfície sólida, na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (GUO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016).

Faust e Aly (1987) ressaltam que o adsorvato não se dissolve no sólido, permanecendo na superfície ou nos poros do adsorvente. Salienta-se, ainda, que muitos processos de adsorção podem ser revertidos, ou seja, são reversíveis, e os adsorventes podem ser reutilizados quando regenerados por um processo adequado de dessorção (FU e WANG, 2011).

A adsorção pode ser classificada em três tipos, dependendo da natureza das forças envolvidas (RUTHVEN, 1984; POULOPOULOS e INGLEZAKIS, 2006):

- a) Adsorção física (fisissorção), em que o adsorvato é mantido na superfície no adsorvente pelas forças de Van der Waals, consideradas relativamente fracas, sendo que múltiplas camadas podem ser formadas com, aproximadamente, o mesmo calor de adsorção;
- b) Adsorção química (quimissorção) envolve a troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em ligações químicas e, por isso, são mais fortes e estáveis que na fisissorção;
- c) Adsorção eletrostática (troca iônica) se refere às forças atrativas de Coulomb entre íons e grupos funcionais carregados.

No Quadro 03, estão listadas as principais diferenças entre a adsorção física e a química.

O processo de adsorção, em geral, é resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, sofrendo a influência de diversos fatores que podem ser divididos em: condições operacionais, características do adsorvente e características do adsorvato (PEREIRA, 2017).

Quadro 03 – Comparação entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Ligações químicas
Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons conduzindo à formação de ligação entre o adsorvato e a superfície
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol (maior que duas ou três vezes o calor latente de evaporação)	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol (menor que duas ou três vezes o calor latente de evaporação)
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificamente baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	Pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas
Rápida	Pode ser lenta

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984) e Soares (1996).

As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e a natureza do solvente. Das características do adsorvente, pode-se citar a área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. A natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (VIDAL *et al.*, 2014).

Com o objetivo de estudar as relações de diferentes fatores no processo de adsorção, fazem-se estudos termodinâmicos que calculam, por exemplo, o equilíbrio de fases entre uma mistura líquida e o adsorvente sólido (LETCHER e MYERS, 2004). A base para esses cálculos termodinâmicos são as isotermas de adsorção, que podem ser medidas experimentalmente ou calculadas a partir de teoria utilizando simulações moleculares (NICHOLSON e PARSONAGE, 1982).

2.3.1 Equilíbrio de adsorção

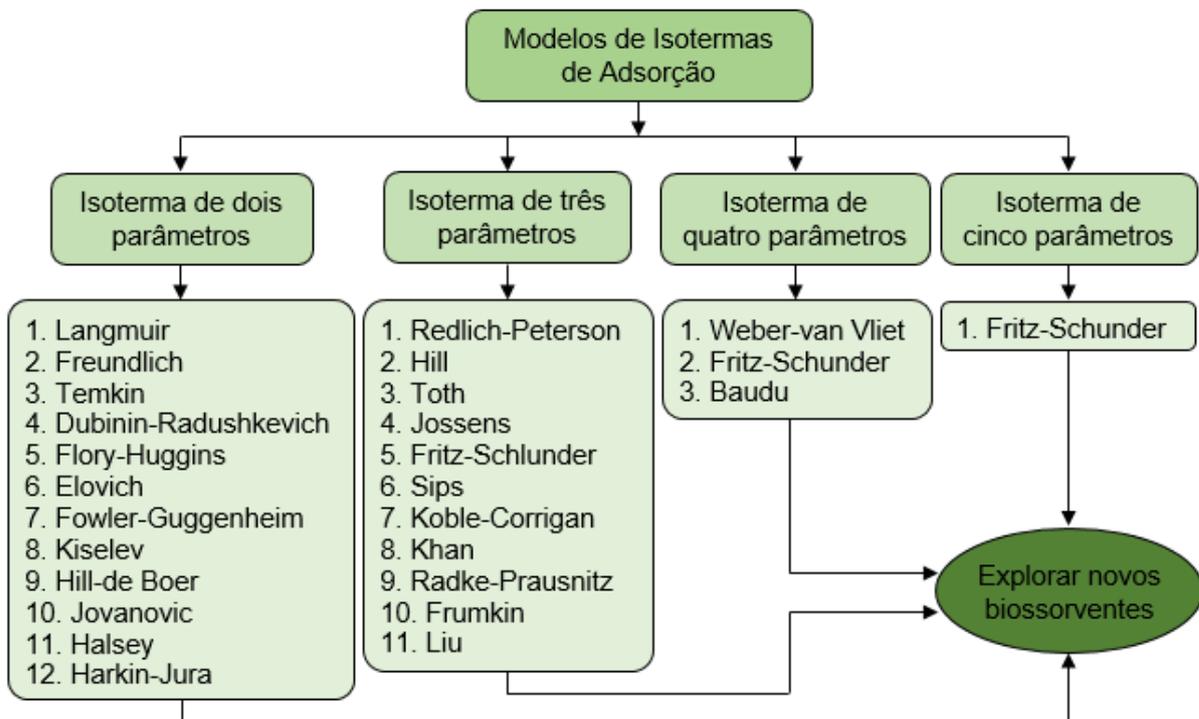
As isotermas de adsorção demonstram, por meio de representação gráfica, a relação entre a quantidade adsorvida por um peso unitário de adsorvente e a quantidade de adsorvato restante em um meio de teste a uma temperatura constante e sob condições de equilíbrio, ou seja, a distribuição do soluto adsorvável entre as

fases líquida e sólida em diferentes concentrações de equilíbrio (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014; KYZAS e MATIS, 2015; PAL e PAL, 2017).

Essas isotermas são importantes para a otimização dos mecanismos de adsorção, expressão das propriedades e capacidade dos adsorventes, bem como aprimorar o *design* dos sistemas de adsorção, por explicar a interrelação dos poluentes com os adsorventes (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015).

Rangabhashiyam *et al.* (2014) ilustraram, conforme apresentado na Figura 01, os modelos de isotermas de adsorção utilizados de acordo com a quantidade de parâmetros disponíveis.

Figura 01 – Modelos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Rangabhashiyam *et al.* (2014).

Em seu trabalho, Kyzas e Matis (2015) apresentam alguns modelos de isotermas de adsorção com suas respectivas equações não lineares, conforme apresentado no Quadro 04.

São vários os modelos de isotermas de adsorção disponíveis que permitem descrever o equilíbrio de adsorção, sendo as equações de Langmuir e de Freundlich as mais comumente utilizadas (MELO *et al.*, 2014; CHUNG *et al.*, 2015; SADEEK *et al.*, 2015; SIYAL *et al.*, 2018).

Quadro 04 – Lista dos principais modelos de isotermas de adsorção (formas não lineares).

Isoterma	Forma não linear
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$Q_e = K_F (C_e)^{1/n}$
Dubinin-Radushkevich	$Q_e = (Q_s) e^{-k_{DR} \varepsilon^2}$
Tempkin	$Q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(A_T C_e)$
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{Q_e} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$
Hill	$Q_e = \frac{Q_{SH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$
Redlich-Peterson	$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^g}$
Sips	$Q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + \alpha_S C_e^{\beta_S}}$
Toth	$Q_e = \frac{K_T C_e}{(\alpha_T + C_e)^{1/t}}$
Koble-Corrigan	$Q_e = \frac{A C_e^n}{1 + B C_e^n}$
Khan	$Q_e = \frac{Q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{\alpha_K}}$
BET	$Q_e = \frac{Q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]}$

Fonte: Adaptado de Kyzas e Matis (2015).

2.3.1.1 Modelo da isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida considerando alguns pressupostos, que são: as moléculas são adsorvidas em um número específico de sítios; a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, cada sítio do adsorvente é capaz de interagir apenas com uma única molécula do adsorvato; os sítios são energeticamente equivalentes; não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas com os sítios vizinhos (MELO *et al.*, 2014; CRUZ, 2016).

O modelo da isoterma de Langmuir pode ser obtida pela Equação 01, como já mencionado anteriormente no Quadro 04 (LANGMUIR, 1916).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (01)$$

A forma linearizada que melhor se adequa às baixas concentrações é descrita pela Equação 02 (BHATTACHARYYA e SARMA, 2003):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (02)$$

Sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L a constante de interação entre adsorvato e adsorvente ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Para determinar as constantes K_L e $q_{m\acute{a}x}$, plota-se o gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$ e, através da equação da reta, obtém-se os valores dos parâmetros pelos coeficientes linear ($1/q_{m\acute{a}x}$) e angular [$1/(q_m K_L)$].

Após determinar a capacidade máxima de adsorção, faz-se o cálculo do fator de separação (R_L) pela Equação 03.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad (03)$$

Onde C_i é a concentração inicial de adsorvato na solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

O fator de separação, adimensional, avalia o tipo da isoterma (NAMASIVAYAM e SANGEETHA, 2008), como segue:

$R_L = 0$, o processo de adsorção é irreversível;

$0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável;

$R_L = 1$, a adsorção é linear, e

$R_L > 1$, a adsorção é desfavorável.

2.3.1.2 Modelo da isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich descreve dados de equilíbrio e características de adsorção para uma superfície heterogênea. Desta forma, diferente de Langmuir, a equação de Freundlich não aborda linearidade em baixas concentrações de adsorvato

nem a capacidade limitada de adsorção à medida que a concentração alcança qualquer saturação (TRAN *et al.*, 2016).

Além disso, o processo de adsorção ocorre pela formação de multicamadas, em que a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa aumenta gradualmente (CHUNG *et al.*, 2015).

Conforme exposto no Quadro 04, o modelo da isoterma de Freundlich é representado pela Equação 04 (MATOUQ *et al.*, 2015).

$$q_e = K_F(C_e)^{1/n} \quad (04)$$

Linearizando a Equação 04, obtém-se a Equação 05 (ADAMCZUK e KOŁODYŃSKA, 2015).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (05)$$

K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($L^{1/n} \cdot mg^{(1-1/n)} \cdot g^{-1}$) e $1/n$ a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. Para obter os parâmetros, plota-se o gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$ e, através da equação da reta, obtém-se os valores dos parâmetros pelos coeficientes angular ($1/n$) e linear ($\log K_F$).

2.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, ou seja, a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente (VIDAL *et al.*, 2014).

A velocidade de adsorção depende das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução. Sendo assim, o estudo cinético é importante para obter informações quanto ao mecanismo do processo de adsorção e determinar o tempo de equilíbrio deste processo, dados de grande importância para projetos de sistemas de tratamento de efluentes (OLIVEIRA, 2012).

São utilizados diferentes modelos para examinar os dados experimentais, dentre os quais se encontram a pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich (SRIVASTAVA *et al.*, 2006; ANASTOPOULOS e

KYZAS, 2014). Todavia, os modelos mais comumente utilizadas são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem.

2.3.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem pode ser descrito pela Equação 06, proposta por Lagergren (1898).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (06)$$

A forma linearizada da Equação 06 pode ser descrita pela Equação 07.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (07)$$

q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); t é o tempo (min) e k_1 é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). Para obter os parâmetros, plota-se o gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t e, através da equação da reta, obtém-se tais parâmetros pelos coeficientes angular ($-k_1$) e linear ($\ln q_e$).

2.3.2.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem, proposto por Blanchard *et al.* (1984), pode ser descrito pela Equação 08.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (08)$$

A forma linearizada pode ser descrita pela Equação 09 (Ho e McKay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (09)$$

Em que k_2 é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Para obter os parâmetros, plota-se o gráfico t/q_t versus t e, através da

equação da reta, obtém-se os valores dos parâmetros pelos coeficientes angular ($1/q_e$) e linear [$(1/q_e)^2/k_2$].

A taxa de adsorção inicial, h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), é definida pela Equação 10 (KALAVATHY *et al.*, 2005).

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (10)$$

2.3.3 Adsorção em coluna de leito fixo

As isotermas de adsorção são aplicadas para realizar a triagem preliminar de um adsorvente, visto que fornece informações sobre a eficácia de adsorção para remoção do adsorvato, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvido por uma unidade de adsorvente (RAULINO *et al.*, 2014).

Todavia, os experimentos em batelada são considerados limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluentes, além de não fornecer dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento (ALMEIDA, 2018). Para aplicação em escala industrial, prefere-se a coluna de leito fixo pela facilidade de se fazer o *scale-up* da escala laboratorial (CHOWDHURY *et al.*, 2015).

A capacidade máxima de adsorção dos metais na coluna de leito fixo é dada pela Equação 11, conforme Raulino *et al.* (2014).

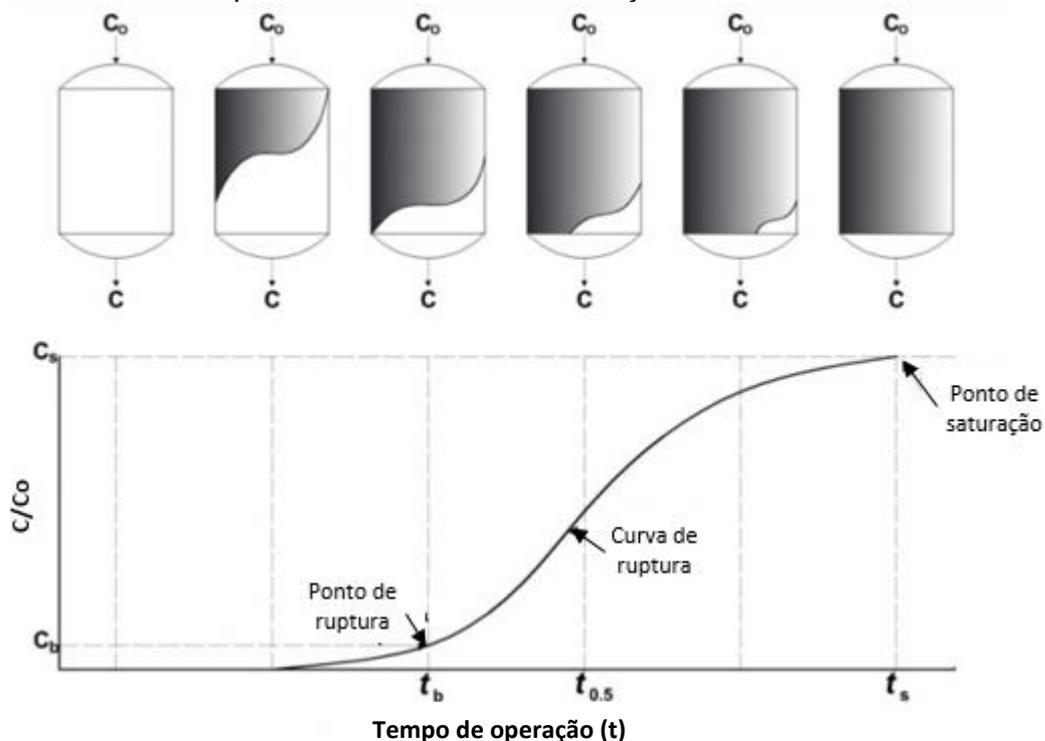
$$q_{m\acute{a}x} = \frac{C_i \cdot F_m}{m_s} \cdot \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_i}\right) dt \quad (11)$$

Onde $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção na coluna ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C é a concentração do metal num determinado volume ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); m_s é a massa de adsorvente em gramas (g) e F_m é o fluxo volumétrico em ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). Para resolver a Equação 11, emprega-se o método numérico de 1/3 de Simpson composto (DAS e PRADHAN, 2006).

O desempenho da adsorção em leito fixo é comumente avaliado com os estudos de curva de ruptura (*breakthrough*), em que é possível predizer o ponto de saturação da coluna de adsorção mediante as condições de alimentação (SILVA

NETO *et al.*, 2018). Na Figura 02, apresenta-se uma típica curva de ruptura em coluna de adsorção em leito fixo.

Figura 02 – Curva de ruptura de uma coluna de adsorção de leito fixo.



Fonte: Nassar (2014).

Os fatores que afetam a forma da curva de ruptura podem ser divididos em três grupos (CARNEIRO, 2014):

- Fatores fluidodinâmicos, os quais tendem a aumentar o tempo de residência das moléculas do soluto na coluna, são eles: efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos e instabilidades fluidodinâmicos;
- Fatores cinéticos, que determinam a velocidade de transferência dos solutos entre a fase fluida e sólida;
- Fatores termodinâmicos, os quais abrangem a concentração total do fluido, a porosidade do leito e da partícula e a capacidade do adsorvente como função da concentração do fluido, pressão e temperatura.

Para compreender a dinâmica de adsorção de um adsorvente em leito fixo e poder otimizar sua operação, é necessário aplicar ferramentas matemáticas com o objetivo de prever o perfil de concentração de adsorvato no tempo, ou seja, a curva de ruptura. Para tanto, são empregados alguns métodos empíricos, sendo os modelos de Thomas e de Bohart-Adams os mais utilizados.

2.3.3.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas, empregado em leitos com fluxo contínuo, utiliza a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de reação de segunda ordem reversível (THOMAS, 1944). Pode ser aplicado tanto em condições de adsorção favoráveis quanto desfavoráveis, sendo, tradicionalmente, utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos. Este modelo é expresso segundo a Equação 12 (RAULINO *et al.*, 2014).

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_t \cdot (q_0 m_s - C_0 V_e)}{F m}\right]} \quad (12)$$

A forma linearizada da equação de Thomas é apresentada pela Equação 13.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) = \frac{K_t Q m_s}{F m} - K_t Q t \quad (13)$$

Onde, K_t é a constante de Thomas e V_e é o volume efluente à coluna. A capacidade máxima de adsorção no leito q_0 e o coeficiente K_t podem ser obtidos por meio dos coeficientes linear e angular, respectivamente, de uma curva construída plotando $\ln[(C_i/C)-1]$ *versus* t ou V_e .

2.3.3.2 Modelo de Bohart-Adams

O modelo proposto por Bohart e Adams é baseado na teoria da taxa de reação de superfície e pode ser representada pela Equação 14 (AYOOB *et al.*, 2007).

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_b} - 1\right) = \ln(e^{KN_0(x/V_{BA})} - 1) - K_{BA} C_0 t_{LF} \quad (14)$$

Onde, C_b é a concentração no ponto de ruptura ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_{BA} é a constante da taxa de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); N_0 é a capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); x é a altura de leito da coluna (cm); V_{BA} é a velocidade de fluxo linear ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$); t_{LF} é o tempo de serviço da coluna sob as condições acima (h).

Os diferentes métodos matemáticos empregados para descrever os processos de adsorção, tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo, são utilizados para compreender e otimizar os mecanismos e parâmetros que influenciam na capacidade de um material sólido em adsorver determinada substância. Logo, o adsorvente é objeto de pesquisa de diversos estudos, devido seu papel no processo de adsorção.

2.3.4 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Estimar os parâmetros termodinâmicos é de grande utilidade e importância, devido à possibilidade de determinar se o processo é espontâneo; se é regido por contribuições entálpicas ou entrópicas; para estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente; obter informações quanto à heterogeneidade da superfície do adsorvente; conhecer a natureza do processo, entre outros (LIMA *et al.*, 2014).

Os parâmetros comumente estudados são: variação de energia de Gibbs (ΔG° , J.mol⁻¹), variação de entalpia (ΔH° , J.mol⁻¹) e da entropia (ΔS° , J.mol⁻¹.K⁻¹). Os valores e sinais destes parâmetros ajudam a descrever o processo. Para uma dada temperatura, se ΔG° for negativo, então, o processo é considerado espontâneo; se ΔH° for positivo, o processo é endotérmico; se ΔS° for positivo, ocorre o aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido no processo de adsorção (PATHAK *et al.*, 2015). ΔG° pode ser calculada pela Equação 15, de Van't Hoff (ALI *et al.*, 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (15)$$

Em que R é a constante universal dos gases (J.mol⁻¹.K⁻¹), T é a temperatura absoluta da solução (K), K é a constante do equilíbrio termodinâmico (L.g⁻¹), a qual pode ser obtida pela Equação 16.

$$K = \frac{q_e}{q_{\text{máx}} - q_e} \frac{1}{C_e} \quad (16)$$

Quando o modelo de Langmuir se ajusta bem aos dados experimentais, a constante de adsorção de Langmuir pode ser convenientemente empregada para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos (BONIOLO *et al.*, 2010). Uma vez estimado o

K, plota-se o gráfico $\ln K$ versus T^{-1} e, a partir da equação da reta, obtém-se os coeficientes linear (ΔS°) e angular (ΔH°).

A relação de ΔG° com ΔH° e ΔS° é dada pela Equação 17 (YAO *et al.*, 2010).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

A relação entre as constantes de equilíbrio de adsorção e a temperatura também podem ser explicadas pela Equação 18 (PATHAK *et al.*, 2015).

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (18)$$

2.4 Adsorventes

Diversos materiais são utilizados para a adsorção de elementos metálicos, tais como materiais inorgânicos, polímeros, carvão ativado, biomateriais e resinas de sorção (HUANG *et al.*, 2015). O carvão ativado é considerado um adsorvente universal para o tratamento de efluentes, muito utilizado na remoção de diversos poluentes da água (BHATNAGAR *et al.*, 2015).

Todavia, o alto custo do carvão ativado incentiva a pesquisa e desenvolvimento de materiais adsorventes eficientes e mais econômicos para remoção de contaminantes (ROMERO-CANO *et al.*, 2017). Desta forma, resíduos agrícolas têm sido objeto de diversos estudos para produção de adsorventes que, além de eficientes e acessíveis, reduzam os gastos com sua disposição final e evitem problemas ao meio ambiente (ZHU, 2009; FERNANDEZ, 2014).

Os resíduos de laranja, por exemplo, produzidos globalmente em larga escala, com o Brasil como maior produtor dos mesmos, apresentam-se como uma alternativa de baixo custo para remoção de metais pesados de soluções aquosas (GUIZA, 2017; ROMERO-CANO *et al.*, 2017; SHEHZAD *et al.*, 2018).

2.4.1 Laranja

As diferentes espécies de *Citrus* se originaram em regiões tropicais e subtropicais da Ásia e do arquipélago Malaio ou Insulíndia, chegando às Américas no

final do século XV, trazidas para o Brasil pelas expedições portuguesas (CUNHA SOBRINHO *et al.*, 2013). Atualmente, a laranja é cultivada em todos os estados brasileiros, tendo sido plantada em uma área de 684 mil hectares na safra de 2018 (SANTOS e MORAIS, 2015; IBGE, 2019).

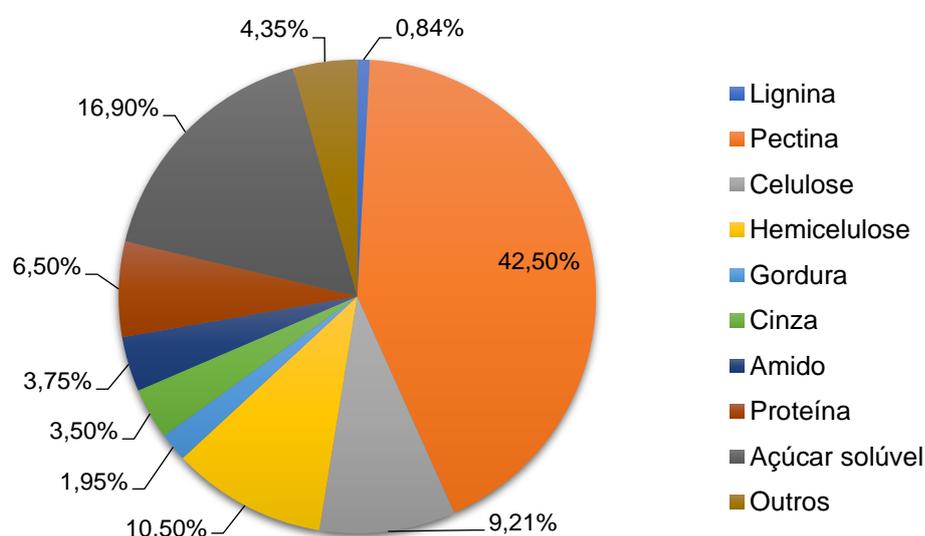
Os citros pertencem à família Rutáceas, cujos principais gêneros são: *Citrus* (L.), *Poncirus* (Raf.) e *Fortunella* (Swing.). A citricultura compreende o cultivo de laranjeiras doces, tangerineiras, limoeiros, limeiras ácidas e doces (diversas espécies), pomeleiros e cidreiras (SOMBRA, 2016).

As condições ecológicas adequadas e a grande disponibilidade de área permitiram que, a partir da década de 1980, o país assumisse a liderança na produção de citros e exportação de suco de laranja. Com uma produção mundial prevista, para safra de 2019/2020, em 47,5 milhões de toneladas, a produção brasileira corresponderá, aproximadamente, em 31,81% deste total; a produção nacional do suco de laranja, congelado e concentrado, prevista em cerca de 992 mil toneladas, corresponderá a 57,61% da produção mundial (USDA, 2020).

Como resultado, obtém-se uma elevada carga de resíduos decorrentes do processo de industrialização do suco, considerado de alta qualidade, com 98% da produção exportada (NEVES *et al.*, 2010; SANTOS e MORAIS, 2015). De forma geral, após a extração do suco de laranja, cerca de 50% da fruta é descartada como bagaço, o qual é composto pela casca (flavedo e o albedo), polpa (resíduos de vasos de suco), membranas e sementes (FIORENTIN *et al.*, 2010a; CYPRIANO *et al.*, 2017).

A composição da laranja é apresentada no gráfico da Figura 03:

Figura 03 – Composição da laranja seca.



Em outros componentes, estão incluídos ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido oxálico) e vitaminas, por exemplo (RIVAS *et al.*, 2008).

A utilização de resíduos de laranja como bioadsorvente possui grande potencial, visto que seus principais componentes (celulose, pectina, lignina e hemicelulose) suportam vários grupos funcionais polares, incluindo os grupos carboxila e fenólico, envolvidos na ligação de metais, sendo biopolímeros reconhecidamente associados à remoção desses poluentes (FENG *et al.*, 2009; GUPTA *et al.*, 2015; JAMSHAD *et al.*, 2017; EFIMOVA *et al.*, 2017).

No entanto, o uso dos resíduos agroindustriais *in natura* pode causar alguns problemas, como baixa capacidade de adsorção, aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), o que torna fundamental realizar modificações físicas e químicas no material para resolver, entre outros, esses problemas (NOELINE *et al.*, 2005; PATHAK *et al.*, 2015).

2.4.2 Preparação de adsorventes

A aplicação de resíduos agrícolas *in natura* como adsorvente é limitada, devido à lixiviação de substâncias orgânicas como lignina, tanino, pectina e celulose para a solução (NOELINE *et al.*, 2005). Para potencializar a capacidade de adsorção desses materiais, realizam-se modificações nos mesmos, as quais podem ser físicas e/ou químicas (PATEL, 2012).

2.4.2.1 Modificações físicas

As modificações físicas alteram os grupos funcionais da superfície do material, removendo-os ou mascarando-os ou expondo ainda mais os sítios de ligação (GUPTA *et al.*, 2015). Os métodos envolvem a limpeza, secagem e tratamento térmico, além de autoclavagem, vapor, liofilização, secagem térmica, corte e moagem (PATHAK *et al.*, 2015; PARK *et al.*, 2010).

Quanto ao tratamento térmico, pode-se citar a carbonização, que consiste na decomposição térmica de substâncias orgânicas em condições limitadas de oxigênio ou em atmosfera de nitrogênio (pirólise), obtendo-se o *biochar* (biomassa carbonizada) (SANTOS, 2015). Essa biomassa carbonizada apresenta potencial para o tratamento de efluentes, devido à sua estrutura porosa, à alta área superficial, ao

grande volume de poros e à disponibilidade de numerosos grupos funcionais (TRAN *et al.*, 2016).

2.4.2.2 Modificações químicas

Para aumentar a capacidade de sorção dos bioadsorventes lignocelulósicos brutos, são feitas modificações químicas que consistem na deslignificação da biomassa, esterilização de grupos carboxila e de fosfato, metilação de grupos amino e hidrólise de grupos carboxila (DEMIRBAS, 2008). Ainda, tem-se a lavagem do material com ácidos, bases, solventes orgânicos, entre outros produtos químicos (PARK *et al.*, 2010).

2.4.3 Resíduo de laranja como bioadsorvente

Diversas pesquisas são realizadas em torno de resíduos agroindustriais para aplicação como adsorvente, as quais têm se tornado cada vez mais numerosas, devido à necessidade de se encontrar materiais de baixo custo, eficientes e ambientalmente corretos para substituir os tradicionais.

Diferentes estudos avaliaram a capacidade da casca de banana (HOSSAIN *et al.*, 2012), palha de arroz (GAO *et al.*, 2018), casca de arroz (FRANCO *et al.*, 2017), bagaço de cana-de-açúcar (ALOMÁ *et al.*, 2012), pericarpo de lichia (KONG *et al.*, 2014), casca de maçã (ENNIYA *et al.*, 2018), casca de mamão (ABBASZADEH *et al.*, 2016), casca de amendoim (LI *et al.*, 2007), semente de ciriguela (SOLEYMANZADEH *et al.*, 2015), casca de melancia (LIU *et al.*, 2012), bagaço de uva (DEMIRAL e GÜNGÖR, 2016), casca de cacau (OBIKE *et al.*, 2018), semente de abacate (BOEYKENS *et al.*, 2019), entre outros resíduos, em adsorver metais pesados.

Dessa forma, percebe-se a grande variedade de potenciais adsorventes disponíveis, principalmente de origem orgânica. Os estudos supracitados apresentam resultados consideravelmente bons, indicando a possibilidade de utilizar resíduos agrícolas como matéria-prima ecologicamente correta na produção de bioadsorventes para remoção de metais pesados.

Soma-se a estes, a casca de laranja, objeto deste estudo, altamente estudada como adsorvente de metais pesados (ANAWAR e STREZOV, 2019; WANG e WANG, 2019). Na Tabela 02, são apresentados estudos que utilizaram a casca de laranja para

remoção de cobre, sendo “tratamento” a informação sobre o processo pelo qual a casca de laranja passou (após ser lavada, seca e picada), havendo, em alguns casos, mais de uma etapa de tratamento (separadas por “→”); o diâmetro do adsorvente ($\varnothing_{\text{adsorvente}}$), concentração do adsorvente ($C_{\text{adsorvente}}$) e do adsorvato ($C_{\text{adsorvato}}$), o tempo de contato (t_c), no qual foi atingida a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$), também são apresentados.

Tabela 02 – Estudos sobre utilização da casca de laranja para remoção de cobre

Tratamento	$\varnothing_{\text{adsorvente}}$ (mm)	$C_{\text{adsorvente}}$ (g·L ⁻¹)	$C_{\text{adsorvato}}$ (mg·L ⁻¹)	t_c (h)	$q_{\text{máx}}$	Referência
<i>In natura</i>	< 0,50	1	50-500	1	63 mg·g ⁻¹	Guiza (2017)
50% etanol + 25% 0,8 M NaOH + 25% 0,8 M CaCl ₂	< 0,45	4	-	12	70,73 mg·g ⁻¹	Feng & Guo (2012)
50% etanol + 25% 0,5 M NaOH + 25% 1 M MgCl ₂	< 0,3	5	20 – 400	1,5	40,37 mg·g ⁻¹	Liang <i>et al.</i> (2010)
50% etanol + 25% 0,5 M NaOH + 25% 1 M KCl					59,77 mg·g ⁻¹	
0,1 M HNO ₃	< 0,2	20	100 – 600	0,5	15,27 mg·g ⁻¹	Lasheen <i>et al.</i> (2012)
0,1 M NaOH	< 0,45	4	25-400	1	50,25 mg·g ⁻¹	Feng <i>et al.</i> (2010)
0,1 M NaOH → 0,6 M ácido cítrico					1,22 mol·kg ⁻¹	
0,1 M NaOH → 0,6 M ácido oxálico	0,1 < \varnothing < 0,5	1,6	-	24	0,95 mol·kg ⁻¹	Lu <i>et al.</i> (2009)

Fonte: Autora (2020).

Observando a Tabela 02, percebe-se a variedade de tratamentos aplicados nos materiais, em que NaOH foi utilizado na maioria dos estudos, seja como tratamento único ou como tratamento preliminar e complementar. Adicionalmente, alguns padrões variam pouco entre os estudos, como a temperatura que manteve-se entre 20 e 25 °C, como o pH na faixa de 5 a 5,5 e o diâmetro das partículas, como descritos na segunda coluna, variando de maior 0,1 a 0,5 mm.

Todavia, são escassas as pesquisas que estudam o bagaço da laranja como bioadsorvente de metais pesados. Souza *et al.* (2012) estudaram a adsorção de Pb²⁺ utilizando, entre outros adsorventes, o bagaço de laranja *in natura* e modificado, obtendo a $q_{\text{máx}}$ de 28,27 e 80,94 mg·g⁻¹, respectivamente, obtendo resultados melhores que àqueles apresentados na Tabela 02.

Outros estudos com o bagaço de laranja envolvem a produção de etanol 2G (AWAN, 2013; CYPRIANO *et al.*, 2017), produção de *pellet* para alimentação animal (LIMA *et al.*, 2017), suplementação de fibras na nutrição humana (MACAGNAN *et al.*, 2015), bioissorção de corante azul reativo 5G (FIORENTIN *et al.*, 2010b), fertilização de solos (GONZAGA *et al.*, 2018), utilização como substrato para produção de pectinase e lacase por fungos (GIESE *et al.*, 2008; AHMED e MOSTAFA, 2013).

Portanto, é notável a busca por matérias-primas a partir de resíduos agroindustriais. No diz respeito aos resíduos de laranja, encontra-se muitas pesquisas que estudaram somente sua casca, excluindo-se os demais constituintes do bagaço. Assim, não há estudos sobre o potencial do bagaço de laranja como bioadsorvente para remoção de íons de cobre.

2.4.4 Caracterização de adsorventes

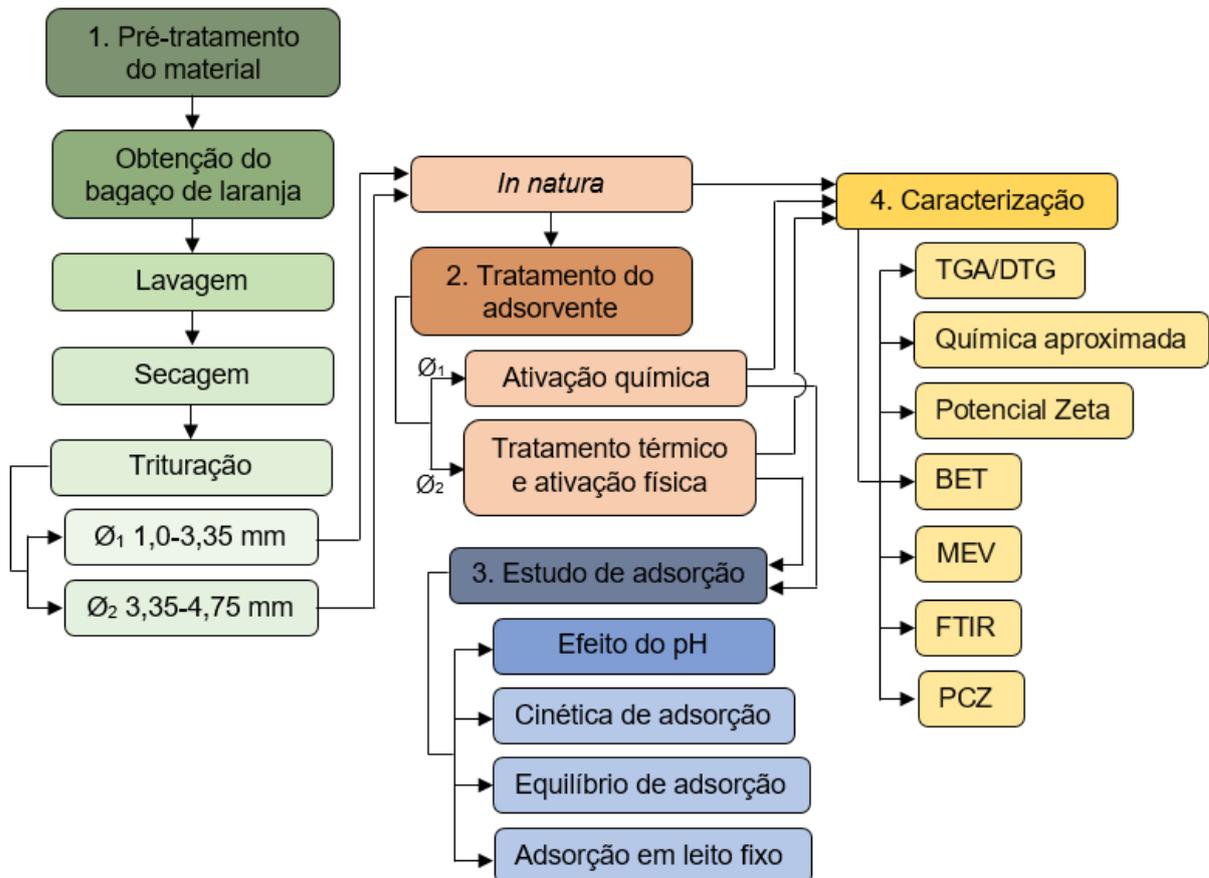
Conforme já mencionado, as características do adsorvente são um dos fatores que têm grande influência no processo de adsorção. Logo, para compreender e explicar como as propriedades físico-químicas de cada adsorvente influenciam no processo, faz-se necessária a caracterização dos mesmos.

Os adsorventes podem ser caracterizados quanto à sua área superficial, estrutura e morfologia da superfície, estabilidade térmica, ponto de carga zero, potencial zeta, análise dos grupos funcionais e química aproximada (umidade, sólidos totais e voláteis, material volátil, cinzas e carbono fixo), entre outros.

3 METODOLOGIA

Para melhor compreensão do processo metodológico, a metodologia utilizada para a realização dessa pesquisa é apresentada, em forma de fluxograma, na Figura 04. As etapas são descritas nos subitens seguintes.

Figura 04 – Fluxograma da metodologia utilizada nesta pesquisa.



Fonte: Autora (2020).

3.1 Preparação dos adsorventes

O bagaço de laranja pera (*C. sinensis* (L.) Osbeck) foi coletado em um restaurante no município de Joinville-SC (Figura 05A). Em seguida, esse material foi lavado com água destilada, cortado em pedaços menores (Figuras 05B) e seco em estufa (Nova Ética 400 2nd) à temperatura de 60 °C até peso constante (Figura 05C). A partir deste momento, o bagaço de laranja *in natura* passa a ser denominado como bioadsorvente (BLn).

Figura 05 – Etapas iniciais de tratamento do bagaço de laranja.



Fonte: Autora (2020).

Uma parte do BLn foi triturada em liquidificador industrial (METVISA LAR2220CC5), em velocidade constante e peneirado (Bertel) para obtenção de partículas com diâmetro médio equivalente baseado no tamanho de abertura das peneiras empregadas, ou seja, entre 1,00 a 3,35 mm (Figura 06A). Parte deste material foi separada para posterior tratamento químico.

Para o tratamento físico, outra parcela do BLn foi reduzida em moinho de facas (SOLAB SL-32), ficando seu diâmetro na faixa entre 1,70 e 4,75 mm (Figura 06B).

Figura 06 – BLs (A) e BLc (B) após dimensionamento das partículas.



Fonte: Autora (2020).

Esses tamanhos foram definidos com base em valores encontrados para o carvão ativado comercial, tendo em vista uma possibilidade futura de aplicação na indústria, assim como permitem uma melhor aplicabilidade das modificações química e física.

Quanto à modificação química, ou ativação química, realizou-se o processo de saponificação, enquanto que a física se constituiu em um tratamento térmico, via carbonização, seguido de ativação por vapor superaquecido.

A partir dessas modificações, o bioadsorvente passou a ser denominado como BLs (bagaço de laranja saponificado) e BLc (bagaço de laranja carbonizado).

Ambas metodologias são descritas a seguir.

3.1.1 Modificação química

Para ativação do bioadsorvente, empregou-se a saponificação, conforme metodologia apresentada por Feng *et al.* (2010), pela qual 10 g do bioadsorvente foram tratados com 100 mL de uma solução de NaOH 0,1 M, sob agitação de 130 rpm, a 25 °C e por 24 horas, passando, então, por filtração a vácuo, empregando-se papel filtro qualitativo com porosidade de 3 micras e densidade de 80 g·m⁻³ (Nalgon 3400-12,5) (Figura 07A).

Em seguida, o material foi lavado com água destilada até atingir pH neutro. Então, o bioadsorvente foi seco até massa constante e reservado (Figura 07B).

Figura 07 – Etapas para obtenção do BLs ativado.



Fonte: Autora (2020).

3.1.2 Modificação física

Como modificação física, foi realizado um tratamento térmico via carbonização, empregando um forno mufla (JUNG LF00912), adaptado para operar em ambiente inerte, à temperatura de 400 °C – definida após resultados dos testes de TGA/DTG, com rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e tempo de carbonização de 120 min (FRANZOSI *et al.*, 2019). Uma foto do sistema de carbonização utilizado é apresentada na Figura 08.

Figura 08 – Forno mufla adaptado para trabalho em atmosfera inerte.



Legenda:

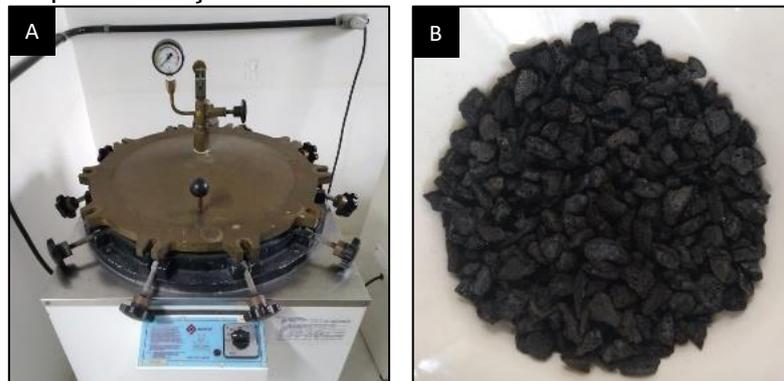
- (1) Rotâmetro;
- (2) Forno mufla adaptado;
- (3) Condensador com balão coletor;
- (4) Recipiente vazio;
- (5) Bomba de vácuo.

Fonte: Franzosi *et al.* (2019).

Após o processo de carbonização, o bioadsorvente passou, novamente, por peneiramento para a seleção de partículas com diâmetro entre 1,7 e 3,35 mm (igual ao BLs), as quais foram encaminhadas para a etapa de ativação física.

A ativação física do bioadsorvente foi realizada pela aplicação de vapor superaquecido, em uma autoclave (Quimis®), nas condições de pressão de $1,1 \text{ kgf.cm}^{-2}$, com temperatura de $127 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 60 min (Figura 09A). Então, o bioadsorvente ativado foi enxaguado e seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h (Figura 09B).

Figura 09 – Etapas para obtenção do BLc ativado.



Fonte: Autora (2020).

3.2 Caracterização dos bioadsorventes preparados

Amostras do bioadsorvente BLn foram caracterizadas quanto à estabilidade térmica para determinar a temperatura de carbonização do BLc. Amostras dos três bioadsorventes (BLn, BLs e BLc) foram caracterizadas quanto às suas estruturas e morfologias, grupos funcionais e análise de química aproximada (teores de umidade, carbono fixo, cinzas, materiais voláteis, sólidos voláteis e totais) para compreender os

impactos das modificações químicas e físicas pela comparação entre os resultados de BLs e BLc e os resultados de BLn. Amostras de BLs e BLc foram caracterizados quanto à área superficial, Ponto de Carga Zero (PCZ) e Potencial Zeta (ζ), por serem os bioadsorventes efetivamente utilizados nos ensaios de adsorção.

As metodologias de cada análise são apresentadas a seguir.

3.2.1 Estrutura e morfologia da superfície

As micrografias, com a estrutura e a morfologia das amostras, foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro (BAL-TEC SCD 050) e então analisadas no microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM 6701F), com voltagem de 15 kV e ampliação da imagem variada na ordem de 100, 500, 1000 e 3000 vezes.

3.2.2 Área superficial e porosidade

Para análise da isoterma de adsorção, é importante conhecer a área superficial específica e a estrutura porosa de um sólido, devido às informações obtidas pelo seu formato. Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, sua intensidade é proporcional à área superficial específica (GOMES, 2011).

A determinação da área superficial foi realizada pela adsorção (fisissorção) de nitrogênio pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), no equipamento NOVA 2000e-Surface Area & Pore Size Analyzer. Para o pré-tratamento, as amostras foram mantidas sob vácuo e a 60 °C, durante 4 h. Em seguida, dentro de um capilar, foi realizada a adsorção de nitrogênio a -195,8 °C (CRUZ, 2016).

A partir da curva de adsorção de nitrogênio, obtém-se a área superficial (método BET), enquanto que, a partir da isoterma de dessorção, é obtida a distribuição e tamanho de poros (BJH). O método BET consiste em determinar o volume de gás adsorvido a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente.

Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Setor Palotina.

3.2.3 Grupos funcionais

As análises dos grupos funcionais foram obtidas por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e acessório para reflexão total atenuada (FTIR/ATR), no laboratório de Análises Instrumentais da Universidade da Região de Joinville – Univille. As amostras, analisadas em espectrofotômetro (PerkinElmer Frontier) equipado com acessório ATR, foram submetidas a 32 varreduras na região de 4000 e 650 cm^{-1} , utilizando uma resolução 2 cm^{-1} .

3.2.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada para identificar a temperatura mais indicada para o processo de carbonização da amostra *in natura*. Foram enviados 2 g para o laboratório de Análise Instrumental da Universidade da Região de Joinville – Univille, que utilizou equipamento da marca TA Instruments, modelo Q20 em atmosfera inerte, com fluxo de 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás nitrogênio e rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$.

3.2.5 Análise Química Aproximada

Essa análise foi realizada para determinar umidade, sólidos totais e voláteis, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo por termogravimetria, segundo metodologia adaptada por MAIA *et al.* (2018). Todas as análises foram realizadas em triplicata, no laboratório de Qualidade de Água, Ar e Saneamento da Universidade da Região de Joinville – Univille.

3.2.5.1 Umidade

Para determinação da umidade, foi utilizado o procedimento descrito na norma ASTM E871-82 (2006). Os cadinhos foram previamente tratados termicamente (105 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h). Após atingirem a temperatura ambiente, em dessecador, foi adicionado a cada um, aproximadamente, 1 g de amostra, então, pesados em balança analítica (BEL M214A) e secos em estufa a 105 $^{\circ}\text{C}$ até peso constante. Para o cálculo da umidade (%U), foi empregada a Equação 19.

$$\%U = \frac{m_{ac} - m_{sc}}{m_o} \quad (19)$$

Onde, m_{ac} é a massa do cadinho mais o peso da amostra (g), m_{sc} é a massa do cadinho mais o peso da amostra após secagem (g) e m_o é a massa da amostra antes da secagem (g).

3.2.5.2 Sólidos Totais

Para determinação dos sólidos totais (%ST), seguindo procedimento descrito na norma ASTM E1756-08 (2008), foi utilizada a Equação 20.

$$\%ST = \frac{m_{sc} - m_c}{m_{ac} - m_c} \cdot 100 \quad (20)$$

Onde, m_c é a massa do cadinho (g).

3.2.5.3 Sólidos Voláteis

Em cada cadinho previamente tratado termicamente (575 °C por 1 h) e em temperatura ambiente, foi adicionado, aproximadamente, 1 g de amostra, pesados em balança analítica e queimadas em mufla a 575 °C por 3 h. Para o cálculo da quantidade de sólidos voláteis (%SV) foi usada a Equação 21, conforme descrito por García *et al.* (2012).

$$\%SV = \frac{m_{ac} - m_{cal}}{m_o} \quad (21)$$

Onde, m_{cal} é a massa da amostra após a queima (g).

3.2.5.4 Materiais Voláteis

Para determinação de materiais voláteis (%MV), empregando-se a metodologia ASTM E872-82 (2006), foram utilizados os resultados obtidos, anteriormente, pelas Equações 19 e 21, conforme a Equação 22.

$$\%MV = \%SV - \%U \quad (22)$$

3.2.5.5 Cinzas

O teor de cinzas (%CZ) foi determinado após a queima da amostra (previamente seca) em mufla a 575 °C por 3 h. Para evitar a formação de chamas, a amostra foi aquecida com uma rampa de 10 °C·min⁻¹ até 250 °C, temperatura que foi mantida por 30 minutos para posteriormente aumentar com a mesma rampa de aquecimento até 575 °C. O teor de cinzas foi calculado pela Equação 23, de acordo com a norma ASTM E1755-01 (2007):

$$\%CZ = \frac{m_{cal} - m_c}{m_{sc} - m_c} \cdot 100 \quad (23)$$

3.2.5.6 Carbono Fixo

O teor de carbono fixo (%CF) foi determinado pela Equação 24, que relaciona as Equações 21 e 23 (GARCÍA *et al.*, 2012).

$$\%CF = 100 - (\%CZ + \%SV) \quad (24)$$

3.2.6 Ponto de Carga Zero

O Ponto de Carga Zero (PCZ) é definido como o ponto no qual a carga superficial do adsorvente é nula, ou seja, os grupos funcionais ácidos e básicos da superfície não interferem mais no valor do pH da solução (FIOL e VILLAESCUSA, 2009; IGBERASE *et al.*, 2014).

Em soluções com pH abaixo do PCZ, a superfície do adsorvente está carregada positivamente, devido à protonação dos grupos ácidos e a sorção de metais é inibida pela repulsão eletrostática e, quando está acima do PCZ, a superfície do adsorvente está carregada negativamente por causa da ionização e dissociação de grupos de superfície de oxigênio ácido (TRAN *et al.*, 2016).

Logo, conhecer o PCZ é importante para selecionar o pH ótimo para os estudos de adsorção e esclarecer seus mecanismos. O PCZ foi determinado pelo método

apresentado por Balistreri e Murray (1981). Em Erlenmeyers de 125 mL, foram adicionados 50 mL de solução de NaCl 0,1 M sob diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11), os quais foram ajustados com soluções de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. Após a adição de 0,1 g de adsorvente, os frascos foram mantidos sob agitação de 115 rpm, a 25 °C por 24 h. Após o tempo de contato, as soluções foram filtradas e o pH final foi medido. Os testes foram realizados em duplicata, no laboratório de Biotecnologia II da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Com os valores obtidos, plota-se um gráfico ΔpH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) *versus* pH_i , pelo qual determina-se o valor do PCZ relativo ao ponto de interseção em que $\Delta\text{pH} = 0$.

3.2.7 Potencial Zeta (ζ)

O potencial zeta é uma propriedade física que exhibe uma partícula em suspensão, muito importante em trabalhos de adsorção, pois, a partir dele, é possível determinar a carga superficial do adsorvente.

As medições de Potencial Zeta foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), na Universidade Federal de Santa Catarina, com emprego do equipamento STABINO PMX400 da Particle Metrix.

O procedimento consistiu em se realizar uma varredura para diferentes valores de pH, variando de 2 a 10, para obtenção de pH em que a carga da partícula apresenta o Ponto Isoelétrico (PIE).

Para tanto, empregou-se uma solução de 3 g·L⁻¹ de bioadsorvente em água destilada que, após ser macerada manualmente, foi transferida para um suporte presente no equipamento, que realizou a varredura para obtenção do Potencial Zeta em relação ao pH. Para o ajuste do pH, foram utilizadas soluções de 0,01 mol·L⁻¹ de HCl e de 0,01 mol·L⁻¹ de NaOH, com emprego de titulador automático.

3.3 Estudo de adsorção

Tais estudos foram realizados com uma solução sintética de cobre (II), a uma concentração de 194 mg·L⁻¹ – valor determinado pelo Instituto de Pesquisas Químicas, conforme *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (SMWW 3500). Ainda, esse valor foi estabelecido com base na concentração de um efluente

segregado do banho de lavagem após a etapa de cobreagem ácida, em uma indústria galvânica na região de Joinville (KONELL *et al.*, 2018; MACHADO *et al.*, 2018).

A solução de cobre sintética empregada foi preparada a partir do sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), com 98% de pureza.

Antes de apresentar a descrição das metodologias dos testes realizados, destaca-se algumas informações comuns a esses, quais sejam:

- a) Para a determinação da concentração final de cobre (II), as soluções obtidas, após cada ensaio, foram filtradas, diluídas e encaminhadas para análise espectrofotométrica (HACH DR 4000 U), pelo método do Bicinconinato (1700 Cobre Bicin., método 8506, λ 560 nm; limite de leitura 0,04 a 5,00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), no Laboratório de Meio Ambiente da Universidade da Região de Joinville – Univille.
- b) Para o cálculo da capacidade de adsorção, a partir dos resultados dos testes experimentais, foi empregada a Equação 25.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (25)$$

Onde, C_i é a concentração final de Cu^{2+} na solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V é o volume total da solução (L) e m é massa do bioadsorvente (g).

– A taxa de remoção de cobre foi calculada pela Equação 26.

$$\text{Remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (26)$$

3.3.1 Efeito do pH na adsorção de íons Cu^{2+}

Nos estudos de adsorção, a investigação do efeito do pH é de grande importância, devido sua influência não apenas na dissociação dos sítios ativos, mas, também, pela química da solução dos metais pesados: hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e/ou inorgânicos, reações de oxirredução e precipitação (ESPOSITO *et al.*, 2002).

A intensidade do efeito do pH no processo de adsorção é determinada pelo grau de distribuição das espécies químicas e, como as cargas da superfície dependem

de sua composição e das características da superfície, podem variar de acordo com o adsorvente estudado (VIDAL *et al.*, 2014).

Além de determinar a carga da superfície do adsorvente, o pH governa as interações eletroestáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO *et al.*, 2005).

No presente trabalho, para avaliação do efeito do pH da solução inicial, foram agitados 0,1 g de bioadsorvente em 100 mL de solução de Cu^{2+} com concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, usando um agitador (B.Braun Biotech Inc Certomat), a diferentes valores de pH da solução (2, 3, 4, 5, 6 e 7).

Conforme referência, 24 h de agitação foram suficientes para atingir o equilíbrio, com uma velocidade de agitação constante de 130 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O ajuste de pH ocorreu com a adição de NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M (SAIKAEW *et al.*, 2009). Após os ensaios, as soluções foram encaminhadas para determinação da concentração de Cu^{2+} remanescente. Os ensaios foram realizados em duplicata, no laboratório de Biotecnologia II da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

3.3.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como as moléculas do adsorvato interagem com o adsorvente, fornecendo informações importantes para a compreensão e, conseqüentemente, otimização do processo de adsorção (SIDDIQUI, 2018). Estas são consideradas um requisito básico para o *design* de sistemas de adsorção, visto que para otimizar o sistema é importante estabelecer correlações apropriadas para a curva de equilíbrio de adsorção (IGBERASE *et al.*, 2014).

Os testes de adsorção foram realizados em batelada e em triplicata, no laboratório de Biotecnologia II da Universidade da Região de Joinville – Univille. Em Erlenmeyers, foram adicionados 100 mL da solução de Cu^{2+} de concentração fixa em $194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e diferentes massas de bioadsorvente: 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 g. Foram testados dois tempos de contato: 30 min e 90 min, velocidade orbital de 120 rpm, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH na faixa de 5 ajustado com NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M.

Os resultados obtidos foram ajustados segundo os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, empregando-se regressão linear com o *software* Microsoft Excel 2016[®].

3.3.3 Cinética de adsorção

Em um Erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 250 mL da solução de Cu^{2+} na concentração de $194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sob pH na faixa de 5, ajustado com NaOH 0,1M e HCl 0,1M. Em seguida, adicionou-se 1 g de bioadsorvente, colocando sob agitação em 120 rpm e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Alíquotas de 10 mL da solução foram retiradas em intervalos regulares de tempo previamente estabelecidos. No início do ensaio, este intervalo foi de três minutos e, a cada quatro coletas, o intervalo era dobrado até atingir 186 min. Então, as amostras foram filtradas, diluídas e analisadas quanto à concentração remanescente de Cu^{2+} . Os testes foram realizados em triplicata, no laboratório de Biotecnologia II da Universidade da Região de Joinville – Univille.

Os resultados obtidos foram ajustados, por regressão linear no *software* Microsoft Excel 2016[®], aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

3.3.4 Adsorção em leito fixo

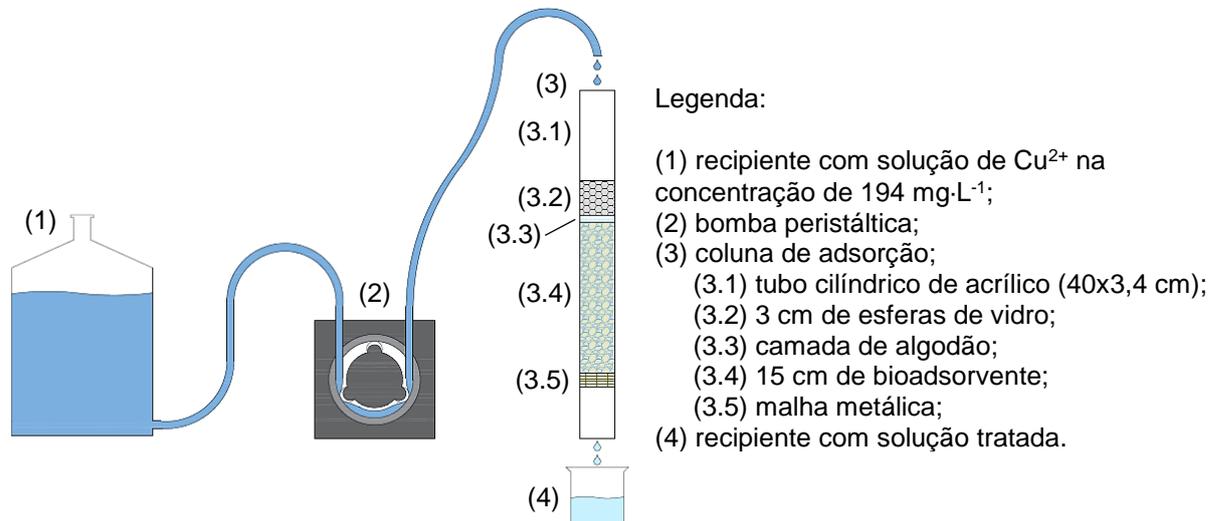
A coluna de adsorção em leito fixo de escala laboratorial foi constituída por um tubo cilíndrico de acrílico com 3,40 cm de diâmetro interno e 40 cm de comprimento, com altura de leito admitida de 15 cm – para atender determinações heurísticas de Raghavan e Ruthven (1983), ou seja, a razão entre a altura do leito e o diâmetro da partícula deve ser superior a 15 e a razão entre altura de leito e o diâmetro da coluna, Z/D, na faixa de 3:1 a 5:1, para reduzir a influência de dispersão axial e de parede e potencializar a porcentagem de utilização da capacidade máxima do bioadsorvente.

O esquema da coluna de adsorção em leito fixo é apresentado na Figura 10. Dentro da coluna, o bioadsorvente ficou sobre uma malha metálica para fixação do leito para que não houvessem perdas do material adsortivo e, simultaneamente, permitisse a passagem do efluente tratado para o recipiente de coleta. Sobre o bioadsorvente, foi colocada uma camada de 3 cm de esferas de vidro de 3 mm, para permitir melhor distribuição da vazão do efluente pela superfície do leito, precedida de uma camada de algodão para separar as esferas do mesmo.

Durante as corridas cinéticas, a bomba peristáltica transportou a solução sintética de cobre a uma vazão constante de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, determinado a partir do

Tempo de Detenção Hidráulica (TDH), entre 15 e 30 minutos (heurística), em fluxo descendente. Após a eluição do efluente pelo leito, as amostras de solução tratada foram coletadas na base da coluna a cada 5 min, nos primeiros 65 min do experimento, passado para coletas a cada 10 min, até o tempo final de 200 min.

Figura 10 – Esquema representativo do sistema de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Autora (2020).

As amostras foram analisadas, posteriormente, quanto à concentração de Cu^{2+} remanescente e os resultados foram utilizados para determinação da capacidade de adsorção em leito fixo, elaboração da curva de ruptura e aplicação de modelagem matemática segundo modelos de Thomas e de Bohart-Adams, específicos para experimentos em leito fixo.

O experimento foi realizado em triplicata para ambos os bioadsorventes, no Laboratório de Qualidade de Água, Ar e Saneamento da Universidade da Região de Joinville - Univille.

3.3.5 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos (energia de Gibbs, entropia e entalpia), realizaram-se ensaios de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas. Dessa forma, o procedimento foi o mesmo descrito no item 3.3.2, sob três temperaturas diferentes (25 , 40 e $55 \text{ }^\circ\text{C}$) e no tempo de contato em que foi obtido o maior valor para a capacidade de adsorção.

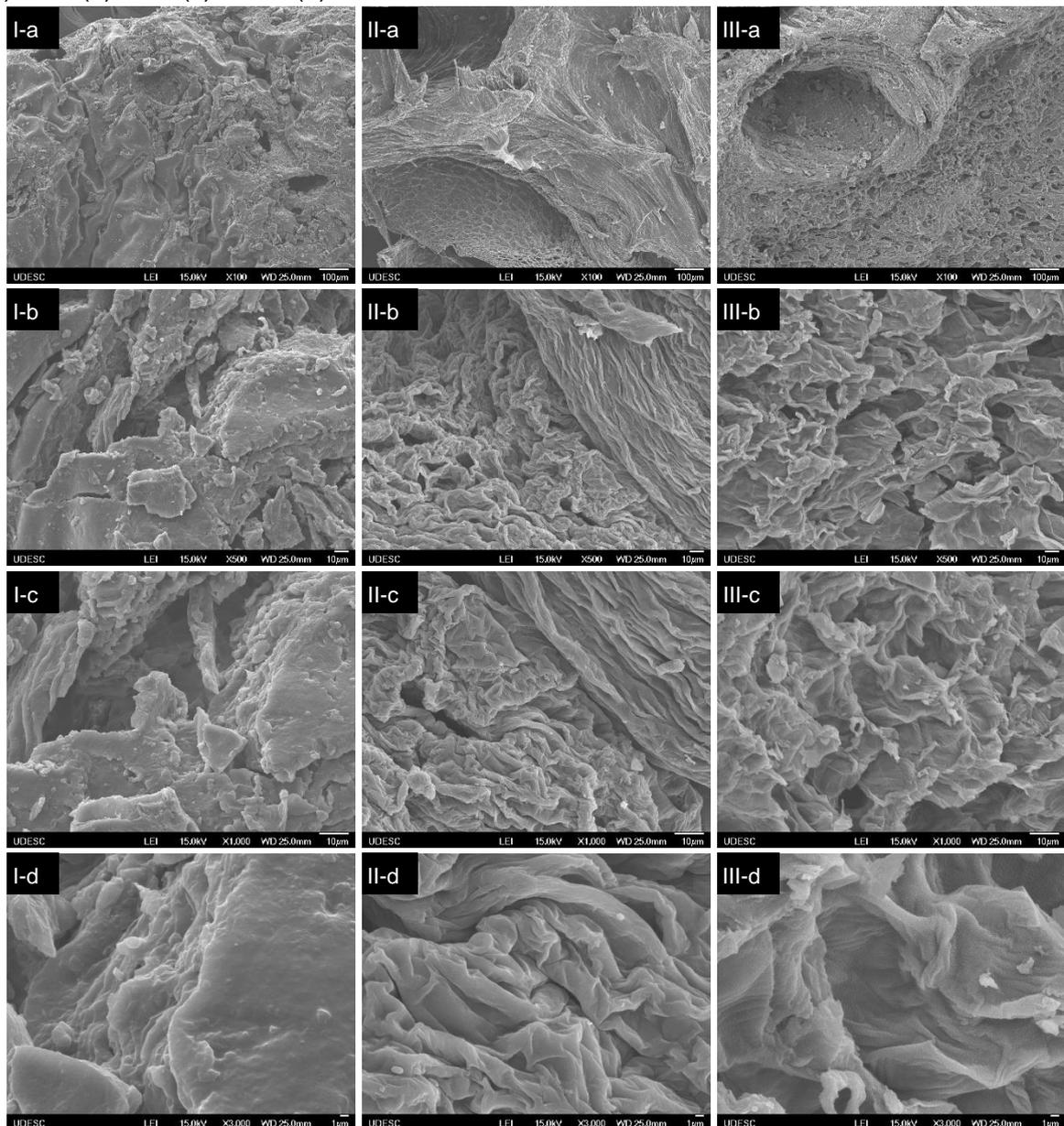
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do adsorvente

4.1.1 Estrutura e morfologia da superfície

A estrutura e morfologia da superfície do bagaço de laranja *in natura* (BLn), bioadsorvente saponificado (BLs) e bioadsorvente carbonizado e ativado com vapor (BLc) podem ser observadas nas micrografias mostradas na Figura 11.

Figura 11 – Micrografias das amostras de (I) BLn, (II) BLs e (III) BLc, com aproximação de: (a) 100, (b) 500, (c) 1000, (d) 3000 vezes.



Conforme pode ser observado nas micrografias da Figura 11 “I”, o BLn apresenta uma superfície bastante irregular, indicando possibilidade de alta área superficial, parâmetro importante a qualquer adsorvente, áreas essas que fazem contraste com outras áreas relativamente lisas, como se observa nas aproximações “b”, “c” e, principalmente, “d”.

Ao se analisar a morfologia do material *in natura*, verifica-se um padrão naturalmente irregular, sendo que Souza *et al.* (2012) e Fiorentin *et al.* (2010b), em seus estudos com adsorventes preparados a partir da casca da laranja, também observaram superfície desses materiais com características similares.

Como observado na Figura 11 “I-a”, a superfície do BLs também apresenta perfil rugoso, mas com a presença poros e, diferentemente das rugas do material *in natura*, pode-se observar diferentes padrões destas e a presença de fissuras na extensão das mesmas, sem áreas lisas (Figura 11 “II”).

Conforme as micrografias (Figura 11 “III”), o BLc apresenta estrutura bastante porosa e extremamente irregular, resultante da degradação de grande parte da estrutura lignocelulósica decorrente do seu processo produtivo. Essa degradação causa a formação de novos poros e a abertura e alargamento dos poros previamente obstruídos, além do processo de ativação física com vapor, que reage dentro das partículas da amostra previamente carbonizada, criando novos meso e microporos e aumentando a estrutura microporosa anteriormente formada (KÜHL *et al.*, 1992).

Analisando as micrografias com menores aproximações (100 e 500 vezes), é possível verificar a heterogeneidade da superfície do BLn, a qual apresenta algumas regiões irregulares e outras de perfil liso, o mesmo acontecendo com os bioadsorventes BLs e BLc, mas em menor proporção, sendo que estes têm a superfície predominantemente do tipo rugoso.

O aumento da irregularidade na superfície dos bioadsorventes, devido à saponificação e à carbonização/ativação, proporciona, também, aumento da área superficial disponível para adsorção dos íons metálicos, o que pode resultar em uma melhor capacidade de adsorção e uma cinética de adsorção mais rápida (SAHA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017).

Dessa forma, pelas micrografias, é possível verificar que os bioadsorventes modificados (BLs e BLc) apresentam superfície mais irregular que o bioadsorvente *in natura* (BLn), indicando que estes podem possuir maior área superficial para adsorção

dos íons de cobre e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção pelo aumento da quantidade de sítios disponíveis.

4.1.2 Área superficial e porosidade

As curvas resultantes da adsorção e dessorção de nitrogênio por BLs e BLc obtidas pelo método de BET são apresentadas nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Figura 12 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio por BLs.

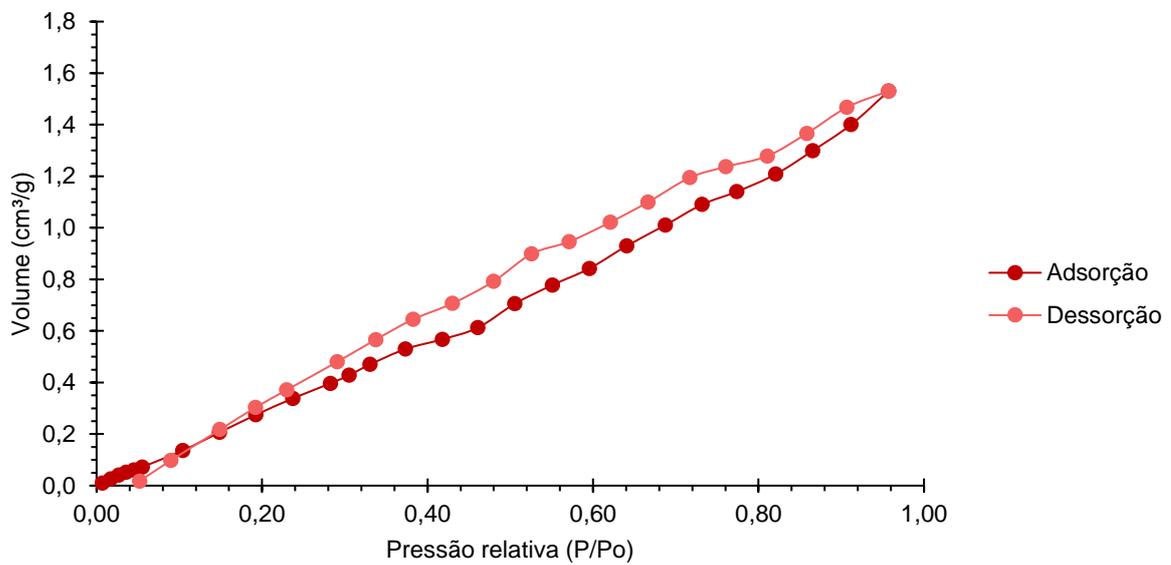
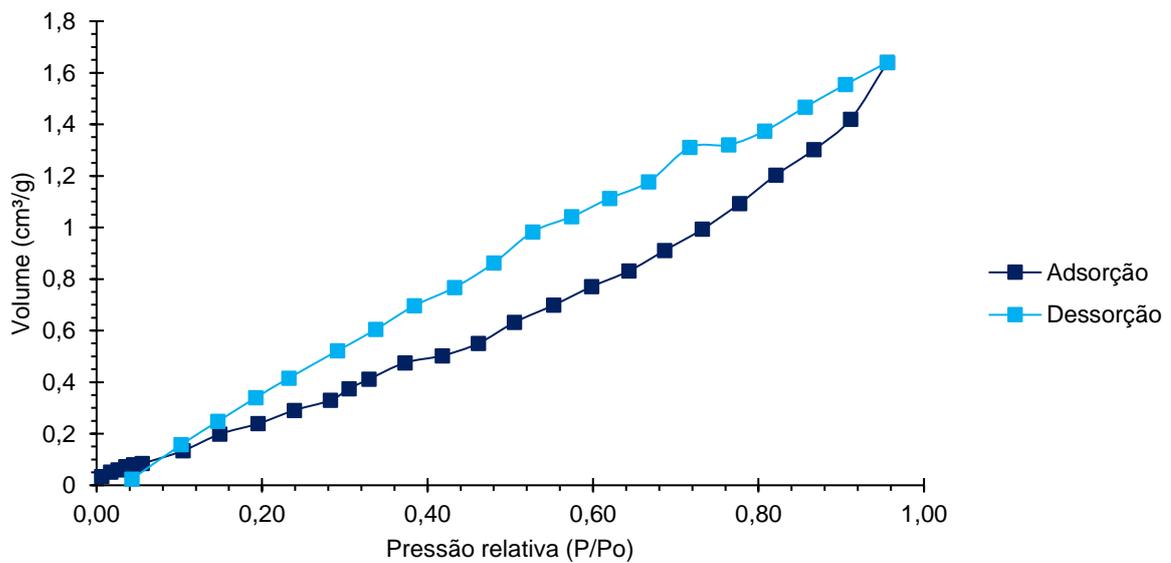


Figura 13 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio por BLc.



Ao se observar os perfis das duas isotermas de adsorção (Fig.12 e 13), verifica-se que são semelhantes entre si e se aproximam daquele da isoterma de adsorção tipo IV, a qual, segundo classificação da IUPAC, é característica de adsorventes mesoporosos (GREGG e SING, 1982). O ponto de inflexão da curva (na região de 0,40 P/P₀ em ambas curvas) indica que o estágio da monocamada está completo e que está iniciando a adsorção multicamada (REIS, 2013; GOMES, 2011).

A área superficial específica, obtida por BET em multipontos, é de 2,762 m².g⁻¹ para BLs e 1,706 m².g⁻¹ para o bioadsorvente BLc, ou seja, BLs apresenta área superficial 61,90% superior à de BLc, indicando que BLs tende a apresentar melhor capacidade de adsorção. Essa diferença pode ser justificada pelos diferentes métodos tratamento desses materiais, conforme observado na Figura 11, em que a superfície de BLs é mais rugosa e irregular que a superfície de BLc.

Cabe ressaltar, entretanto, que, mesmo esses valores podendo ser considerados baixos, quando comparados com resultados de estudos similares, isso se deve, principalmente, à diferença do diâmetro dos bioadsorventes avaliados. No presente trabalho, o tamanho empregado estava na faixa de 1,7 a 3,35 mm (faixa de tamanho de carvão ativado comercial, que possui área superficial de 300 a 2500 m².g⁻¹ (SANTOS, 2015)), maior do que os usualmente estudados, conforme descrito a seguir.

Considerando a relação entre a área superficial e o tamanho da partícula – parâmetros comumente inversamente proporcionais (REIS, 2013), Tran *et al.* (2016), por exemplo, ao analisarem a área superficial do bioadsorvente (a partir de casca de laranja), cujo diâmetro era entre 0,106 e 0,25 mm, encontraram 19,01 m².g⁻¹, enquanto Nascimento *et al.* (2014) obtiveram área superficial de 15,8 m².g⁻¹ com bioadsorvente de diâmetro menor que 0,4 mm.

Fernandez *et al.* (2014) obtiveram área superficial igual a 1090 m².g⁻¹ ao analisarem o carvão ativado a partir de casca de laranja com diâmetro entre 0,25 e 0,5 mm, diferente de Santos (2015), que obteve 0,420 m².g⁻¹, também utilizando carvão ativado a partir de casca de laranja com 0,074 mm de diâmetro, evidenciando a discrepância dos valores desse parâmetro em diferentes estudos.

Para melhor compreender a estrutura porosa e seus efeitos sobre o processo de adsorção, analisa-se a distribuição acumulada do volume de poros e a distribuição do volume de poros de acordo com seu tamanho, observadas nas Figuras 14 e 15 respectivamente, para ambos os bioadsorventes, obtidas pelo método BJH.

Figura 14 – Distribuição acumulada do volume de poros pelo tamanho.

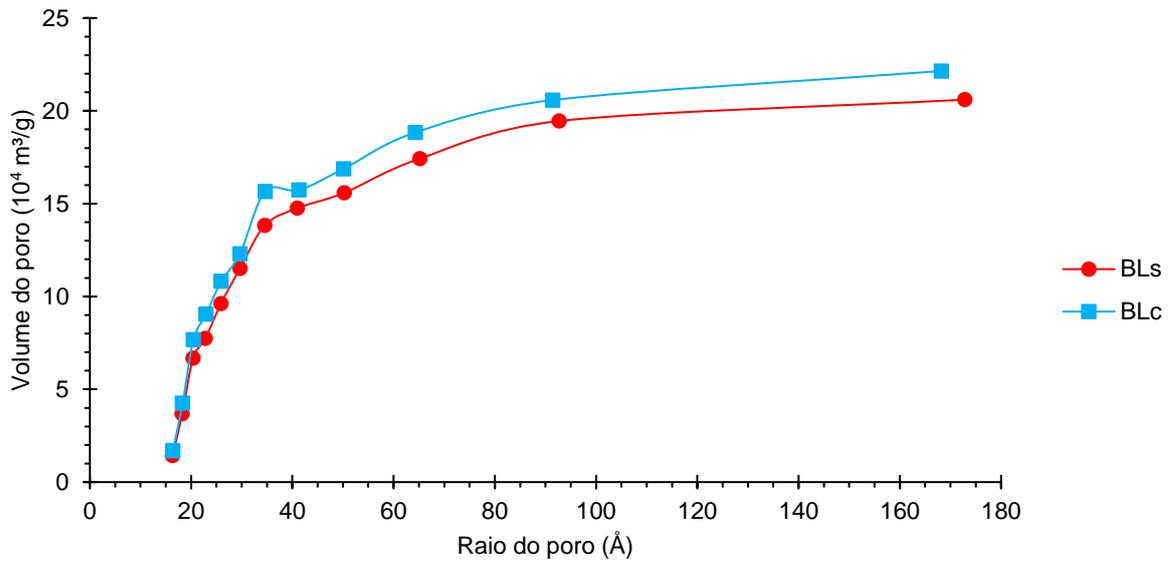
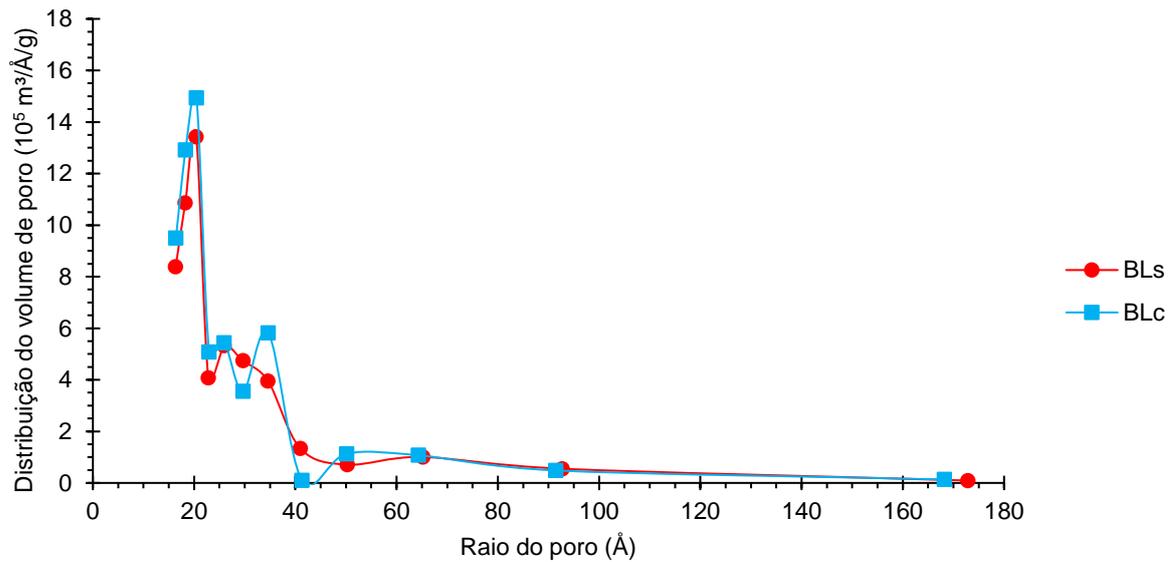


Figura 15 – Distribuição do volume de poros pelo tamanho.



Os volumes dos poros de BLs e BLc são, respectivamente, iguais a $2,06 \times 10^{-3}$ e $2,214 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Dessa forma, apesar de BLs apresentar maior área superficial, BLc apresenta volume de poros 7,46% maior que BLs, indicando que, apesar da distribuição e do volume serem semelhantes, os poros possuem diferentes geometrias, como é possível observar superficialmente pelas micrografias apresentadas na Figura 11 (KLOBES *et al.*, 2006).

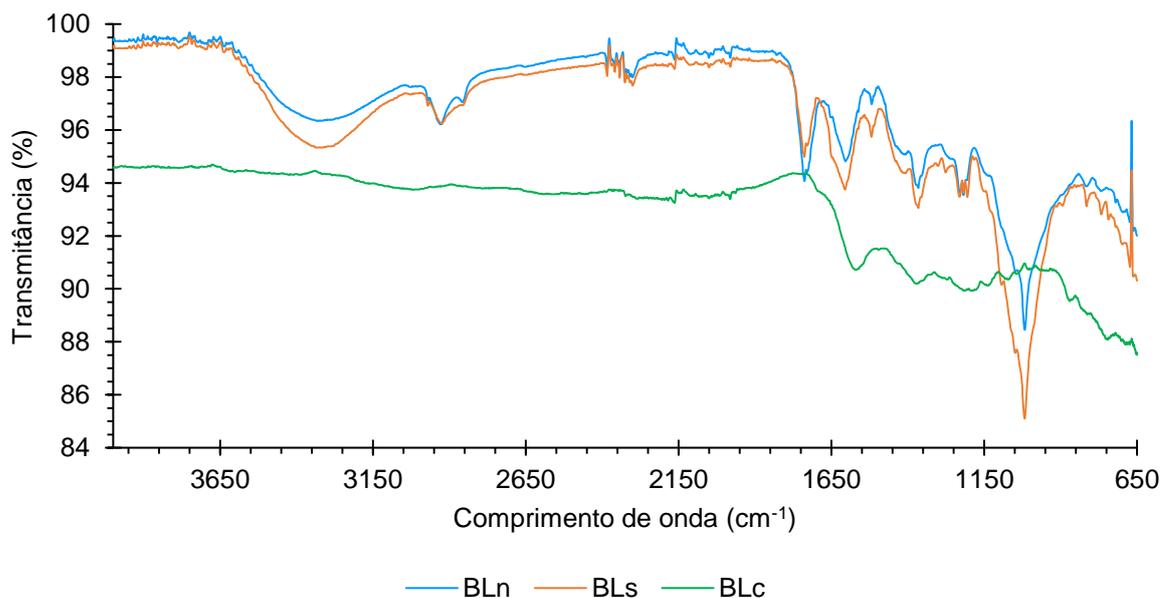
De acordo com classificação IUPAC, poros com diâmetro inferior a 20 Å são considerados microporos; diâmetro entre 20 e 500 Å são mesoporos e, com diâmetro superior a 500 Å, são macroporos. Os diâmetros médios do BLs e BLc são,

respectivamente, 40,8 e 40,9 Å, sendo classificados como mesoporos, conforme indicado pelo formato da curva de adsorção-dessorção (Figuras 12 e 13). Além disso, tais poros são fundamentais para adsorção de moléculas com elevada massa molecular (ISHIZAKI *et al.*, 1998; COLPANI, 2012).

4.1.3 Grupos funcionais

Para identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos materiais estudados, bem como os efeitos modificações química e físicas, foram analisados os espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, coletados na região do infravermelho médio, no modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), os quais podem ser observados na Figura 16.

Figura 16 – Análise FTIR para os bioadsorventes BLn, BLs e BLc.



Para melhor entendimento e discussão, os grupos funcionais e a região do comprimento de onda correspondente, segundo a Figura 16, são apresentados na Tabela 03.

O perfil das curvas do BLn e BLs encontrado na Figura 16 se assemelha àqueles apresentados por Feng *et al.* (2009), Lasheen *et al.* (2012), Souza *et al.* (2012), Cruz (2016), Guiza (2017), Ribeiro *et al.* (2017) e Konell *et al.* (2018), indicando a presença dos mesmos grupos funcionais, seja em maior ou menor proporção, apesar dos diferentes métodos de modificações aplicados.

Tabela 03 – Grupos funcionais dos bioadsorventes BLn, BLs e BLc.

Região do comprimento de onda (cm ⁻¹)			Grupo Funcional	Atribuições
BLn	BLs	BLc		
3320	3310	–	O-H	Celulose, pectina, água absorvida, hemicelulose e lignina
2920	2920	–	C-H	Celulose, hemicelulose, lignina e pectina
1740	1740	–	C=O	Pectina
1590	1600	–	C=O	Pectina
–	–	1560	C=C	Lignina
1370	1360	1360	C-H	Lignina e pectina
1210	1210	1190	C-O	Celulose, hemicelulose e lignina
990	1000	–	C-O e C-O-C	Celulose, hemicelulose e lignina

Ambos os espectros apresentam perfil semelhante, com uma banda larga na região de 3300 cm⁻¹, característica da presença de grupos hidroxila (O-H), os picos na região de 2900 cm⁻¹ ocorrem devido as vibrações simétricas e assimétricas de C-H de moléculas alifáticas (CRUZ, 2016).

As hidroxilas podem indicar a presença de celulose, pectina, água absorvida, hemicelulose e lignina, enquanto as ligações C-H, quando considerados também os picos em 1365 cm⁻¹, podem corresponder aos grupos metil (CH₃), metileno (CH₂) e metoxi (CH₃O), os quais aparecem como substituintes nos anéis aromáticos de lignina e pectina, sendo característicos de materiais lignocelulósicos (FENG *et al.*, 2009; BOUMEDIENE *et al.*, 2015).

Os picos em 1737 cm⁻¹ e 1605 cm⁻¹ indicam a presença de grupos éster carbonila (C=O) e ligações do grupo iônico COO⁻, respectivamente, presentes nos ácidos carboxílicos (COOH) e nos ésteres (COOCH₃), típicos da molécula pectina (DJILANI *et al.*, 2012).

Na região de 1000 cm⁻¹, pode-se observar o intenso pico, atribuído à vibração dos grupos C-O e C-O-C dos ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e ésteres, associados à celulose, à hemicelulose e à lignina (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000; STUART, 2004; FENG *et al.*, 2012).

No trabalho realizado por Konell *et al.* (2018), o bioadsorvente (casca de laranja saponificada) apresentou os mesmos perfis de espectro, além de identificar a redução dos grupos metil éster que foram hidrolisados com NaOH e convertidos no grupo carboxila iônica. Como nesta pesquisa, não houve surgimento de novos grupos funcionais, apenas mudança no formato dos picos, referente ao grupo carboxila.

Quando analisada curva de BLc, comparando-a com as demais, percebe-se a redução e/ou ausência de diversos picos. Assim como observado por Ghani *et al.*

(2015) e Li *et al.* (2015), isso ocorre devido à remoção ou à desidratação de materiais voláteis e quebra de ligações químicas do material precursor durante a etapa de produção do mesmo.

Sendo assim, a ausência do pico entre 3700 e 3000 cm^{-1} , que caracteriza a deformação axial do grupo hidroxila, está relacionada à desidratação da biomassa, indicando uma possível redução da hidrofilicidade e polaridade das fibras, decorrentes do tratamento realizado para obtenção do bioadsorvente (SILVERSTEIN *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2017).

A ausência do pico em 2900 cm^{-1} é resultante da perda de materiais voláteis durante o processo de carbonização, o qual é responsável pela criação e aumento dos poros no material adsorvedor (TAN *et al.*, 2008; GHANI *et al.*, 2015).

A permanência dos picos na região 1600 cm^{-1} , referente à deformação axial de C=C presentes nos anéis aromáticos da lignina, e na região de 1200 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupamento C-O também presente na lignina, indica a conservação da estrutura da lignina após produção do material (SILVERSTEIN *et al.*, 2006; ALEMDAR e SAIN, 2008). Os picos inferiores a 850 cm^{-1} são associados às ligações C-H e C-C de compostos aromáticos, associados à lignina (YANG *et al.*, 2007; SILVA, 2017).

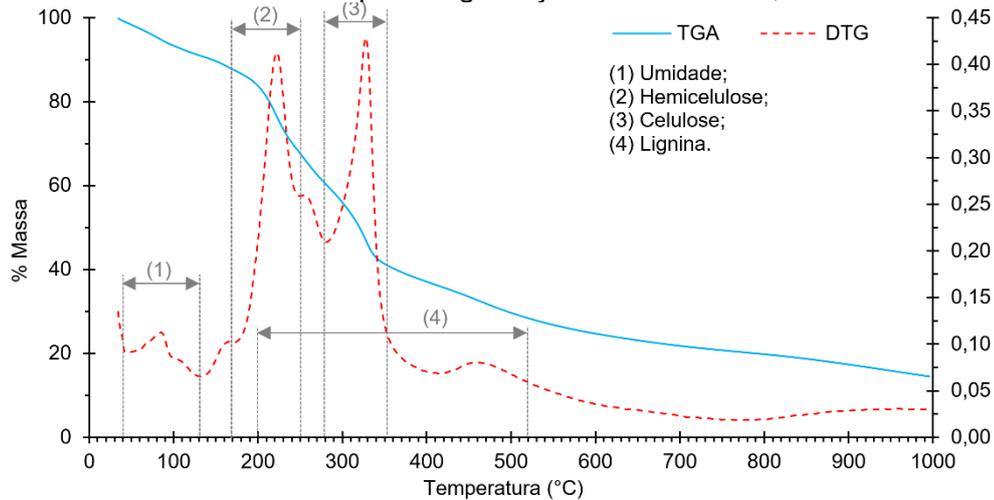
Dessa forma, por meio dos espectros, pode-se concluir que as amostras BLn e BLs apresentam os grupos hidroxila, carboxila e fenólicos, enquanto o BLc apresenta grupos aromáticos e carboxílicos, constituintes de moléculas conhecidamente capazes de remover íons metálicos (STUART, 2004; SOUZA *et al.*, 2012).

4.1.4 Análise termogravimétrica

O gráfico obtido pela análise termogravimétrica do resíduo de laranja *in natura*, sob atmosfera inerte, é apresentado na Figura 17.

Ao observar o perfil da curva, pode-se observar que mais da metade do material se degradou até a temperatura de 340 °C, ou seja, uma perda de massa 57,2%. A partir de 340 °C até 440 °C, a perda de massa foi de, apenas, 8,6% e, ao término do ensaio, após a temperatura atingir 1000 °C, massa residual correspondeu a 14,5% da massa inicial da amostra.

Figura 17 – Curvas de TGA e DTG para degradação térmica o BLn, em atmosfera inerte.



Uma análise mais detalhada da degradação térmica do resíduo de laranja, evidencia a ocorrência de quatro etapas-chave de perda mássica, seguindo uma tendência similar à apresentada por Miranda *et al.* (2009).

O primeiro estágio ocorre entre as temperaturas de 40 e 100 °C, quando a evaporação da umidade restante da amostra gera uma perda de, aproximadamente, 6,0% da massa total (Fig. 17, região 1). Segundo Benevides (2015), em seu estudo sobre a pirólise do bagaço de laranja, essa evaporação é relativa à secagem, sendo que, até 100 °C, ocorre perda de umidade relativa à água livre, visto sua interação com a biomassa ser mais fraca. Em seguida, até 133 °C, a água ligada se evapora, uma vez que sua interação à biomassa é mais forte.

Os segundo, terceiro e quarto estágios, cujas características são discutidas a seguir, Benevides (2015), em seu estudo, considerou como etapas de uma fase denominada de devolatilização.

No segundo estágio, ocorre uma maior perda de massa (20,1%) entre 170 e 250 °C, com pico em 222 °C (Fig. 17, região 2). Esta perda está ligada à degradação da hemicelulose, a qual compõe, aproximadamente, 26,5% do bagaço (SÁNCHEZ OROZCO *et al.*, 2014). Zapata *et al.* (2009) apontaram que a degradação da hemicelulose ocorre entre 150 - 255 °C, enquanto que Miranda *et al.* (2009) indicaram um pico de degradação em 223 °C, resultados similares aos deste estudo.

No terceiro estágio, a perda de massa é de 19,7%, entre as temperaturas de 280 e 355 °C, com pico em 327 °C (Fig. 17, região 3). Esta perda está ligada à degradação da celulose, fato corroborado pelo estudo de Zapata *et al.* (2009), na faixa

de temperatura de 260 - 360 °C, com pico em 310 °C, bem como pela pesquisa de Miranda *et al.* (2009), mas com um pico em 346 °C.

Benevides (2015) afirmou que a degradação da pectina ocorre juntamente com a da hemicelulose e celulose, evidenciando a existência de reações complexas, envolvendo processos paralelos e consecutivos.

O pico observado no último estágio corresponde a uma menor perda de massa (7,4%) e ocorre entre as temperaturas de 420 a 520 °C, com pico em 460 °C (Fig. 17, região 4). Nesse estágio, está evidenciada a degradação da lignina, que inicia, segundo Brebu e Vasile (2009), na temperatura de 200 °C. Em seu trabalho, Sánchez Orozco *et al.* (2014) determinaram que essa perda ocorre entre 280 e 500 °C, com pico em 490 °C. Contudo, esta faixa de temperatura, em sua maior parte, é sobreposta pela decomposição da hemicelulose e celulose, aparecendo, nitidamente, apenas em altas temperaturas, acima de 400 °C.

Com base nas informações supracitadas, decidiu-se pela utilização de uma temperatura de carbonização de 400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, seguindo tendência de Chowdhury *et al.* (2015), uma vez que, nesta temperatura, os componentes celulose e hemicelulose foram degradados, fornecendo boa porosidade ao adsorvente, característica chave na adsorção, porém, sem a completa perda da lignina, indicando que o adsorvente poderá apresentar uma boa eficiência de produção durante a carbonização.

4.1.5 Análise Química Aproximada

Os resultados da análise química aproximada são apresentados na Tabela 04.

Tabela 04 - Teor de umidade, sólidos totais, cinzas, sólidos voláteis e carbono fixo dos bioadsorventes BLn, BLs e BLc.

	Umidade (%)	Sólidos totais (%)	Sólidos voláteis (%)	Materiais voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
BLn	1,89 ± 0,11	98,11 ± 0,11	92,81 ± 0,36	90,93 ± 0,47	7,32 ± 0,61	1,76 ± 0,25
BLs	2,65 ± 0,29	97,34 ± 0,29	92,04 ± 0,27	89,38 ± 0,25	8,21 ± 0,19	2,40 ± 0,07
BLc	5,29 ± 0,39	94,73 ± 0,39	92,28 ± 0,23	87,00 ± 0,78	8,15 ± 0,29	4,96 ± 0,40

Dos parâmetros apresentados na Tabela 04, destaca-se, principalmente, umidade, material volátil e carbono fixo, por serem os mais significativos aos processos de adsorção e carbonização (discutido a *posteriori*).

Conforme pode ser observado, os bioadsorventes apresentaram baixo teor de umidade, que é o esperado, consequência da secagem adequada do material no final do processo de produção do mesmo. É importante que o valor deste parâmetro seja o menor possível, de modo que a água presente não interfira na remoção do adsorvato de interesse (ZAGO, 2010).

Dessa forma, os teores de umidade ficaram próximos àqueles encontrados por Zanella *et al.* (2016), de $2,71 \pm 1,15\%$, visto que o mesmo secou o bagaço de laranja no processo de produção da amostra.

Quando analisada somente a casca de laranja, o teor de umidade foi superior ao encontrado neste estudo. Pathak *et al.* (2017) encontraram teor de umidade de 7,91%, assim como Sial *et al.* (2019), que obtiveram teor de $12,2 \pm 1,7\%$, próximo ao encontrado por Stella Mary *et al.* (2016), de $13,0 \pm 1,40\%$.

Quanto ao teor de carbono fixo, parâmetro que caracteriza a adequação da matéria-prima como precursora na produção de carvão ativado, o valor obtido para o material precursor pode ser considerado baixo, ao se comparar com os teores apresentados pelos produtos voláteis (LINHARES *et al.*, 2016).

Todavia, apesar de apresentar teor de carbono fixo maior que os demais bioadsorventes, esperava-se que BLC apresentasse resultados superiores, visto que o mesmo passou pelo processo de carbonização, o qual visa remover os materiais voláteis do material carbonáceo por decomposição térmica, assim como estabilizar e consolidar o carbono fixo, criando uma estrutura porosa no material estudado (AHMAD e IDRIS, 2014).

Maulina e Iraisyah (2018) atribuem o baixo teor de carbono fixo em material carbonizado à quebra da estrutura do carvão ativado pela temperatura ou, ainda, pela reação gerada durante o processo de ativação, a qual pode danificar o microporo na superfície do carbono.

Ashtaputrey e Ashtaputrey (2016) obtiveram, para o carvão ativado produzido a partir de casca de laranja carbonizada à 400 °C, seguida por ativação com 1 M HCl e carbonizada novamente na mesma temperatura, carbono fixo de 55,4% e material volátil de 32,38%.

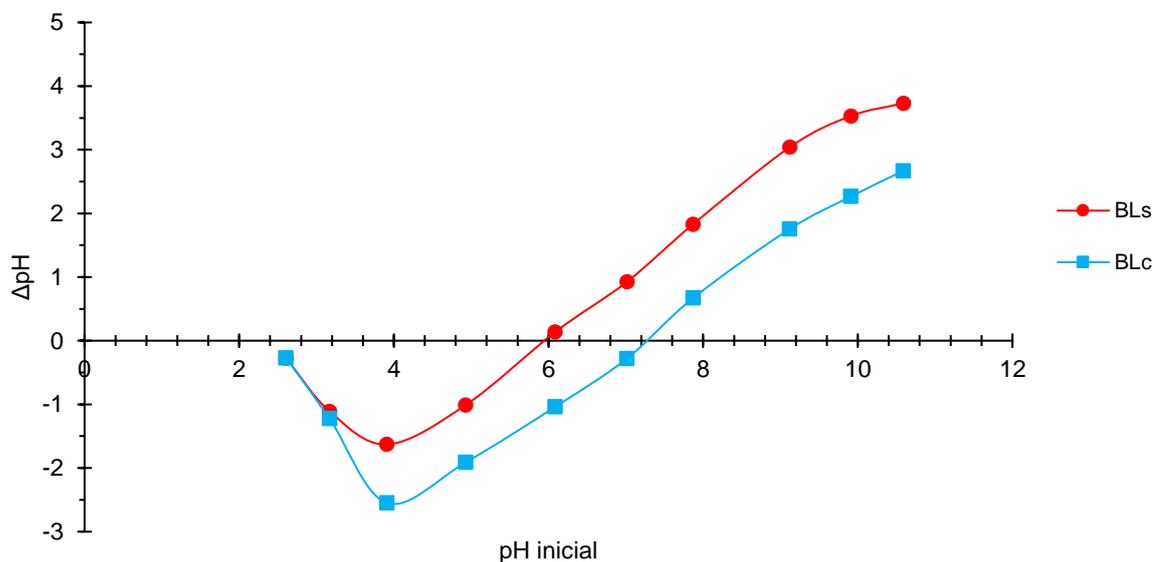
Os teores encontrados nos estudos com casca de laranja possuem grande variação, como por exemplo, o de Zanella *et al.* (2016), que encontraram alto teor de materiais voláteis ($81,84 \pm 1,48\%$) e, relativamente, baixo teor de carbono fixo ($11,44 \pm 0,45\%$), enquanto que Indulekha *et al.* (2017) obtiveram teor de carbono fixo na faixa

de 7,0% e 81,52% de material volátil e Sial *et al.* (2019) encontraram $32,2 \pm 2,6\%$ e $52,3 \pm 3,2\%$ para teor de carbono fixo e material volátil, respectivamente.

4.1.6 Ponto de Carga Zero

O gráfico construído a partir dos dados experimentais, a fim de se determinar o Ponto de Carga Zero (PCZ) dos bioadsorventes BLs e BLc, é apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Gráfico empregado na determinação do Ponto de Carga Zero do BLs e do BLc.



Pela análise do gráfico (Fig. 18), o PCZ resultante para BLs é 6 e, para BLc, 7,30, indicando que o pH, a ser empregado nos testes de adsorção dos íons Cu^{2+} , deve ser maior que estes valores, visto que a adsorção de cátion é favorecida em superfícies negativamente carregadas, ou seja, pH da solução maior que PCZ.

Os estudos realizados com resíduos de laranja apresentam valores de PCZ discrepantes uns dos outros, o que pode ser justificado pelos diferentes processos de produção dos bioadsorventes utilizados.

Souza *et al.* (2012), por exemplo, em seu estudo com bagaço de laranja modificado com hidróxido de sódio e ácido cítrico, encontraram PCZ igual a 3,25, semelhante ao encontrado por Guiza (2017), utilizando casca de laranja *in natura*, que encontrou PCZ igual a 3,85, enquanto Li *et al.* (2008) obtiveram PCZ igual a 6,39,

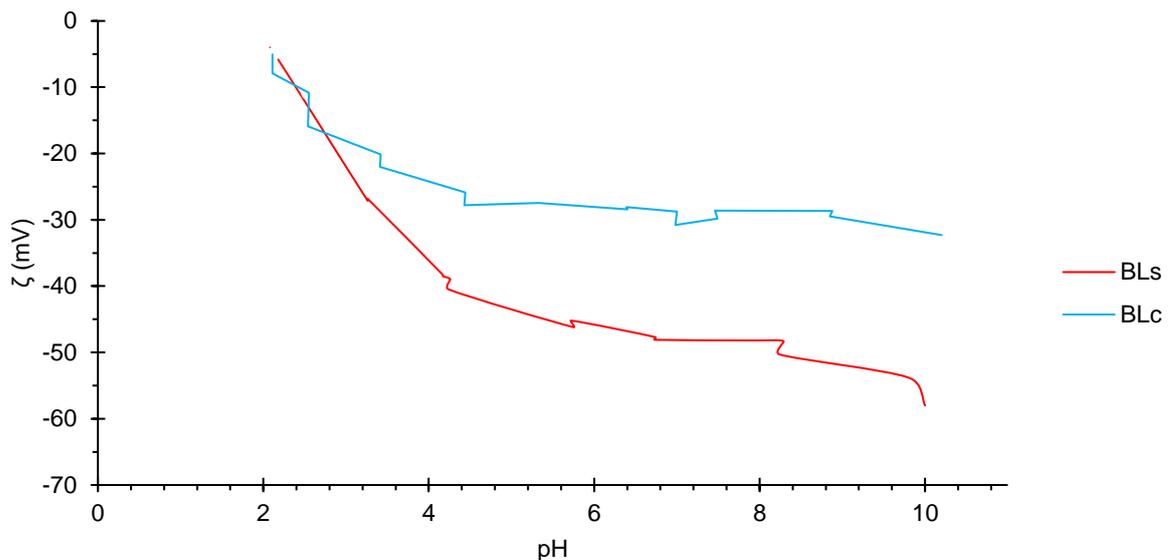
utilizando casca de laranja pré-tratada com álcool isopropílico e tratada com hidróxido de sódio.

Foo e Hameed (2012) encontraram, para o carvão ativado de casca de laranja tratado com K_2CO_3 , PCZ de 6,33, superior ao encontrado por Fernandez *et al.* (2014), PCZ de 5,5, ao estudarem o carvão ativado de casca de laranja pré-tratado com solução ácida e tratado com solução alcalina seguida de banho em água quente, enquanto o PCZ de carvões comerciais pode variar de 3,7 a 9,5 (LLORENS e PERATITUS, 2009).

4.1.7 Potencial Zeta (ζ)

Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Influência do pH no Potencial Zeta dos bioadsorventes BLs e BLc.



Verifica-se, no gráfico (Fig. 19) que, para a faixa de pH de 2 a 10, ambos os bioadsorventes apresentaram Potencial Zeta inferior a zero, indicando que a superfície dos bioadsorventes estão carregadas negativamente. O BLc, a partir de pH 4,4, apresentou ζ praticamente constante, enquanto o aumento do pH provocou o aumento da negatividade da superfície de BLs.

De acordo com Alves (2013), com o aumento do pH, ocorre o aumento da concentração de íons OH^- , o que causa a adsorção dos mesmos em centros de cargas positivas, fazendo com que o material fique carregado negativamente. Assim,

conforme discutido no item anterior, quando a superfície de um bioadsorvente apresenta carga negativa, a adsorção de cátions é favorecida.

Annadurai *et al.* (2003), ao estudarem o uso de casca de laranja como bioadsorvente, mas tratada com hidróxido de sódio e ácido nítrico, obtiveram Potencial Zeta também abaixo de zero na faixa de pH aplicada (1 a 8), atingindo valor pouco mais negativo que -60 mV no pH 8.

Feng *et al.* (2009) testaram tanto o bioadsorvente a partir de casca laranja *in natura* quanto o bioadsorvente modificado quimicamente e, assim como apresentado nesta pesquisa, ambos tiveram Potencial Zeta abaixo de zero, sendo que o bioadsorvente tratado apresentou valor próximo a -50 mV, demonstrando, também, melhores resultados nos ensaios de adsorção de Cu^{2+} .

Em contraste, Sha *et al.* (2009) encontraram valores menos negativos para o bioadsorvente da casca de laranja pré-tratada e modificada com ácido mercaptoacético, com pico em -22 mV no pH 8, enquanto o bioadsorvente *in natura* apresentou valor positivo em pH 2 e, com o aumento do pH, reduziu até -14 mV no pH 5 e manteve-se constante até pH 8.

Apesar de poucas referências comparativas disponíveis para analisar o Potencial Zeta do carvão ativado a partir de casca de laranja, tem-se a pesquisa de Pandiarajan *et al.* (2018), que estudaram tal bioadsorvente e encontraram carga positiva do pH 3 ao 4,5, que se tornou, então, negativa até atingir, aproximadamente, -35 mV em pH 10.

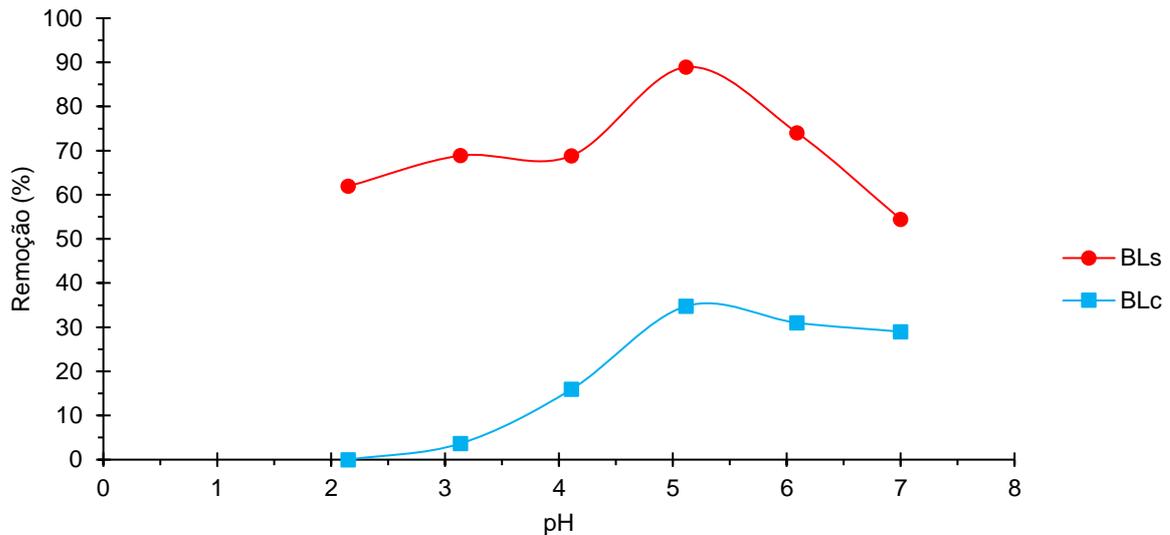
Dessa forma, este resultado demonstra que os bioadsorventes estudados apresentam capacidade de adsorver cátions em pHs variados, conforme poderá ser observado nos ensaios sobre o efeito do pH no processo de adsorção de Cu^{2+} e, ainda, indicando que BLs apresenta melhor desempenho na adsorção deste adsorvato.

4.2 Estudo de adsorção

4.2.1 Efeito do pH

Os resultados dos efeitos do pH na remoção de Cu^{2+} pelos bioadsorventes BLs e BLc são apresentados no gráfico da Figura 20.

Figura 20 – Efeito do pH na adsorção de Cu^{2+} pelos bioadsorventes BLs e BLc.



Verifica-se, pela análise do gráfico da Figura 20, que o maior valor da taxa de remoção de íons cobre ocorreu em pH 5,1 para ambos bioadsorventes, sendo de 88,9% para BLs e de 34,76% para BLc. Portanto, o controle do valor do pH, para a realização dos testes envolvidos no estudo da adsorção, deve ser rigoroso, visto que valores de pH fora da faixa entre 5,0 e 5,2, conduzirão à uma menor efetividade de separação pelo processo de adsorção.

Em pH na faixa de 2 a 5, o cobre (II) se apresenta como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ na solução e a protonação da superfície do adsorvente é mínima, resultando no aumento da adsorção do metal. Com o pH acima de 5,2, a diminuição na adsorção dos íons metálicos ocorre devido ao aumento de íons OH^- e à precipitação dos hidróxidos dos íons metálicos (AL-ASHEH e DUVNJAK, 1997).

Tal comportamento ocorre porque o pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes e interfere nos íons presentes na solução (SCHIMMEL, 2008). Além disso, a capacidade de adsorção de diferentes espécies aniônicas e catiônicas pelos adsorventes é devido à competitividade de íons H^+ e OH^- com os adsorventes pelos sítios de adsorção (HUANG e STUMM, 1973; THAKUR e PARMAR, 2013).

Dessa forma, a superfície adsorve, preferencialmente, ânions em baixo valor de pH na presença de H^+ , enquanto é mais favorável a cátions a altos pHs na presença de OH^- (HOHL *et al.*, 1980). Assim, apesar de constatado, nas análises de FTIR-ART, que o bioadsorvente possui elementos capazes de adsorver íons metálicos, deve-se observar o meio em que se encontra o adsorvato para selecionar os parâmetros capazes de proporcionar maior eficiência no processo de adsorção.

Em tese, com o PCZ igual a 6 para BLs e 7,3 para BLc, o pH ideal da solução deveria ser maior que estes, uma vez que a superfície do adsorvente estaria carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions. Este resultado sugere que outros mecanismos de ligação do metal provocaram a adsorção do Cu^{2+} , provavelmente, complexação ou precipitação de superfície (TRAN *et al.*, 2016).

Tais resultados também foram observados por Lu *et al.* (2009), ao estudarem a adsorção de Cu^{2+} por bioadsorvente a partir de casca de laranja tratada com álcool isopropílico e hidróxido de sódio, em que o PCZ de 6,39 foi superior ao pH ideal da solução (5,5) e obtiveram $q_{\text{máx}}$ igual a $47,78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Tran *et al.* (2016), ao pesquisarem sobre a adsorção de Cd^{2+} em carbono ativado a partir de casca de laranja, obtiveram PCZ de 9,5 e pH ideal da solução igual a 7, obtendo $q_{\text{máx}}$ igual a $101,04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Souza *et al.* (2012) utilizaram, entre outros materiais e modificações, o bagaço de laranja modificado com hidróxido de sódio e ácido cítrico como adsorvente para remoção de Pb^{2+} . A maior capacidade de adsorção ($65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) foi obtida em pH 4, porém, os autores optaram por fazer os ensaios posteriores em pH 5 para evitar uma possível precipitação dos íons metálicos.

Nos estudos realizados somente com a casca de laranja para remoção de cobre (II), Feng *et al.* (2009) constataram que, utilizando este resíduo modificado com etanol, hidróxido de sódio e cloreto de cálcio, a maior capacidade de remoção (93%) ocorreu na faixa de pH 4,5 – 6,0, mesmo resultado obtido com a casca de laranja modificada somente com hidróxido de sódio por Feng *et al.* (2010), com capacidade máxima de remoção em 92%.

Surovka e Pertile (2017), entretanto, utilizando cascas de laranja modificadas com ácido clorídrico e hidróxido de sódio, obtiveram maior remoção em pH 6 bem como acima de 7, mas tal resultado foi devido à uma precipitação em forma de hidróxidos, ou seja, um falso teor de remoção.

Guiza (2017), utilizando a casca de laranja *in natura*, obteve o mesmo comportamento que o presente estudo, com maior capacidade de adsorção (98%) em pH 5,0, enquanto que, para os demais valores de pH, a capacidade foi reduzida. Segundo as considerações apresentadas pelo autor, em pHs menores que 5, ocorreu a competição pelos sítios de adsorção entre H^+ e os íons metálicos, conforme mencionado anteriormente e, nos pHs acima de 6,0, a redução da capacidade de adsorção ocorreu em função da formação de complexos hidroxila solúveis.

Dessa forma, foi estabelecido que os testes de adsorção ocorreriam sob pH 5.

4.2.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção de Cu^{2+} por BLs e BLc, nos dois tempos de contato (30 e 90 min), são apresentadas nos gráficos das Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} por BLs nos tempos 30 min e 90 min.

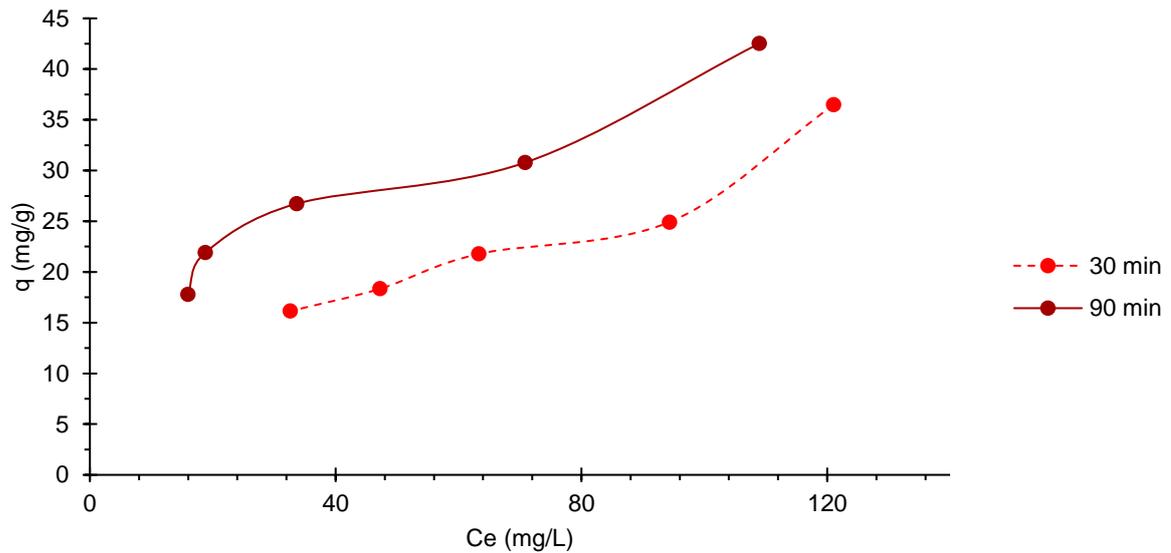
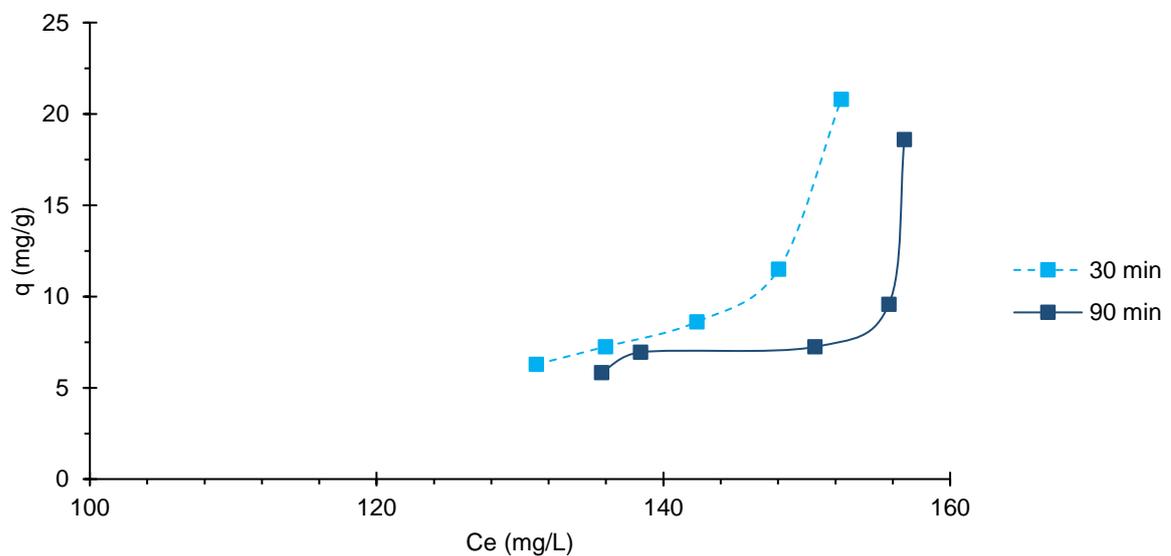


Figura 22 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} por BLc nos tempos 30 min e 90 min.



Em análise à Figura 21, observa-se que o perfil das isotermas possui forma mista, parte côncava e parte linear, indicando que o processo de adsorção pode ser favorável. Empregando-se os dados das isotermas na Equação 25, determinou-se as capacidades máximas de adsorção de Cu^{2+} de 36,48 e 42,53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para 30 min e 90 min, respectivamente, indicando a existência de sítios ativos ainda disponíveis para remoção do adsorvato no tempo de contato adsorvente-adsorvato inferior a 90 min.

Observando o perfil da curva de BLc, percebe-se o formato convexo (Figura 22), o qual indica que este processo é desfavorável. As capacidades máximas de adsorção para BLc foram de 20,8 e 18,6 mg·g⁻¹, para 30 min e 90 min, respectivamente, indicando, experimentalmente, uma possível instabilidade das ligações adsorvente-adsorvato com o aumento do tempo de contato.

Ajustou-se, então, estes dados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para ambos tempos de contato. Os resultados referentes ao BLs são apresentados nos gráficos das Figuras 23 e 24.

Figura 23 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLs, no tempo de contato de 30 min.

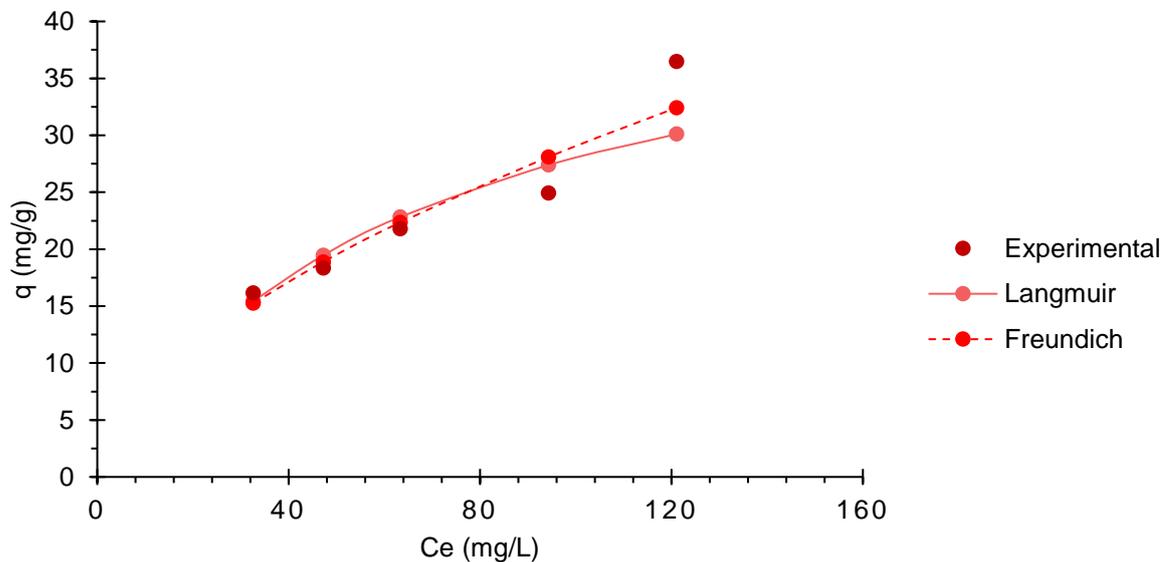
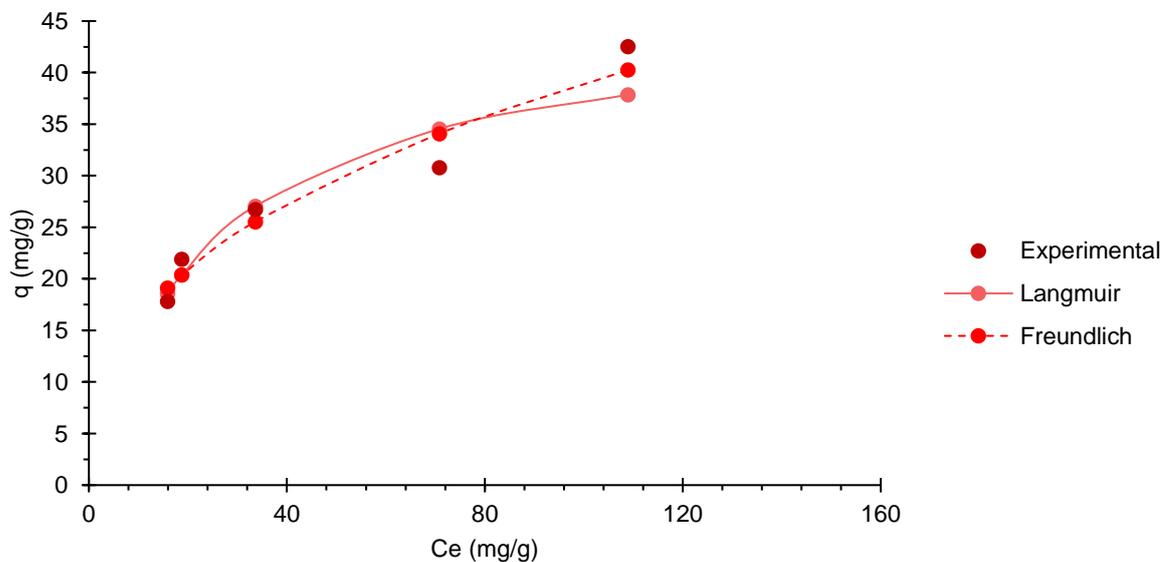


Figura 24 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLs, no tempo de contato de 90 min.



Observando os perfis das isotermas, verifica-se que, em ambos os tempos de contato, o ajuste ao modelo de Freundlich resultou em curvas levemente côncavas, enquanto que o de Langmuir gerou curvas mais acentuadas. Esse formato de curva, chamado de “favorável”, indica que a capacidade de adsorção é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MELO *et al.*, 2014).

Ao se ajustar os dados experimentais referentes ao processo de adsorção de Cu^{2+} por BLc aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, obteve-se os gráficos apresentados nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLc, no tempo de contato de 30 min.

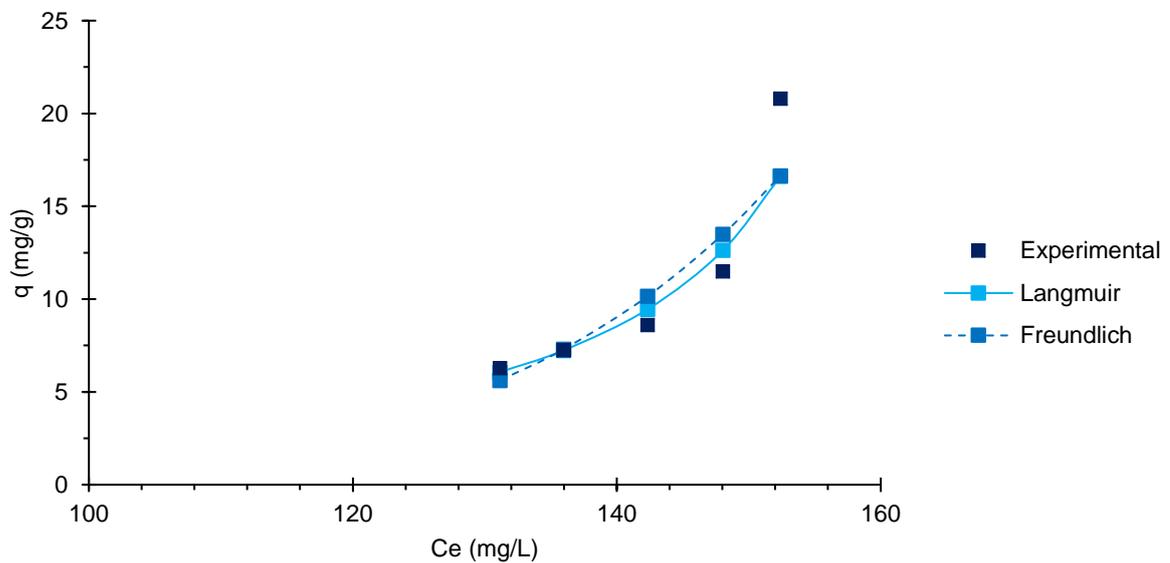
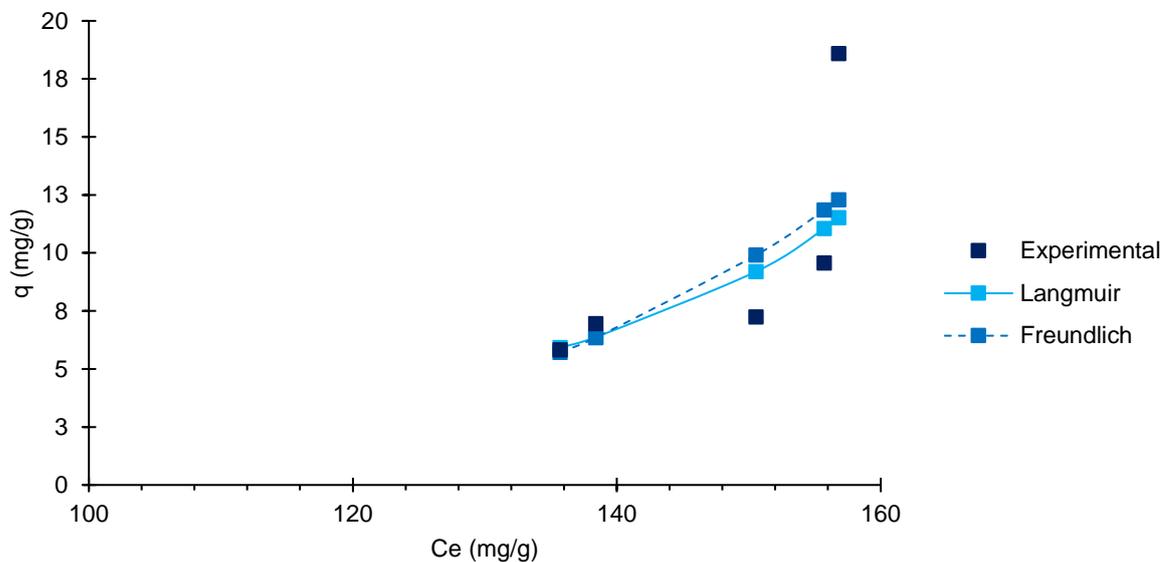


Figura 26 – Isotermas de Langmuir e de Freundlich, para BLc, no tempo de contato de 90 min.



Analisando os perfis das isotermas, constata-se que, para tempo de 30 min, os dois modelos resultaram em curvas levemente convexas, enquanto que, para o tempo de 90 min, os modelos de Langmuir e de Freundlich geraram curvas com perfil linearizado. Para cada tempo de contato, os dois modelos geraram perfis de curva semelhantes, sendo que o modelo de Langmuir resultou em curvas levemente mais acentuadas que Freundlich.

O formato convexo da curva, chamado de “desfavorável”, indica que a massa retida pelo adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a curva “linear” indica que capacidade de adsorção é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MELO *et al.*, 2014).

Na Tabela 05, são apresentados os valores ajustados para os parâmetros de Langmuir e de Freundlich para ambos os bioadsorventes.

Tabela 05 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e de Freundlich para BLs e BLc

Tempo de contato		Langmuir				Freundlich		
		$q_{\text{máx}}^{(1)}$	$K_L^{(2)}$	R_L	R^2	$K_F^{(3)}$	$1/n$	R^2
30 min	BLs	46,296	0,015	0,251	0,903	2,063	0,574	0,917
90 min		46,083	0,042	0,108	0,940	6,452	0,387	0,942
30 min	BLc	17,09	0,006	6,486	0,954	$2,76 \cdot 10^{-15}$	7,229	0,871
90 min		22,68	0,005	29,717	0,714	$2,97 \cdot 10^{-11}$	5,292	0,61

(1) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; (2) $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; (3) $\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$

Ao se considerar os valores do coeficiente de determinação (R^2) obtidos para o BLs, verifica-se que ambos os modelos, Freundlich e Langmuir, bem se ajustaram aos dados experimentais obtidos, indicando a tendência de adsorção tanto em mono como em multicamadas. Souza *et al.* (2012) obtiveram dados semelhantes, atribuindo a adequação aos dois modelos à complexidade da estrutura e composição do bioadsorvente.

Em contrapartida, os dados experimentais de BLc se adequaram melhor ao modelo de Langmuir, em ambos os tempos de contato, indicando que a adsorção de Cu^{2+} ocorre em monocamadas na superfície do adsorvente, provavelmente, devido aos sítios mais bem definidos (MELO *et al.*, 2014).

Em ambos os tempos, os valores estimados pelo modelo de Langmuir para $q_{\text{máx}}$ ficaram muito próximos, na faixa de $46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, indicando uma possível saturação do BLs nas condições estudadas. Adicionalmente, o processo pode ser considerado

favorável, tendo em vista que o valor de R_L ficou na faixa entre 0 e 1, indicando que o adsorvato prefere a fase sólida à líquida.

No que diz respeito ao n , este parâmetro indica um processo que tende a ser favorável caso seu valor esteja entre 1 e 10. Ainda, quanto maior seu valor, mais próximo de 10, mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente (PIRES, 2009; MELO *et al.*, 2014).

Feng *et al.* (2010), ao utilizarem a casca de laranja saponificada para remoção de Cu^{+2} , obtiveram $q_{\text{máx}}$ de $50,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ no tempo de contato de 1 h. Liang *et al.* (2010), com casca de laranja tratada com etanol, hidróxido de sódio e cloreto de magnésio ou de potássio, encontraram $q_{\text{máx}}$ de $40,37$ e $59,77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, no tempo de contato de 90 min, enquanto que Lasheen *et al.* (2012) obtiveram $q_{\text{máx}}$ de $15,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ com casca de laranja tratada com ácido nítrico e tempo de contato de 30 min.

Cabe ressaltar que as pesquisas citadas utilizaram bioadsorventes com diâmetro inferior a 0,5 mm, muito menor que aquele utilizado neste estudo (diâmetros médios de BLs e BLc igual a 2,175 e 2,5252 mm, respectivamente).

Corroborando com os perfis de isotermas obtidos, o parâmetro R_L indica que o processo de adsorção de Cu^{2+} em BLc não é favorável, visto R_L ser maior que 1. Todavia, em estudo realizado por Tran *et al.* (2016), utilizando biomassa de casca de laranja carbonizada com diâmetro inferior a 0,7 mm, a adsorção de Cd^{2+} foi considerada favorável ao obter R_L igual a 0,57 e alcançar um $q_{\text{máx}}$ de $102,04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Konell *et al.* (2018), utilizando casca de laranja saponificada para remoção de Cu^{2+} na concentração inicial de $194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obteve valores de $q_{\text{máx}}$ de $77,52$ e $48,75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o bioadsorvente com diâmetros médios de 0,89 e 3,625 mm, respectivamente, em 2 h de tempo de contato.

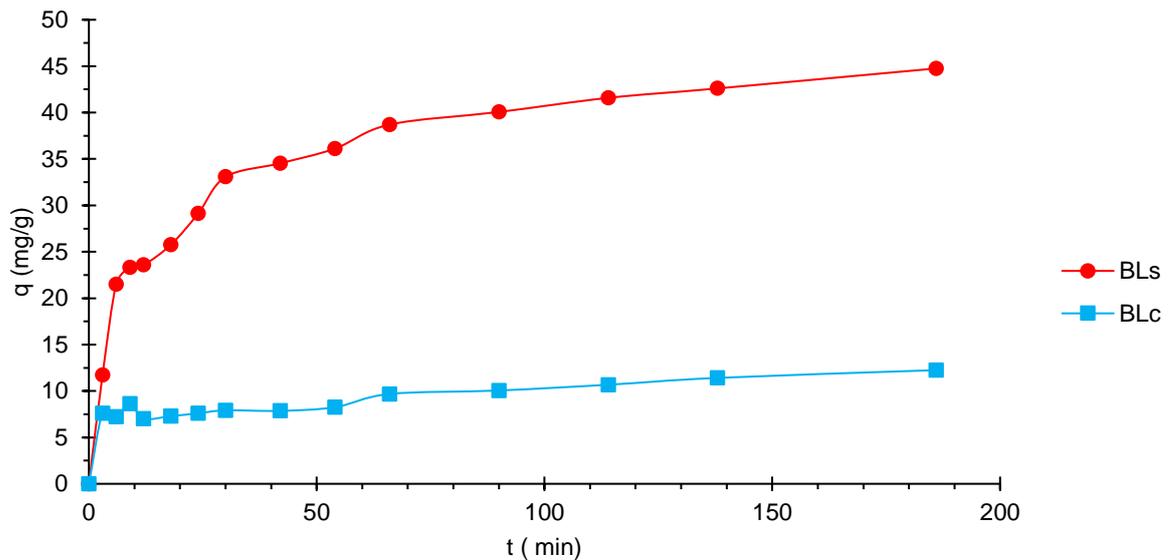
Dessa forma, a utilização do resíduo de laranja como material precursor de BLs apresenta bons resultados quando se ressalta o diâmetro médio de 2,175 mm, maior que aquele normalmente pesquisado e, principalmente, ao se considerar que a concentração inicial de adsorvato aplicada foi de $194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, superior àquela normalmente empregada ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), assim como a possibilidade de se adotar tempo de contato de 30 min.

No entanto, o BLc surge como uma opção menos favorável quando comparado ao BLs, mas com potencial, visto seu diâmetro médio ser 2,525 mm bem como a possibilidade de também ser aplicado com o tempo de contato de 30 min.

4.2.3 Cinética de adsorção

As capacidades de remoção do Cu^{2+} na fase líquida, obtidas pelos bioadsorventes BLs e BLc em relação ao tempo, são apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Adsorção de Cu^{2+} em solução sintética ($194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por BLs e BLc.



Após os 186 minutos de experimento, a taxa de remoção foi de 92,28 e 25,26% para BLs e BLc, respectivamente, com a capacidade de adsorção ($q_{e,exp}$) de 44,76 e $12,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para BLs e BLc, respectivamente. A discrepância entre a eficiência de remoção entre os bioadsorventes é nítida pela comparação entre as curvas.

Pelo formato das curvas, nota-se que o processo de adsorção foi mais rápido no início do processo em ambos os casos, isso ocorre porque os sítios ativos externos são mais acessíveis, reduzindo a disponibilidade dos mesmos conforme o processo de adsorção se aproxima do equilíbrio, uma vez que os sítios ativos externos estão saturando e os internos são menos acessíveis (ROMERO-CANO *et al.*, 2017).

No tempo máximo estipulado para o processo de adsorção, verifica-se que o equilíbrio não foi alcançado, indicando que o material ainda possuía capacidade de adsorção, o que pode ser explicado pelo ajuste à isoterma de Freundlich ser levemente superior, com a adsorção também ocorrendo em multicamada, portanto, teoricamente, o valor de q continua a se elevar à medida que o de C_e também aumenta (MELO *et al.*, 2014).

Buscando examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, são utilizados modelos cinéticos. Os modelos matemáticos mais comumente aplicados são os de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, sendo que os resultados do ajuste desses modelos aos dados experimentais de BLs e BLc estão apresentados na Figura 28 e 29, respectivamente.

Figura 28 – Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de BLs.

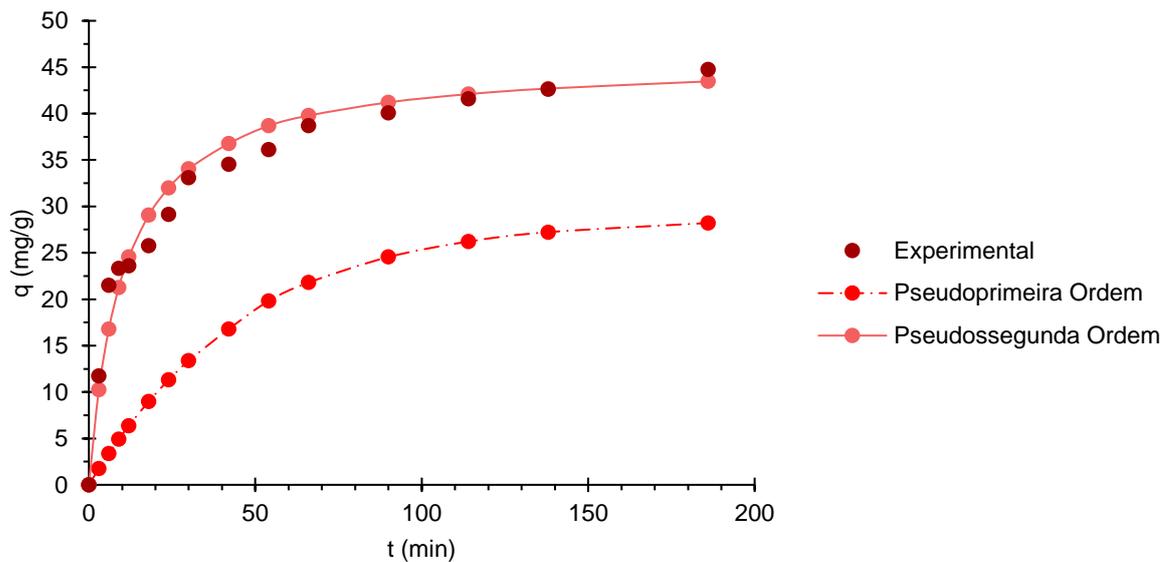
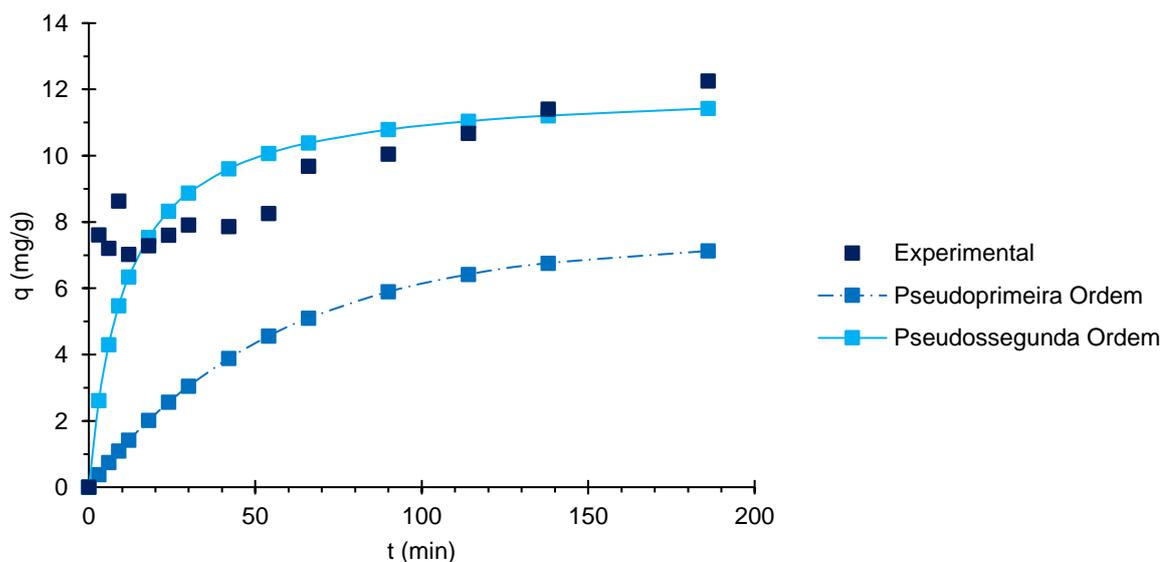


Figura 29 – Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de BLc.



Ao se analisar os gráficos das Figuras 28 e 29, percebe-se que o modelo cuja curva está mais próxima aos pontos experimentais tanto de BLs quanto de BLc é o

modelo de pseudossegunda ordem, o que condiz com os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 06 obtidos por ajuste dos dados experimentais.

Tabela 06 – Parâmetros ajustados dos modelos de cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem

Bioadsorvente	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem			
	$K_1 \cdot 10^{-2}$ (1)	$q_{e,cal}$ (2)	R^2	$K_2 \cdot 10^{-3}$ (3)	$q_{e,cal}$ (2)	R^2	h (4)
BLs	2,08	28,79	0,970	2,094	45,87	0,995	4,407
BLC	1,77	7,40	0,868	7,611	12,09	0,978	1,11

(1) min^{-1} ; (2) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; (3) $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; (4) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Conforme parâmetros calculados, os $q_{e,cal}$ que mais se aproximaram de $q_{e,exp}$ foram aqueles obtidos pela modelagem de pseudossegunda ordem, a qual também apresentou maior R^2 para ambos os bioadsorventes, indicando sua melhor adequação aos dados experimentais.

Este modelo é baseado no pressuposto de que o processo adsorptivo tem a quimisorção como etapa de limitação de taxa, a qual envolve forças de valência por troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente (SAHA *et al.*, 2017; ARSHADI *et al.*, 2014; HO e MCKAY, 1999).

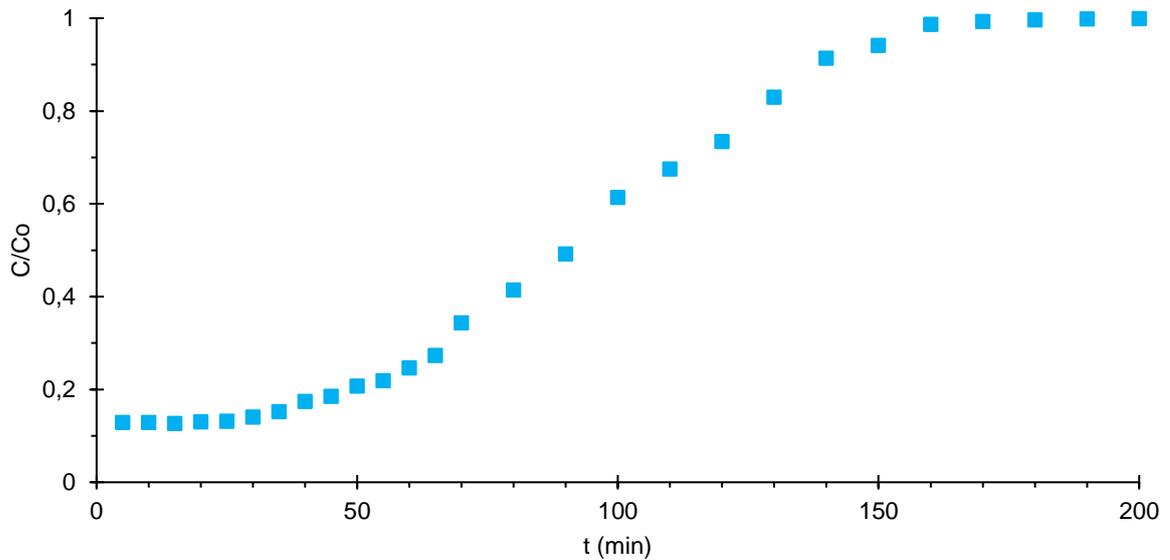
Os dados experimentais de Souza *et al.* (2012) também se ajustaram melhor à pseudossegunda ordem. Aplicando bagaço de laranja *in natura* e modificado para remoção de Pb^{2+} , obteve-se $q_{e,cal}$ igual a 36,14 e 55,74 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, e K_2 igual a $2,23 \cdot 10^{-3}$ e $2,83 \cdot 10^{-3}$ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. Feng *et al.* (2009), ao utilizar o modelo de pseudossegunda ordem, obtiveram $q_{e,cal}$ de 11,46 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e K_2 de 1,739 $\text{g}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para a adsorção de Cu^{2+} por casca de laranja saponificada.

4.2.4 Adsorção em leito fixo

A curva de ruptura resultante da adsorção em leito fixo com BLC é apresentada na Figura 30, a qual foi construída a partir dos dados experimentais do estudo cinético de adsorção de Cu^{2+} .

Conforme esperado, o perfil da curva de ruptura se assemelha a um “S”, o qual reflete a forma da Zona de Transferência de Massa (ZTM), sendo que quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa (RAULINO *et al.*, 2014). Quanto mais fechada a curva, mais próximo do sistema ideal e, assim, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação.

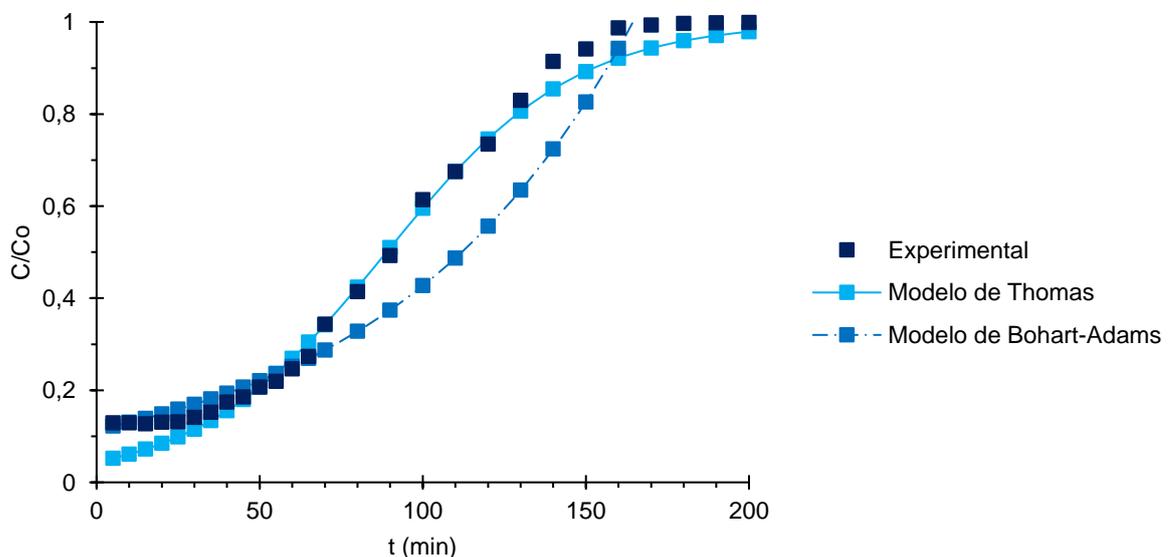
Figura 30 – Curva de ruptura da adsorção de Cu^{2+} por BLc em coluna de leito fixo.



Dentre as informações que uma curva de ruptura fornece, as principais são o tempo de quebra, referente à regeneração do adsorvente, e de saturação, relativo à capacidade máxima de adsorção. O tempo de quebra é variável entre os estudos, sendo considerado, usualmente, o tempo no qual a relação C/C_0 seja igual a 0,1 (10%) e o tempo de saturação é atingido quando C/C_0 é igual a 0,9 (90%) (RAO *et al.*, 2011).

Ressalta-se, todavia, que a relação mínima atingida foi de 0,129 (12,9%), no tempo de 5 min, enquanto o tempo de saturação ocorreu próximo aos 140 min, onde C/C_0 é igual a 0,914 (91,4%). Ao se ajustar os dados experimentais aos modelos matemáticos de Thomas e de Bohart-Adams, obteve-se o gráfico da Figura 31.

Figura 31 – Ajuste dos dados experimentais da adsorção de Cu^{2+} por BLc aos modelos de Thomas e Bohart-Adams.



A linearização dos modelos de Thomas e de Bohart-Adams resultaram em R^2 de 0,9475 e 0,9336, respectivamente. Tal resultado corrobora com a adequação dos dados experimentais às curvas dos modelos sob suas formas não-linearizadas, em que se percebe uma melhor adequação ao modelo de Thomas, visto o perfil do mesmo também resultar em um “S”.

Este resultado condiz com aqueles obtidos nos ensaios em batelada do equilíbrio e da cinética de adsorção, uma vez que esse modelo parte do princípio que o processo é descrito pela isoterma de Langmuir e obedece ao modelo de pseudossegunda ordem (LU e CHEN, 2018; OLIVEIRA, 2009).

Ainda, segundo o modelo de Thomas, a capacidade de adsorção (q_0) foi igual a $3,712 \pm 0,039 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, levemente superior àquela obtida experimentalmente ($3,555 \pm 0,004 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). A proximidade entre as capacidades de adsorção reafirma a adequação dos dados experimentais a este modelo para posterior análise e *design* de colunas de adsorção (QU *et al.*, 2019).

Considerando a curva de ruptura obtida pelo modelo de Thomas que, diferentemente dos dados experimentais, apresenta $C/C_0 = 0,1$, o tempo de quebra foi de 25 min e o tempo de saturação ocorreu no tempo de 159 min, além de indicar que o processo de adsorção de Cu^{2+} por BLc em leito fixo também é limitado por transferência de massa na interface do adsorvente (RAMIREZ *et al.*, 2018).

Quanto analisado o caso ideal, em que o tempo de quebra se iguala ao tempo de saturação (curva em forma de degrau), percebe-se a existência de resistência no processo de adsorção dos íons de Cu^{2+} por BLc, uma vez que o tempo de saturação é 6,36 vezes maior que o tempo de quebra, gerando uma Zona de Transferencia de Massa consideravelmente extensa (RAULINO *et al.*, 2014).

No que diz respeito ao ensaio de adsorção em leito fixo com BLs, este foi descartado visto que se apresentou inadequado para testes em leito fixo, com fluxo descendente, devido à falta de resistência mecânica do material, que colmatava, causando a inundação da coluna.

4.2.5 Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção

Os dados referentes aos parâmetros termodinâmicos (variação da energia de Gibbs, de entropia e de entalpia), para ambos os bioadsorventes, estão apresentados na Tabela 07.

Tabela 07 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Bioadsorvente	T (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)
BLs	298,15	-8,090	16,341	-3,860
	313,15	-11,165		
	328,15	-12,098		
BLc	298,15	-6,963	5,572	-0,139
	313,15	-7,333		
	328,15	-7,781		

Considerando a variação da energia livre de Gibbs, o processo de adsorção ocorre de forma espontânea para ambos os bioadsorventes e, por estar entre -20 e 0 kJ.mol⁻¹, sugere a tendência de o processo de adsorção ocorrer em monocamada, corroborando com a adequação dos processos de adsorção ao modelo de Langmuir (SUROVKA e PERTILE, 2017).

O aumento da temperatura com o aumento de ΔG° (em módulo) indica o aumento da espontaneidade do processo em temperaturas elevadas, tal comportamento se repetiu para ambos bioadsorventes, possivelmente em virtude do aumento da mobilidade do adsorvato na solução com o aumento da temperatura (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2012; SAHA e CHOWDHURY, 2011).

Pode-se considerar que a utilização de BLs para adsorção de Cu²⁺ constitui um processo mais espontâneo que a utilização de BLc, uma vez que este apresenta menor ΔG° (em módulo).

O valor positivo da variação de entropia reflete a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, além da aleatoriedade e desorganização na interface sólido/líquido, com mudanças na estrutura do adsorvente e do adsorvato durante o processo de adsorção (SAHA e CHOWDHURY, 2011;).

A variação de entalpia, quando negativa, descreve que o processo de adsorção é exotérmico. Ainda, os baixos valores de ΔH° podem indicar que a interação entre os adsorventes e o adsorvato é fraca (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2012).

Surovka e Pertile (2015), ao estudarem a adsorção de Fe²⁺, Mn²⁺ e Cu²⁺ em bioadsorvente a partir de casca de laranja tratada com ácido clorídrico e hidróxido de sódio, obtiveram processos espontâneos, com desorganização nas interfaces sólido/líquido e exotérmicos para os três adsorvatos.

Souza *et al.* (2012) aplicaram bagaço de laranja modificado com hidróxido de sódio e ácido cítrico para remoção de Pb²⁺, o estudo termodinâmico do processo de adsorção indicou que o mesmo também é considerado espontâneo e aleatório, mas endotérmico.

CONCLUSÃO

A disponibilidade e a composição lignocelulósica dos resíduos de laranja sugerem a potencialidade da sua utilização como bioadsorvente para remoção de metais pesados. Para tanto, os testes de adsorção utilizando bagaço de laranja para remoção de Cu^{2+} foram precedidos pelos tratamentos químicos e físicos no material *in natura* para potencializar o desempenho dos bioadsorventes.

O uso de modificações química e física do bagaço de laranja (saponificação e a carbonização seguida de ativação, respectivamente) mostrou-se viável, tecnicamente, para formação da estrutura porosa e estabilização de carbono fixo. Entretanto, a modificação química, quando comparada à física, apresentou melhores resultados tanto nos ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção em batelada, quanto nos parâmetros termodinâmicos.

Apesar dos desempenhos diferentes, os ensaios de adsorção demonstraram que os dois bioadsorventes possuem os mesmos mecanismos de adsorção, uma vez que ambos se adequaram ao modelo de Langmuir (BLs também se ajustou bem ao modelo de Freundlich), com a cinética dos dois bioadsorventes seguindo o modelo de pseudosegunda ordem e, considerando os parâmetros termodinâmicos, ambos os processos ocorreram espontânea, aleatória e exotermicamente.

Cabe ressaltar, no entanto, que, em operações de processo contínuas, devido à baixa resistência mecânica do material, o bioadsorvente químico não seria indicado. Uma alternativa, nesse caso, poderia ser a aplicação do BLs em uma coluna de leito fixo com fluxo ascendente, a qual teria como vantagem impedir a compactação do material adsorvente.

Quanto ao bioadsorvente BLc, a conclusão é o inverso, ou seja, seu uso pode ser indicado em processos adsorptivos contínuos em coluna de leito fixo, com fluxo descendente, como tradicionalmente realizado com carvão ativado comercial.

Considerando-se somente o resíduo da laranja, o presente trabalho tem sua importância destacada tanto pelo emprego do resíduo usual da laranja, seu bagaço, como do diâmetro do bioadsorvente, mais próximo daqueles do carvão ativado comercial, a fim de se realizar o processo de adsorção em leito adsorvedor, comum em processos contínuos industriais e no tratamento de água e efluentes.

Este fato se reflete, também, nos principais fatores que dificultaram uma análise comparativa mais assertiva, quais sejam: a diversidade de tratamentos (químicos ou

físicos) empregados à matéria-prima bem como o diâmetro médio dos respectivos bioadsorventes; a falta de estudos, nesse campo, utilizando o resíduo de laranja efetivo, qual seja, seu bagaço, bem como em diâmetros maiores; a utilização do processo de carbonização/ativação do resíduo, principal método de produção do carvão comercial, entre outros.

Com base no exposto acima, pode-se observar a importante contribuição desta pesquisa na área de reaproveitamento de resíduos agrícolas, no caso, o bagaço de laranja, ao se concluir que, para ambas modificações (física e química) estudadas, este se mostrou promissor como matéria-prima na obtenção de bioadsorventes alternativos sustentáveis.

Finalmente, pode-se afirmar que há a necessidade de mais estudos que propiciem a especificação de métodos de produção, do bioadsorvente em questão, eficientes, reprodutíveis, econômicos e adequados às diferentes necessidades de aplicação, propiciando seu uso comercial.

Neste sentido, propõe-se, a seguir, algumas sugestões quanto à condução destes estudos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme supracitado, sugere-se algumas sugestões para continuidade de trabalhos na área bem como para suprir alguns questionamentos remanescentes neste estudo.

- I. Preparar bioadsorventes com diâmetros variados, tendo em vista a possibilidade de aplicação em escala comercial;
- II. Avaliar temperaturas de carbonização para produção do BLc, bem como diferentes métodos de ativação, com procedimentos multivariados de otimização experimental;
- III. Empregar tratamento químico antes e depois do processo da carbonização;
- IV. Avaliar as condições de ativação física do adsorvente carbonizado;
- V. Caracterizar os resíduos gasosos provenientes da etapa de carbonização do bioadsorvente;
- VI. Avaliar a capacidade de dessorção dos bioadsorventes;
- VII. Realizar estudos com o efluente bruto segregado do banho de lavagem após etapa de cobreagem;
- VIII. Aplicar o BLs em coluna de leito fixo com fluxo ascendente;
- IX. A partir dos ensaios em coluna de leito fixo em escala laboratorial, fazer o *scale up* para escala industrial;
- X. Realizar análise econômica para verificar a viabilidade de uso comercial dos materiais estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASZADEH, S.; ALWI, S. R. W.; WEBB, C.; GHASEMI, N.; MUHAMAD, I. I. Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, n. 1, p. 210–222, 2016.
- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; LEE, D. J.; TUNG, K. L.; WANG, X. C. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 98–106, 2014.
- ABDULLAH, W. N. A. S.; TIANDEE, S.; LAU, W.; AZIZ, F.; ISMAIL, A. F. Potential use of nanofiltration like-forward osmosis membranes for copper ion removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 420–428, 2019.
- ADAMCZUK, A.; KOŁODYŃSKA, D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 200–212, 2015.
- AHMAD, A. A.; IDRIS, A. Preparation and characterization of activated carbons derived from bio-solid: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 4848–4862, 2014.
- AHMED, S. A.; MOSTAFA, F. A. Utilization of orange bagasse and molokhia stalk for production of pectinase enzyme. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 449–456, 2013.
- AKANNI, A. O.; OGBIYE, A. S.; OYEKANMI, E. O.; ONAKUNLE, O. O. Adsorption and Desorption Efficiency of a Sugarcane Bagasse in the Removal of Fe²⁺ from a Galvanizing Industry. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 640, 2019.
- AL-ASHEH, S.; DUVNJAK, Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. **Journal of Hazardous Materials**, v. 56, p. 35–51, 1997.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1664–1671, 2008.
- ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASH, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317–332, 2016.
- ALMEIDA, A. E. S. **Remoção de ferro em água por adsorção em batelada e leito fixo utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes tratamentos**. Tese (doutorado) – Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2018.
- ALOMÁ, I.; MARTÍN-LARA, M. A.; RODRÍGUEZ, I. L.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 2, p. 275–281, 2012.

ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. Dissertação (mestrado) – Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2013.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Adsorption of copper (Cu^{2+}) from aqueous solution using date palm trunk fibre: isotherms and kinetics. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 47, p. 22454–22466, 2016.

ANAWAR, H. Md.; STREZOV, V. Synthesis of biosorbents from natural/agricultural biomass wastes and sustainable green technology for treatment of nanoparticle metals in municipal and industrial wastewater. **Emerging and Nanomaterial Contaminants in Wastewater: Advanced Treatment Technologies**. Chap. 4; p. 83–104, 2019.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381–389, 2014.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 185–190, 2003.

ARSHADI, M.; AMIRI, M. J.; MOUSAVI, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 1–17, 2014.

ASTM - Annual book of ASTM standards: E 871 - 82. **Standard Test Method Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**, 2006.

_____. E 872 – 82. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**, 2006.

_____. E 1755-01. **Standard Test Method for Ash in Biomass**, 2007.

_____. E 1756-08. **Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass**, 2008.

ASHTAPUTREY, S. D.; ASHTAPUTREY, P. D. Preparation and Characterization of Activated Charcoal Derived from Orange Peel. **Journal of Advanced Chemical Sciences**, v. 2, n. 3, p. 360-362, 2016.

ATASOY, A. D.; BILGIC, B. Adsorption of Copper and Zinc Ions from Aqueous Solutions Using Montmorillonite and Bauxite as Low-Cost Adsorbents. **Mine Water and the Environment**, v. 37, n. 1, p. 205–210, 2017.

AWAN, A. J. **Bagaço de laranja como biomassa para produção de etanol-2G**. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 430-438, jan. 2007.

AZEVEDO, A.; OLIVEIRA, H. A.; RUBIO, J. Treatment and water reuse of lead-zinc sulphide ore mill wastewaters by high rate dissolved air flotation. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 114-121, 2018.

BALISTRERI, L. S.; MURRAY, J. W. The surface chemistry of goethite (αFeOOH) in major ion seawater. **American Journal of Science**, v. 281, p. 788-806, 1981.

BEHLING, S. M. **Produção de adsorvente carbonoso preparado a partir da ativação química e física de resíduos de casca de banana**. Dissertação (mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2017.

BENEVIDES, L. C. **Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatilização**. Dissertação (mestrado) – Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 244–271, 2015.

BHATTACHARYYA, K. G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 57, p. 211–222, 2003.

BILAL, M.; SHAH, J. A.; ASHFAQ, T.; GARDAZI, S. M. H.; TAHIR, A. A.; PERVEZ, A.; HAROON, H.; MAHMOOD, Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 322–333, 2013.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, p. 1501-1507, 1984.

BOEYKENS, S. P.; REDONDO, N.; OBESO, R. A.; CARACCILO, N.; VÁZQUEZ, C. Chromium and Lead adsorption by avocado seed biomass study through the use of Total Reflection X-Ray Fluorescence analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 153, p. 108809, 2019.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. M. Biomassa residual para remoção de íons de urânio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (mestrado) – Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

BOUMEDIENE, M.; GEORGE, B.; MERLIN, A. Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions. **Maderas. Cienc. tecnol.**, v. 17, n. 1, p. 69–84, 2015.

BRASIL. **Política Nacional dos Recursos Hídricos**. Lei n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acesso em: agosto de 2018.

_____. **Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: agosto de 2018.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin – a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353-363, 2009.

CARNEIRO, E. F. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel**. Dissertação (mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.

CAO, Z. fang; CHEN, P.; YANG, F.; WANG, S.; ZHONG, H. Transforming structure of dolomite to enhance its ion-exchange capacity for copper(II). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 539, p. 201–208, 2018.

CHEN, Q.; YAO, Y.; LI, X.; LU, J.; ZHOU, J.; HUANG, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 289–300, 2018.

CHOWDHURY, Z. Z.; ABD HAMID, S. B.; ZAIN, S. M. Evaluating design parameters for breakthrough curve analysis and kinetics of fixed bed columns for Cu(II) cations using lignocellulosic wastes. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 732–749, 2015.

CHUNG, H. K.; KIM, W. H.; PARK, J.; CHO, J.; JEONG, T. Y.; PARK, P. K. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 241–246, 2015.

COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

COSTA, A. B.; OLBERMANN, N. S.; LOBO, Eduardo Alexis; SCHUCH, M. Avaliação do impacto ambiental: estudo de caso do arroio São Rafael, município de Cruzeiro do Sul, RS, Brasil. **Caderno de Pesquisa: Série Biologia (UNISC)**, v. 20, p. 18, 2008.

CPRH. COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: tipologia galvanoplastia**. Recife, 2001.

CRUZ, W. R. dos S. **Remoção de íons bário em meio aquoso utilizando casca de laranja como adsorvente**. Dissertação (mestrado) – Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, SE, 2016.

CUNHA SOBRINHO, A. P. da; MAGALHÃES, A. F. de J.; SOUZA, A. da S.; PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. dos S. **Cultura dos Citrus**. Brasília, DF: Embrapa, 2013.

CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L. L.; MARIÑO, M. A.; TASIC, L. Biomassa da laranja e seus subprodutos a biomassa da laranja e seus subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 176–191, 2017.

CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L. L.; TASIC, L. High value-added products from the orange juice industry waste. **Waste Management**, v. 79, p. 71–78, 2018.

DABI, S. B. Effect and necessity of anthropogenic copper on fresh water aquaculture organisms: A review. **Journal of Fisheries Research**, v. 4, n. 1, p.14-18, 2020.

DAS, R. N.; PRADHAN, G. A mixed quadrature rule for approximate evaluation of real definite integrals. **International Journal of Mathematical Education in Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 279–283, 2006.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103–113, 2016.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 220–229, 2008.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M.; LALLAM, A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 190, p. 203–212, 2012.

EBERHARD, F.; S.; HAMA WAND, I. Selective Electrodialysis for Copper Removal from Brackish Water and Coal Seam Gas Water. **International Journal of Environmental Research**, v. 11, p. 1–11, 2017.

EFIMOVA, N. V.; KRASNOPYOROVA, A. P.; YUHNO, G. D.; SCHEGLOVSKAYA, A. A. Sorption of heavy metals by natural biopolymers. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, p. 595–601, 2017.

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, p. 9–16, 2018.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIÀ, F. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 307–313, 2002.

FAUST, S. D.; ALY, O. M.; **Adsorption Processes for Water Treatment**. Boston: Butterworth, 1987.

FENG, N. C.; GUO, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 5, p. 1224–1231, 2012.

FENG, N. C.; GUO, X. Y.; LIANG, S. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 20, p. s146–s152, 2010.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1286–1292, 2009.

FERNANDEZ, M. E.; 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**, v. 62, p. 437–445, 2014.

FERREIRA, B. C. S. **Desenvolvimento de novos materiais lignocelulósicos e quitinosos com potencial aplicação em química ambiental**. Tese (doutorado) – Ciências-Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2015.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, p. 79–84, 2009.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; BARROS, S. T. D. De; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. da M.; MODENES, A. N. Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de

laranja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 6, p. 653–659, 2010. a.

FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1–2, p. 68–77, 2010. b.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 679–686, 2012.

FRANCO, D. S. P.; CUNHA, J. M.; DORTZBACHER, G. F.; DOTTO, G. L. Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 55–62, 2017.

FRANZOSI, M. H. da S.; MEDEIROS, S. H. W.; LEITZKE, T. da C. G. **Cinética de adsorção de Cu^{2+} , utilizando bagaço de laranja carbonizado como bioadsorvente em leito fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Engenharia Química, Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2019.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

GAO, J.; LIU, F.; LING, P.; LEI, J.; LI, L.; LI, C.; LI, A. High efficient removal of Cu(II) by chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 240–247, 2013.

GAO, L.; DENG, J.; HUANG, G.; LI, K.; CAI, K.; LIU, Y.; HUANG, F. Relative distribution of Cd^{2+} adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 114–122, 2018.

GARCÍA, R.; PIZZARO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249–258, 2012.

GAYDUKOVA, A. M.; BRODSKIY, V. A.; VOLKOVA, V. V.; KOLESNIKOV, V. A. Selective Separation and Extraction of Copper(II), Iron(II, III), and Cerium(III, IV) Ions from Aqueous Solutions by Electroflotation Method. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 90, n. 8, p. 1252–1257, 2017.

GHANI, Z. A.; YOSOFF, M. S.; ZAMAN, N. Q.; ZAMRI, M. F. M. A.; ANDAS, J. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management**, v. 62, p. 177–187, 2017.

GIESE, E. C.; DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M. Orange bagasse as substrate for the production of pectinase and laccase by *botryosphaeria rhodina* mamb-05 in submerged and solid state fermentation. **BioResources**, v. 3, p. 335–345, 2008.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2 ed. New York: Academic Press, 1982.

- GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. Tese (doutorado) – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2011.
- GÓMEZ, D. N. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. Dissertação (mestrado) – Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2014.
- GONZAGA, M. I. S.; MACKOWIAK, C.; ALMEIDA, A. Q. De; CARVALHO JUNIOR, J. I. T. De; ANDRADE, K. R. Positive and negative effects of biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (*Zea mays* L.) growth and nutrition. **Catena**, v. 162, p. 414–420, 2018.
- GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 134–140, 2017.
- GUO, L.; XIAO, L.; SHAN, X.; ZHANG, X. Modeling adsorption with lattice Boltzmann equation. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–9, 2016.
- GUPTA, V. K.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. **Environ. Eng. Res.**, v. 20, n. 1, p. 1–18, 2015.
- HEDJAZI, F.; MONHEMIUS, J. The Industrial Application of Ultrafiltration and Reverse Osmosis for the Recovery of Copper, Silver and Cyanide from Gold Leach Liquors. **Extraction**, 2018.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HOHL, H.; SIGG, L. STUMM, W. Characterization of Surface Chemical Properties of Oxides in Natural Waters. **Particulates in Water**, p. 1-31, 1980.
- HOLUB, M.; BALINTOVA, M.; DEMCAK.; PAVLIKOVA, P. Application of waste materials as potential biosorbents for Cu(II) and Zn(II) removal. **Chemical Technology**, v. 67, n. 1, 2016.
- HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. V. Removal of copper from water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent. **International Journal of GEOMATE**, v. 2, n. 2, p. 227–234, 2012.
- HUANG, J.; YUAN, F.; ZENG, G.; LI, X.; GU, Y.; SHI, L.; LIU, W.; SHI, Y. Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. **Chemosphere**. V. 173, p. 199-206, 2016.
- HUANG, G.; WANG, D.; MA, S.; CHEN, J.; JIANG, L.; WANG, P. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 294–302, 2015.
- HUANG, C. P.; STUMM, W. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 2, n. 2, p. 409-420, 1973.
- IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>>. Acesso em: novembro de 2019.

IGBERASE, E.; OSIFO, P.; OFOMAJA, A. The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and desorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 362–369, 2014.

INDULEKHA, J.; SIDDARTH, M. S. G.; KALAICHELVI, P. Characterization of Citrus Peels for Bioethanol Production. **Material, Energy and Environment Engineering**, p. 3–12, 2017.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. **Porous Materials: Process technology and applications**. v. 4. New York: Springer, 1998.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.

JAMSHAD, A.; HAMID, A.; MUHAMMAD, N.; NASEER, A.; GHOURI, M. Cellulose-based Materials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater – An Overview. **ChemBioEng Reviews**, v. 4, n. 4, p. 240–256, 2017.

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 354–362, 2005.

KAUR, R.; SHARMA, S.; KAUR, N. Heavy metals toxicity and the environment. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, n. 1, p. 247–249, 2019.

KILANY, A. Y.; NOSIER, S. A.; HUSSEIN, M.; ABDEL-AZIZ, M. H.; SEDAHMED, G. H. Combined oil demulsification and copper removal from copper plating plant effluents by electrocoagulation in a new cell design. **Separation and Purification Technology**, v. 248, 2020.

KLOBES, P.; MEYER, K. MUNRO, R. G. **Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials**. Washington: NIST, 2006.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353–363, 2017.

KONELL, L. G.; MEDEIROS, S. H. W.; LEITZKE, T. da C. G. **Casca de laranja saponificada como biossorbente de íons Cu²⁺**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Engenharia Química, Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2018.

KONG, Z.; LI, X.; TIAN, J.; YANG, J.; SUN, S. Comparative study on the adsorption capacity of raw and modified litchi pericarp for removing Cu(II) from solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 134, p. 109–116, 2014.

KÜHL, H.; KASHANI-MOTLAGH, M. M.; MÜHLEN, H. J.; VAN HEEK, K. H. Controlled gasification of different carbon materials and development of pore structure. **DeutscheMontanTechnologie (DMT) - Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH**, 1992.

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Nano-adsorbents for pollutant's removal: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 203, p. 159–168, 2015.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 38, 2221-2295, 1916.

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**, v. 14, n. 2, p. 202–210, 2012.

LETCHER, T. M.; MYERS, A. L. Thermodynamics of adsorption. In: LETCHER, T. M. **Chemical Thermodynamics for Industry**. p. 243-253. Royal Society of Chemistry, 2004.

LI, J.; NG, D. H. L.; SONG, P.; KONG, C.; SONG, Y.; YANG, P. Preparation and characterization of high-surface- area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p. 189–200, 2015.

LI, Q.; ZHAI, J.; ZHANG, W.; WANG, M.; ZHOU, J. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and peanut husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 163–167, 2007.

LI, X.; TANG, Y.; CAO, X.; LU, D.; LUO, F.; SHAO, W. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1–3, p. 512–521, 2008.

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 756–762, 2010.

LIBANIO, P. A. C. O uso de estratégias focadas em resultados para o controle da poluição hídrica no Brasil. 2016. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2016.

LIMA, V. F. De; ARAÚJO, L. de F.; AGUIAR, E. M. De; COELHO, R. R. P. Processos biotecnológicos aplicados ao bagaço de laranja para redução dos custos na alimentação animal. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 11, n. 2, p. 2466–2483, 2017.

LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; BEZERRA, C. W. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. do. SOUZA NETO, V. de O. Termodinâmica de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. p. 23-50. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

LINHARES, D. de A.; ROMEU, M. N.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74–79, 2016.

LIU, C.; NGO, H. H.; GUO, W.; TUNG, K. L. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 349–354, 2012.

LLORENS, J.; PERA-TITUS, M. Influence of surface heterogeneity on hydrogen adsorption on activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 350, p. 63–72, 2009.

LU, D.; CAO, Q.; LI, X.; CAO, X.; LUO, F.; SHAO, W. Hydrometallurgy Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. **Hydrometallurgy**, v. 95, p. 145–152, 2009.

LU, L.; CHEN, B. Enhanced bisphenol A removal from stormwater in biochar-amended biofilters: Combined with batch sorption and fixed-bed column studies. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1539–1549, 2018.

LU, Y.; SONG, S.; WANG, R.; LIU, Z.; MENG, J.; SWEETMAN, A. J.; JENKINS, A.; FERRIER, R. C.; LI, H.; LUO, W.; WANG, T. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China. **Environment International**, v. 77, p. 5–15, 2015.

LUGO-LUGO, V.; BARRERA-DÍAZ, C.; UREÑA-NÚÑEZ, F.; BILYEU, B.; LINARES-HERNÁNDEZ, I. Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 120–127, 2012.

MACAGNAN, F. T.; SANTOS, L. R. Dos; ROBERTO, B. S.; DE MOURA, F. A.; BIZZANI, M.; DA SILVA, L. P. Biological properties of apple pomace, orange bagasse and passion fruit peel as alternative sources of dietary fibre. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 6, n. 1, p. 1–6, 2015.

MACHADO, A. C.; MEDEIROS, S. H. W.; LEITZKE, T. da C. G. **Estudo da cinética da adsorção de íons Cu^{2+} presentes em efluente galvânico segregado**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Engenharia Química, Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2018.

MAIA, B. G. de O.; DE OLIVEIRA, A. P. N.; DE OLIVEIRA, T. M. N.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Characterization and production of banana crop and rice processing waste briquettes. **Environmental Progress & Sustainable**, v. 37, n. 4, p. 1266-1273, 2018.

MATOS, S. P. de. **Operações unitárias fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos**. São Paulo, Erica: 2015.

MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDIYEH, M.; AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 775–784, 2015.

MAULINA, S.; IRAINSYAH, S. Characteristics of activated carbon resulted from pyrolysis of the oil palm fronds powder. **IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng**, v. 308, 2018.

MELO, D. de Q.; LIMA, A. C. A. de; BARROS, A. L. de; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. do. Equilíbrio de adsorção. *In*: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. p. 23-50. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; BLANCO, C. S.; VILLARREAL, M. H. G.; CANTÚ, M. E. R. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 2, p. 245–251, 2009.

MISHRA, S.; BHARAGAVA, R. N.; MORE, N.; YADAV, A.; ZAINITH, S.; MANI, S.; CHOWDHARY, P. Heavy Metal Contamination: An Alarming Threat to Environment and Human Health. **Environmental Biotechnology: For Sustainable Future**, p. 103–125, 2019.

MOURA, M. C. P. A. **Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos**. 2001. 203 f. Tese (doutorado) – Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. **Desalination**, v. 219, p. 1–13, 2008.

NASCIMENTO, G. E. do; DUARTE, M. M. M. B.; CAMPOS, N. F.; ROCHA, O. R. S. da; SILVA, V. L. da. Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: a comparative study. **Environmental Technology**, v. 35, n. 11, p. 1436–1453, 2014.

NASSAR, N. N. **Iron Oxide Nanoadsorbents for Removal of Various Pollutants from Wastewater: An Overview**. Bethan Books, v. 38, p. 81-118, 2012.

NEGRO, V.; RUGGERI, B.; FINO, D.; TONINI, D. Life cycle assessment of orange peel waste management. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, p. 148–158, 2017.

NEPEL, T. C.M.; LENDERS, R.; VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. Metallic copper removal optimization from real wastewater using pulsed electrodeposition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, 2020.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; KALAKI, R. **O retrato da citricultura brasileira**. p. 138, 2010. Disponível em: <http://www.citrusbr.com.br/download/Retrato_Citricultura_Brasileira_Marcos_Fava.pdf>. Acesso em: março de 2018.

NICHOLSON, N.; PARSONAGE, N. G. **Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption**. London, Academic Press: 1982.

NOELINE, B. F.; MANOHAR, D. M.; ANIRUDHAN, T. S. Kinetic and equilibrium modelling of lead (II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 45, p. 131–140, 2005.

NYSTRÖM, F.; NORDQVIST, K.; HERRMANN, I.; HEDSTRÖM, A. Removal of metals and hydrocarbons from stormwater using coagulation and flocculation. **Water Research**, v. 182, 2020.

OBIKE, A. I.; IGWE, J. C.; EMERUWA, C. N.; UWAKWE, K. J. Equilibrium and kinetic studies of Cu (II), Cd (II), Pb (II) and Fe (II) adsorption from aqueous solution using cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 22, n. 2, p. 182, 2018.

OLIVEIRA, P. S. A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada**. Dissertação (mestrado) – Engenharia Química, Universidade do Porto, 2009.

OLIVEIRA, S. P. de. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim**

de Goiás – GO. Dissertação (mestrado) – Geociências, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, MT, 2012.

OLIVEIRA, B. M. R. G. de. **Filmes nanoestruturados desenvolvidos a partir de pseudocaulo de bananeira e casca de café.** Tese (doutorado) – Engenharia de Biomateriais, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2017.

PAIVA, R. F. da P. de S.; SOUZA, M. F. da P. De. Associação entre condições socioeconômicas, sanitárias e de atenção básica e a morbidade hospitalar por doenças de veiculação hídrica no Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 34, n. 1, p. 1–11, 2018.

PAL, P.; PAL, A. Surfactant-modified chitosan beads for cadmium ion adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1548–1555, 2017.

PANDIARAJAN, A.; KAMARAJ, R.; VASUDEVAN, S.; VASUDEVAN, S. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 329–341, 2018.

PANG, F. M.; TENG, S. P.; TENG, T. T.; OMAR, A. K. M. Heavy Metals Removal by Hydroxide Precipitation and Coagulation-Flocculation Methods from Aqueous Solutions. **Water Quality Research Journal**, v. 44, n. 2, p. 174-182, 2009.

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, p. 86–102, 2010.

PATEL, S. Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 11, p. 365–380, 2012.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Fruit peel waste as a novel low-cost bio adsorbent. **Rev. Chem. Eng.**, v. 31, n. 4, p. 361–381, 2015.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Fruit peel waste: characterization and its potential uses. **Current Science**, v. 113, n. 3, p. 444–454, 2017.

PEREIRA, J. E. S. **Biosorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*).** Dissertação (mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.

PIRES, A. I. V. F. **Adsorção de Atenolol em carvão ativado, nanofibras e nanotubos de carbono.** Tese (mestrado) – Engenharia Química, Universidad Complutense de Madrid – Facultad de Ciencias Químicas, Portugal, 2009.

POULOPOLULOS, S.; INGLEZAKIS, V. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis.** Elsevier Science: 2006.

QU, J.; SONG, T.; LIANG, J.; BAI, X.; LI, Y.; WEI, Y.; HUANG, S.; DONG, L. Adsorption of lead (II) from aqueous solution by modified *Auricularia* matrix waste: A fixed-bed column study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, p. 722–729, 2019.

RAGHAVAN, N. S.; RUTHVEN, D. M. Numerical Simulation of a Fixed-Bed Adsorption Column by the Method of Orthogonal Collocation. **AIChE Journal**, v. 29, n. 6, p. 922-925, 1983.

RAMIREZ, A.; GIRALDO, S.; GARCÍA-NUNEZ, J.; FLÓREZ, E.; ACELAS, N. Phosphate removal from water using a hybrid material in a fixed-bed column. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 131–137, 2018.

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**, v. 2, n. 1, p. 398–414, 2014.

RAO, K. S.; ANAND, S.; VENKATESWARLU, P. Modeling the kinetics of Cd(II) adsorption on *Syzygium cumini* L leaf powder in a fixed bed mini column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 174–181, 2011.

RAULINO, G. S. C. **Biossorção em sistema multielementar dos íons Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II) em solução aquosa usando a vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) modificada: otimização usando planejamento fatorial.** Tese (doutorado) – Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2016.

RAULINO, G. S. C.; LIMA, A. C. A. de.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; NASCIMENTO, R. F. do. Adsorção em leito fixo. *In*: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** p. 91-114. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico.** Monografia (especialização) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

RIBEIRO, A.; MEDEIROS, S. H. W.; LEITZKE, T. da C. G. **Efeito do uso da casca de laranja modificada na adsorção de cobre.** Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Engenharia Química, Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2017.

RIVAS, B.; TORRADO, A.; TORRE, P.; CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J. M. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 2380–2387, 2008.

ROMERO-CANO, L. A.; GARCÍA-ROSETO, H.; GONZALEZ-GUTIERREZ, L. V.; BALDENEGRO-PÉREZ, L. A.; CARRASCO-MARÍN, F. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 195–204, 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

SADEEK, S. A.; NEGM, N. A.; HEFNI, H. H. H.; ABDEL WAHAB, M. M. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 400–409, 2015.

SAHA, G. C.; HOQUE, M. I. U.; MIAH, M. A. M.; HOLZE, R.; CHOWDHURY, D. A.; KHANDAKER, S.; CHOWDHURY, S. Biosorptive removal of lead from aqueous solutions onto Taro (*Colocasia esculenta (L.) Schott*) as a low cost bioadsorbent: Characterization, equilibria, kinetics and biosorption-mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2151–2162, 2017.

SAHA, P.; CHOWDHURY. **Insight Into Adsorption Thermodynamics**. IntechOpen, 2011.

SAIKAEW, W.; KAEWSARN, P.; SAIKAEW, W. Pomelo peel: Agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions. **World Acad. Sci.: Eng. Technol**, v. 56, n. 8, p. 287–291, 2009.

SÁNCHEZ OROZCO, R.; BALDERAS HERNÁNDEZ, P.; ROA MORALES, G.; UREÑA NÚÑEZ, F.; OROZCO VILLAFUERTE, J.; LUGO LUGO, V.; FLORES RAMÍREZ, N.; BARRERA DÍAZ, C.E.; CAJERO VÁZQUEZ, P. Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 1873-1885, 2014.

SANTA CATARINA. **Código Estadual de Santa Catarina**. Lei n. 14.675, de 13 de abril de 2009. Disponível em: <http://leis.alesc.sc.gov.br/html/2009/14675_2009_lei.html>. Acesso em: agosto de 2018.

SANTOS, C. M. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água**. Dissertação (mestrado) – Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba, SP, 2015.

SANTOS, C. M.; DWECK, J.; VIOTTO, R. S.; ROSA, A. H.; DE MORAIS, L. C. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 469–479, 2015.

SANTOS, C. M.; MORAIS, L. C. De. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 488–492, 2015.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação (mestrado) – Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2008.

SHA, L.; XUEYI, G.; NINGCHUAN, F.; QINGHUA, T. Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 73, n. 1, p. 10–14, 2009.

SHAWAI, S. A. A.; MUKTAR, H. I.; BATAIYA, A. G.; ABDULLAHI, I. I.; SHAMSUDDIN, I. M.; YAHAYA, A. S.; SULEIMAN, M. A Review on Heavy Metals Contamination in Water and Soil: Effects, Sources and Phytoremediation Techniques. **International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 2, n. 2, p. 21–27, 2017.

SHEHZAD, K.; XIE, C.; HE, J.; CAI, X.; XU, W.; LIU, J. Facile synthesis of novel calcined magnetic orange peel composites for efficient removal of arsenite through simultaneous oxidation and adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 511, p. 155–164, 2018.

SIAL, T. A.; LAN, Z.; KHAN, M. N.; ZHAO, Y.; KUMBHAR, F.; LIU, J.; ZHANG, A.; HILL, R. L.; LAHORI, A. H.; MEMON, M. Evaluation of orange peel waste and its

biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties within a loess soil. **Waste Management**, v. 87, p. 125-134, 2019.

SIDDIQUI, S. H. The removal of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Methylene Blue (MB) from aqueous solution using *Luffa Actangula* Carbon: Kinetics, thermodynamic and isotherm and response methodology. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 141–149, 2018.

SILVA, J. C. G. da. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (mestrado) – Energias renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2017.

SILVA NETO, H. A.; GARCIA, H. L.; ARAUJO, R. O.; GARCIA, C. A. B. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, 2015.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. ed 7. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SIU, P. C. C.; KOONG, L. F.; SALEEM, J.; BARFORD, J.; MCKAY, G. Equilibrium and Kinetics of Copper Ions Removal from Wastewater by Ion Exchange. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2016.

SIYAL, A. A.; SHAMSUDDIN, M. R.; KHAN, M. I.; RABAT, N. E.; ZULFIQAR, M.; MAN, Z.; SIAME, J.; AZIZLI, K. A. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 327–339, 2018.

SOARES, R. A. R. **Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívias de tiocianato**. Dissertação (mestrado) – Engenharia Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

SOLEYMANZADEH, M.; ARSHADI, M.; SALVACION, J. W. L.; SALIMIVAHID, F. A new and effective nanobiocomposite for sequestration of Cd(II) ions: Nanoscale zerovalent iron supported on sineguelas seed waste. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 696–709, 2015.

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C. e; LOUREIRO, F. L. C.; BASTOS, D. C. Citricultura desenvolvida na agricultura de base familiar do município de Russas, Ceará. **Cultura Agrônômica**, v. 25, n. 3, p. 303–316, 2016.

SOUZA, J. V. T. D.; DINIZ, K. M.; MASSOCATTO, C. L.; TARLEY, C. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Removal of Pb(II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. **BioResources**, v. 7, p. 2300–2318, 2012.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1–2, p. 89–104, 2006.

STELLA MARY, G.; SUGUMARAN, P.; NIVEDITHA, S.; RAMALAKSHMI, B.; RAVICHANDRAN, P.; SESHADRI, S. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 43–53, 2016.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Wiley-Blackwell, 2004.

SUROVKA, D.; PERTILE, E. Sorption of Iron, Manganese, and Copper from Aqueous Solution Using Orange Peel: Optimization, Isothermic, Kinetic, and Thermodynamic Studies. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 2, p. 795–800, 2017.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2, 4, 6-trichlorophenol using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 709–717, 2008.

TASEIDIFAR, M.; ZIAEE, M.; PASHLEY, R. M.; MINHAM, B. W. Ion flotation removal of a range of contaminant ions from drinking water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**, v. 101, p. 133–164, 2012.

THAKUR, L. S.; PARMAR, M. Adsorption of Heavy Metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) from Synthetic Waste Water by Tea Waste Adsorbent. **International Journal of Chemical and Physical Sciences**, v. 2, n. 6, 2013.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, b. 10, p. 1664-1666, 1944.

TOLEDO, I. B.; FERRO-GARÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 2005.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. **Waste Management and Research**, v. 34, n. 2, p. 129–138, 2016.

TRIPATHI, A.; RANJAN, M. R. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 06, n. 06, 2015.

USDA. **Citrus: World Markets and Trade**. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>>. Acesso em: fevereiro de 2020.

USEPA. **Aquatic Life Criteria – Copper**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/aquatic-life-criteria-copper>>. Acesso em: novembro de 2018.

UTOMO, H. D.; SALIM, M. R. Adsorption of Heavy Metals from Water and Waste Water Using Low Cost Adsorbents from Agricultural By-Products. **Asian Journal of Water, Environment and Pollution**, vol. 6, n. 2, p. 73-80, 2008.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. de; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. de Q.; NASCIMENTO, R. F. do. Princípios básicos. *In*: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. p. 13-22. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 157–170, 2012.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, 2001.

WANG, F.; PAN, Y.; CAI, P.; GUO, T.; XIAO, H. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 482–490, 2017.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 2019.

WANG, Y.; ZHU, L.; JIANG, H.; HU, F.; SHEN, X. Application of longan shell as non-conventional low-cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 159, p. 254–261, 2016.

WHITE, R. L.; WHITE, C. M.; TURGUT, H.; MASSOUND, A. TIAN, Z. R. Comparative studies on copper adsorption by graphene oxide and functionalized graphene oxide nanoparticles. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 85, p. 18–28, 2018.

WU, H.; WANG, W.; HUANG, Y.; HAN, G.; YANG, S.; SU, S.; SANA, H.; PENG, W.; CAO, Y.; LIU, J. Comprehensive evaluation on a prospective precipitation-flotation process for metal-ions removal from wastewater simulants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 592–602, 2019.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YAO, Z. Y.; QI, J. H.; WANG, L. H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 137–143, 2010.

ZAGO, J. F. **Influência das Características Físico-Químicas de Carvões Ativados na Adsorção de Saxitoxinas**. Tese (doutorado) – Tecnologia ambiental e recursos hídricos, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2010.

ZANELLA, K.; GONÇALVES, J. L.; TARANTO, O. P. Charcoal Briquette Production Using Orange Bagasse and Corn Starch. **Chemical Engineering Transactions**, v. 49, p. 313–318, 2016.

ZAPATA, B.; BALMASEDA, J.; FREGOSO-ISRAEL, E.; TORRES-GARCIA, E. Thermo-kinetics study of orange peel in air. **J Therm Anal Calorim**, v. 98, p. 309-315, 2009.

ZHAN, W.; GAO, L.; FU, X.; SIYAL, S. H.; SUI, G.; YANG, X. Green Synthesis of Amino-Functionalized Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Aerogels for High Performance Heavy Metal Ions Removal. **Applied Surface Science**, v. 467–468, p. 1122-113, 2018.

ZHU, C. S.; WANG, L. P.; CHEN, W. Bin. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 739–746, 2009.

AUTORIZAÇÃO

Nome do(a) autor(a): Márcia Ferreira da Costa

RG: 5.470.345

Título da Dissertação: Adsorção de íons cobre por bagaço de laranja: aspectos termodinâmicos e cinéticos

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 26 de agosto de 2020.


Assinatura do(a) aluno(a)